



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAFAELA TEIXEIRA ALVES

Luminescência e transferência de energia em vidros dopados com íons terras raras Tr^{3+}
(Tm, Ho, Tb, Sm, Dy)

RAFAELA TEIXEIRA ALVES

Luminescência e transferência de energia em vidros dopados com íons terras raras Tr^{3+}
(Tm, Ho, Tb, Sm, Dy)

Tese de doutoramento apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Matéria Condensada do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Maceió – AL – 2021

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

A474l Alves, Rafaela Teixeira.

Luminescência e transferência de energia em vidros dopados com íons terras raras Tr^{3+} (Tm, Ho, Tb, Sm, Dy) / Rafaela Teixeira Alves. – 2021.

133 f. : il.

Orientador: Artur da Silva Gouveia Neto.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 122-129.

Anexos: f. 132-133.

1. Vidro. 2. Terras-raras. 3. Espectroscopia. 4. Óptica. I. Título.

CDU: 535:546.65



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
TESE DE DOUTORADO

***“Luminescência e Transferência de energia em vidros dopados
com íons terras raras Tr^{3+} (Tm, Ho, Tb, Sm, Dy)”***

por

Rafaela Teixeira Alves

A Banca Examinadora composta pelos professores Artur da Silva Gouveia Neto (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Anielle Christine Almeida Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Pedro Valentim dos Santos, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Ernande Barbosa da Costa, da Universidade Federal Rural de Pernambuco e Mohammad Reza Dousti, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, consideram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 13 de agosto de 2021.

Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Prof. Dr. Anielle Christine Almeida Silva

Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos

Prof. Dr. Ernande Barbosa da Costa

Prof. Dr. Mohammad Reza Dousti

Dedico esta tese à Antônia, Elma, Carol, Matheus e Elias.

AGRADECIMENTOS

Parafraseando Emicida, “Viver é partir, voltar e repartir”, eu começo agradecendo à minha família, base de tudo o que sou, fonte infinita de amor e energia. Agradeço à minha mãe Antônia, meus irmãos Elma, Carol e Matheus, por todo o apoio, incondicional, inquestionável e legítimo que a mim foi depositado. Obrigada por serem sempre compreensíveis e amorosos comigo, por me acolherem e me entenderem, mesmo quando nem eu me entendo. Agradeço ao meu cunhado, que chegou um dia desses e parece que sempre esteve com a gente, obrigada Junior! Estendo os meus mais sinceros agradecimentos aos meus avós, Maria e Manoel, pelo suporte desde sempre. Agradeço às minhas tias Neide e Anália, por todas as ligações e momentos de apoio. Agradeço aos meus tios e tias, primos e primas, meu afilhado e demais membros, por todo o amor e companheirismo. Ainda no âmbito ‘família’, agradeço à família Ferreira Lima Alves, a qual escolhi fazer parte, por todo amor. Agradeço aos meus sogros Nina e Elias, pelo amor e atenção. Obrigada, especialmente a Aruã e Viviane, que em Maceió nos salvaram dos dias de solidão, com muito amor e diversão. Agradeço também a Daado, Lourdinha e Dedé. Eu amo vocês! Obrigada!

Ao meu orientador, Professor Artur, obrigada por todos esses anos de dedicação, aprendizado, traquejo acadêmico, experiências e amizade. Com o senhor eu aprendi que o que dá pra resolver na hora, a gente resolve logo. O que não dá, a gente espera, pensa um pouco e encontra uma solução. Obrigada por representar, de fato, um pai acadêmico pra nós, mostrando como agir diante de uma injustiça (prezando pela ética), de um prazo apertado (sai da minha sala e vai trabalhar!) e de todos os momentos que cheguei chorando na sua sala e o senhor prontamente me ouviu. Te agradeço infinitamente por ter sempre mais um pouquinho de paciência comigo. Estendo os meus agradecimentos a Rita, que sempre foi extremamente amável comigo! Obrigada!

Pra continuar no contexto UFAL, meu muito obrigada a todos os professores que contribuíram para a finalização dessa etapa. Concluir o doutorado é mais do que fechar um ciclo, a gente carrega uma história, regada a alegrias e tristezas. Por isso agradeço aos professores nos quais me espelho, que representam mais do que a universidade, são pessoas onde a gente encontra sempre um ombro amigo, uma conversa na copa ou no corredor. Obrigada, em especial, as professoras Tereza, Socorro, Solange, Fernanda e Aniele, aos professores Noélio, Ítalo, Alexandre e Paulo Brandão. Estendo os meus

agradecimentos aos funcionários do Instituto de Física, Jane, Miguel, Maria e Vitor!
Obrigada!

“Quem divide o que tem é quem vive pra sempre”, como diz Emicida, “Quem tem um amigo tem tudo”. Por isso, agradeço aos tantos amigos que conquistei ao longo desses quase 5 anos. Em especial agradeço a Camyla, meu porto seguro desde o início da caminhada na UFAL. Apesar de estar sempre mais perdida do que eu, Camyla representa a calma, enquanto eu sou a tempestade. Camyla é festa até de manhã, eu sempre quero voltar cedo (ou nem ir!). Obrigada por tudo, amiga! Obrigada aos meus amigos da sala 9 (Jamerson, Giva, Waléria, Chico), especialmente ao Anderson (vulgo Jeguezinho). Obrigada por todos os cafezinhos fortes que fez e nos salvaram dos dias difíceis. Obrigada!

Quando a gente sai de casa e vai morar em outra cidade, sem família e sem conhecer ninguém, acaba conquistando outras famílias e escolhendo onde fazer morada. Agradeço a Dona Josy, Binho e toda sua família, por todo companheirismo durante esse período. Agradeço também aos demais amigos: Pedro Vitor, Antônio Ribeiro, Rosa Carolina e Ana Catarina. Obrigada!

Por fim, agradeço a Elias, meu marido querido, que de certa forma se encaixa em todos os contextos citados anteriormente. Elias é o meu marido, a minha família, meu amigo, uma das minhas referências acadêmicas e esteve comigo por todos esses anos, desfrutando dos bons momentos e desafiando o sistema. Obrigada por ser paciente e amoroso, por me tranquilizar nos dias difíceis e por ser sempre a razão, diante de todos os problemas. Amo você!

Agradeço ao apoio financeiro da CAPES e do CNPq.

Quem costuma vir de onde eu *sou*
Às vezes não tem motivos pra seguir
Então levanta e anda, vai, levanta e anda
Mas eu sei que vai, que o sonho te traz
Coisas que te faz prosseguir
Vai, levanta e anda, vai, levanta e anda
Vai, levanta e anda, vai, levanta e anda
Nós *conhece* a fome
Então serra os *punho* sorria
E jamais volte pra sua quebrada de mão e mente vazias
Somos *maior*, nos basta só sonhar, seguir

Emicida - Levanta e anda

RESUMO

Neste trabalho, apresento a investigação das propriedades luminescentes e o estudo do processo de transferência de energia entre íons terras-raras inseridos como dopantes nos compostos vítreos fluorogermanato ($80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ e $70\text{PbGeO}_3:15\text{PbF}_2:15\text{CdF}_2$) e telureto de zinco ($60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$) que foram dopados com Tm^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Dy^{3+} . O objetivo da investigação foi estudar as propriedades ópticas, a caracterização e a sintonização de cor desses materiais luminescentes a partir da dopagem dos vidros com os íons terras raras e do mecanismo de transferência de energia entre os íons. As amostras de vidro usadas nesse trabalho foram excitadas com lasers em 355, 375 e 1064 nm. Analisamos a matriz vítrea $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ dopada com $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, excitada via *upconversion*, com laser de comprimento de onda 1064 nm, investigando a transferência de energia e a sintonização de cor na região do magenta. Na amostra de $70\text{PbGeO}_3:15\text{PbF}_2:15\text{CdF}_2$, dopada com $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, sob excitação em 355 e 375 nm, investigamos a transferência de energia do Tb^{3+} para o Sm^{3+} e a sintonização de cor do verde para o vermelho. A matriz vítrea $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$, dopada com $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, foi excitada via *downconversion* e *upconversion*. Os dados experimentais mostraram que nos dois casos há transferência de energia do Tm^{3+} para o Dy^{3+} e três rotas de transferência de energia foram identificadas. O último estudo apresentado nesta tese, mostra a análise realizada no vidro $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$, dopado com $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, que gerou luz branca e revelou transferência de energia do Tm^{3+} para o Tb^{3+} , do Tm^{3+} para o Sm^{3+} e do Tb^{3+} para o Sm^{3+} . Os resultados obtidos com essa investigação sugerem que os materiais vítreos usados fornecem resposta considerável a dopagens com íons terras raras, permitindo geração de luz sintonizável e, com isso, é possível alcançar a região desejada do diagrama de cromaticidade, além de permitir variar a temperatura de cor. O processo de transferência de energia que ocorre entre os íons sugeridos e a sintonização de cor se mostraram bastante eficientes e favoráveis do ponto de vista da iluminação inteligente.

ABSTRACT

In this work, I present the investigation of luminescent properties and the study of the energy transfer process between rare-earth ions inserted as doping agents in the fluorogermanate (80PbGeO₃:10PbF₂:10CdF₂ and 70PbGeO₃:15PbF₂:15CdF₂) and zinc tellurite (60TeO₂. 40ZnO) vitreous compounds which were then doped with Tm³⁺, Ho³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ and Dy³⁺. The objective of the investigation was to study the optical properties, characterization and color tuning of these luminescent materials from the glass doping and the energy transfer mechanism between the ions. The glass samples used in this work were excited with lasers at 355, 375 and 1064 nm. We analyzed the 80PbGeO₃:10PbF₂:10CdF₂ glassy matrix doped with Tm³⁺/Ho³⁺, excited via *upconversion*, with a 1064 nm laser, investigating energy transfer and color tuning in the magenta region. In the 70PbGeO₃:15PbF₂:15CdF₂ sample, doped with Tb³⁺/Sm³⁺, under at 355 and 375 nm excitation, we investigated the energy transfer from Tb³⁺ to Sm³⁺ and the color tuning from green to red. The Tm³⁺/Dy³⁺ doped 60TeO₂. 40ZnO glassy matrix was excited via *downconversion* and *upconversion*. Experimental data showed that in both cases there is energy transfer from Tm³⁺ to Dy³⁺ and three energy transfer routes were identified. The last study presented in this thesis involves the analysis performed in Tm³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ doped 60TeO₂. 40ZnO glass, which generated white light and revealed energy transfer mechanisms from Tm³⁺ to Tb³⁺, from Tm³⁺ to Sm³⁺ and from Tb³⁺ to Sm³⁺. The results obtained with this investigation suggest that the vitreous materials used provide a considerable response to doping with rare earth ions, allowing the generation of tunable light and, therefore, it is possible to reach the chromaticity diagram desired region, in addition to allowing to vary the color temperature. The energy transfer processes that occur between the suggested ions and the color tuning proved to be quite efficient and favorable from the point of view of intelligent lighting.

Lista de figuras

Figura 1: Sistema padrão RGB [23]	22
Figura 2: Digrama de cromaticidade com temperatura de cor no sistema CIE-1931 [23].	23
Figura 3: Representação bidimensional de um (a) cristal e de um (b) vidro [52].	26
Figura 4: Comportamento de um líquido em função da variação do volume específico pela temperatura [53].	27
Figura 5: Análise térmica exploratória do PbGeO_3 [53].	31
Figura 6: Espectros de absorção da matriz 60TeO_2 . 40ZnO	33
Figura 7: Espectro Raman da matriz 60TeO_2 . 40ZnO	34
Figura 8: Principais aplicações dos terras raras, com seus respectivos percentuais de utilização [64].	36
Figura 9: Tabela periódica dos elementos químicos [65].	36
Figura 10: Diagram de níveis de energia dos íons terras raras [60].	39
Figura 11: Diagrama de níveis de energia dos íons terras raras usados nesta tese [autora].	42
Figura 12: Representação esquemática da estrutura de material luminescente dopado com íon ativador (A) inserido na matriz hospedeira (H), adaptado de [76].	48
Figura 13: Representação esquemática da estrutura de material dopado com um íon sensibilizador (S) que transfere energia para o íon ativador (A), adaptado de [76].	49
Figura 14: Diagrama de nível de energia do Yb^{3+}	49
Figura 15: Fotoluminescência Stokes [81].	50
Figura 16: Fotoluminescência anti Stokes [81].	51
Figura 17: Esquema experimental da coleta de dados (a) na foto e (b) em diagrama de bloco.	67
Figura 18: (a) Espectro de emissão dos Stokes gerados na fibra ao incidirmos 1064 nm e (b) os espectros variando a potência de incidência.	69
Figura 19: Espectro absorção da matriz fluorogermanato dopada com Tm^{3+} e em destaque o espectro de absorção da banda em torno de 1200 nm.	69
Figura 20: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} e os Stokes gerados pela fibra.	70
Figura 21: Espectro de emissão das amostras dopadas ((a) 0.1Ho^{3+} e (b) 0.1Tm^{3+}) e codopadas ((c) $0.1\text{Tm}^{3+}/0.4\text{Ho}^{3+}$), sob excitação com comprimento de onda de 1200 nm.	73

Figura 22: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} e do Ho^{3+} com as respectivas rotas de transferência de energia.	74
Figura 23: Espectro de emissão visível para amostras dopadas ($0.1Tm^{3+}$ e $0.1Ho^{3+}$) e codopadas ($0.1Tm^{3+}/0.4Ho^{3+}$).	75
Figura 24: Espectro de luminescência normalizado em 800 nm, variando a concentração de Ho^{3+}	76
Figura 25: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 650 nm do Tm^{3+}	77
Figura 26: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 800 nm do Tm^{3+}	77
Figura 27: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida dos níveis 1G_4 (650 nm) e 3H_4 (800 nm) do Tm^{3+}	78
Figura 28: Gráfico logarítmico da intensidade de emissão no visível e infravermelho como função da potência de excitação.	79
Figura 29: Diagrama de cromaticidade das amostras de vidro fluorogermanado dopadas e codopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} , sob excitação 1200 nm.	81
Figura 30: Espectro de absorção das amostras monodopadas de Sm^{3+} e Tb^{3+} e uma amostra codopada.	83
Figura 31: Superposição das bandas de absorção (linha vermelha) do Sm^{3+} e de emissão (linha preta) do Tb^{3+}	84
Figura 32: Espectro de excitação das amostras de Sm^{3+} ($\lambda_{em} = 600$ nm) e Tb^{3+} ($\lambda_{em} = 545$ nm).	85
Figura 33: Espectros de excitação (azul) e emissão (vermelho) do Sm^{3+}	86
Figura 34: Espectros de excitação (azul) e emissão (verde) do Tb^{3+}	87
Figura 35: Espectro de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} fixo variando a concentração de Sm^{3+} , excitados em 355 nm.	87
Figura 36: Espectro de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} fixo variando a concentração de Sm^{3+} , excitados em 375 nm.	88
Figura 37: Espectro de emissão das amostras dopadas com Sm^{3+} fixo variando a concentração de Tb^{3+} , excitados em 355 nm.	89
Figura 38: Espectro de emissão das amostras dopadas com Sm^{3+} fixo variando a concentração de Tb^{3+} , excitados em 375 nm.	89
Figura 39: Diagrama de níveis de energia do Tb^{3+} e Sm^{3+}	90

Figura 40: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 545 nm do Tb^{3+}	91
Figura 41: Curvas de decaimento mono-log da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 545 nm do Tb^{3+}	92
Figura 42: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 600 nm do Sm^{3+}	93
Figura 43: Diagrama de cromaticidade CIE das amostras dopadas e codopadas com Tb^{3+} e Sm^{3+} , excitadas em 355 e 375 nm.....	94
Figura 44: Espectro de absorção das amostras monodopadas Tm^{3+} e Dy^{3+} e codopada com Tm^{3+}/Dy^{3+}	96
Figura 45: Espectros de excitação e emissão da amostra de telureto de zinco dopada com Tm^{3+}	97
Figura 46: Espectros de excitação e de emissão da amostra de telureto de zinco dopada com Dy^{3+}	98
Figura 47: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} e Dy^{3+} com sistemas de excitação propostos.....	99
Figura 48: Espectro de luminescência das amostras de telureto de zinco dopada com Tm^{3+} e Dy^{3+} na região espectral do visível excitado em 1200 nm.	100
Figura 49: Espectro de luminescência das amostras de telureto de zinco dopada com Tm^{3+} e Dy^{3+} na região espectral do infravermelho próximo excitado em 1200 nm.....	100
Figura 50: Intensidade de emissão do Tm^{3+} em função da concentração de Dy^{3+}	101
Figura 51: Intensidade de emissão do Tm^{3+} em função da concentração de Dy^{3+} para a região espectral do infravermelho.	102
Figura 52: Espectro de luminescência das amostras de telureto de zinco dopadas com Tm^{3+} e Dy^{3+} sob excitação em 355 nm.....	103
Figura 53: Variação da intensidade de emissão das amostras de telureto de zinco dopadas com Tm^{3+} e Dy^{3+} vs concentração do Dy^{3+}	104
Figura 54: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} e Dy^{3+}	105
Figura 55: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 800 nm do Tm^{3+}	106
Figura 56: Diagrama de níveis de energia com parâmetros usados no modelo teórico das equações de taxa.	107
Figura 57: Intensidade das emissões na região do infravermelho vs concentração de Dy^{3+} , onde a linha contínua indica a curva teórica obtida pela eq (10).....	109

Figura 58: Espectro de emissão das amostras de vidro telureto de zinco monodopadas com Tm^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} excitadas em 355 nm.	111
Figura 59: Espectro de emissão das amostras de vidro telureto de zinco tridopadas com $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$	112
Figura 60: Coordenada de cromaticidade, espectro de emissão e coordenadas de cor das amostras sob investigação.	113
Figura 61: Espectro de emissão das amostras de vidro telureto de zinco tridopadas com 0.2 $Tm^{3+}/0.3 Tb^{3+}$ fixo variando a concentração de Sm^{3+} excitadas em 355 nm.	114
Figura 62: Diagrama de níveis de energia dos íons Tm^{3+} , Sm^{3+} e Tb^{3+} excitadas em 355 nm.	115
Figura 63: Espectro de emissão das amostras de vidro telureto de zinco tridopadas com (a) 1.0 $Tm^{3+}/0.25 Sm^{3+}$ fixo variando a concentração de Tb^{3+} e (b) 0.3 $Tb^{3+}/0.25 Sm^{3+}$ fixo variando a concentração de Tm^{3+} excitadas em 355 nm.	117
Figura 64: Curva de decaimento da intensidade de tempo de vida das amostras vidro telureto de zinco tridopadas com (a) 1.0 $Tm^{3+}/0.25 Sm^{3+}$ fixo variando a concentração de Tb^{3+} e (b) 0.3 $Tb^{3+}/0.25 Sm^{3+}$ fixo variando a concentração de Tm^{3+} excitadas em 355 nm. As bandas de emissão são 450 e 545 nm para Tm^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente.	118

Lista de tabela

Tabela 1: Comparação entre os materiais vítreos usados, contendo substâncias, proporções molares, energia de fônon, dentre outras informações.	34
Tabela 2: Elementos terras raras, configurações eletrônicas e raio iônicos.	38
Tabela 3: Coordenada de cor das amostras de Tm^{3+} e Ho^{3+}	81
Tabela 4: Coordenadas de cor das amostras dopadas em 355 e 375 nm.	94

Lista de abreviaturas e siglas

CAF: do inglês *upconversion*. Tradução: Conversão Ascendente de Frequência.

CDF: do inglês *downconversion*. Tradução: Conversão Descendente de Frequência.

CIE: do francês *Commission Internationale de l'éclairage*. Tradução: Comissão Internacional de Iluminação

IUPAC: do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Tradução: União internacional de química pura e aplicada.

LED: do inglês *Light Emitting Diode*. Tradução: Diodo Emissor de Luz.

NIR: do inglês *Near Infrared*. Tradução: Região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético.

RGB: do inglês *red, green, blue*. Tradução: Vermelho, verde, azul.

SRS: do inglês *Stimulated Raman Scattering*. Tradução: espalhamento Raman estimulado.

SSL: do inglês *Solid State Lighting*. Tradução: Iluminação de estado sólido.

TE: Mecanismo de transferência de energia entre os íons terras raras.

T_f: Temperatura de fusão

T_g: Temperatura de transição vítrea

T_p: Temperatura máxima de cristalização

TR: Íon terra rara.

T_x: Temperatura de mínima de cristalização

UV: região ultravioleta do espectro eletromagnético.

VIS: Região visível do espectro eletromagnético.

W-LED: do inglês *White Light Emitting Diode*. Tradução: Diodo Emissor de Luz Branca.

Sumário

Lista de figuras	11
Lista de tabela.....	15
Lista de abreviaturas e siglas	16
Sumário.....	17
1. Introdução geral.....	19
1.1 Materiais vítreos dopados com metais de transição.....	21
1.2 Objetivos	21
1.3 Estado da arte.....	21
1.4 Estrutura da tese.....	24
2. Fundamentação teórica.....	25
2.1 Vidros.....	25
2.1.1 Vidro fluorogermanato	29
2.1.2 Vidro telureto de zinco	31
2.2 Íons terras raras	35
2.3 Teoria de Judd - Ofelt	42
3. Luminescência e transferência de energia.....	46
3.1 Fotoluminescência	47
3.2 Conversão Ascendente de Frequência	51
3.2.1 Processos ressonantes	52
3.2.2 Processos não ressonantes	55
3.3 Conversão Descendente de Frequência	57
3.4 Transferência de energia	58
3.4.1 Transferência de energia ressonante.....	58
3.4.2 Transferência de energia não ressonante	60
3.4.3 Transferência de energia não radiativa assistida por fônons	60
4. Materiais e Métodos	64
4.1 Sínteses das amostras vítreas	64
4.2 Medida de absorção	66
4.3 Medida de excitação	66
4.4 Fonte laser 355 nm.....	66
4.5 Fonte laser 375 nm.....	67
4.6 Fonte laser 1064 nm.....	67
4.6.1 Mecanismo de excitação por CAF.....	68
4.7 Medidas de tempo de vida	70

4.8	Coordenada de Cor/Diagrama de cromaticidade	71
5.	Resultados e discussões.....	72
5.1	Luminescência mediada por transferência de energia entre Tm^{3+} e Ho^{3+} em vidros fluorogermanato.....	72
5.1.1	Luminescência e transferência de energia	73
5.1.2	Medida de tempo de vida.....	76
5.1.3	Lei de potência.....	78
5.1.4	Diagrama de cromaticidade para Tm^{3+} e Ho^{3+}	80
5.1.5	Conclusões.....	82
5.2	Geração de luz sintonizável via transferência de energia entre Tb^{3+} e Sm^{3+} em vidros fluorogermanato.....	82
5.2.1	Luminescência e Transferência de energia.....	82
5.2.2	Medida de tempo de vida.....	91
5.2.3	Diagrama de cromaticidade para Tb^{3+} e Sm^{3+}	93
5.2.4	Conclusões.....	95
5.3	Luminescência e transferência de energia entre Tm^{3+} e Dy^{3+} em vidros telureto de zinco.....	95
5.3.1	Luminescência e transferência de energia.....	96
5.3.2	Medida de tempo de vida.....	105
5.3.3	Modelo teórico das equações de taxa	106
5.3.4	Conclusões.....	109
5.4	Geração de luz branca e transferência de energia em vidros $60TeO_2 \cdot 40ZnO$ dopados com $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$	110
5.4.1	Luminescência e geração de luz branca	110
5.4.2	Transferência de energia entre $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$	114
5.4.3	Conclusões.....	119
	Conclusões Gerais	120
	Referências	122
	Anexos	130
	Artigos publicados durante o Doutorado.....	130
	Artigos Submetidos	131

1. Introdução geral

As radiações eletromagnéticas vêm sendo estudadas através de diferentes técnicas espectroscópicas e, com isso, grande interesse também é atrelado ao estudo das estruturas atômica e molecular. Devido à interação da radiação com a matéria, o campo eletromagnético sofre alterações que podem ser medidas com equipamentos específicos e a radiação pode ser absorvida, refletida ou espalhada.

Segundo Hecht [1], o estudo sobre a luz tem origem desde a antiguidade remota e os trabalhos desenvolvidos no final do século XIX por J. C. Maxwell tornou as teorias existentes sobre a natureza eletromagnética da luz irrefutáveis. Em 1867, Maxwell publicou um trabalho a respeito do campo eletromagnético, onde o espectro de frequências conhecido estendia-se apenas do infravermelho, passando pelo visível e chegando ao ultravioleta. Mais tarde, com a contribuição de vários pesquisadores como Hertz, Rontgen, dentre outros, foi possível gerar e detectar ondas com diferentes comprimentos de ondas e frequências. Portanto, descobriu-se que o espectro eletromagnético abrigava uma gama ainda maior de comprimentos de ondas e frequências do que os já conhecidos [1].

A luz branca contém todas as frequências da região visível do espectro eletromagnético, frequências que correspondem a uma faixa entre 3.84×10^{14} Hz e 7.69×10^{14} Hz (em comprimento de onda equivalem a 781 e 390 nm, respectivamente). As cores, um dos principais objetos de estudo do nosso trabalho, são consequência da dispersão da luz branca e constituem respostas subjetivas, fisiológicas e psicológicas do sistema de detecção humano [1]. A cor não é uma propriedade da luz, mas sim uma manifestação da natureza eletroquímica do sistema sensorial – olho, nervos, cérebro. Ela é a percepção visual provocada por feixes de fótons sobre células sensíveis à intensidade e a determinadas frequências do espectro eletromagnético, que transmitem informações pré processadas ao nervo óptico e impressões para o sistema nervoso.

No início do século XIX, a partir de um experimento, Thomas Young mostrou que as cores visíveis podem ser produzidas sobrepondo três feixes de luz com comprimentos de onda diferentes. Essas três cores foram chamadas de cores primárias e a superposição delas produz a luz branca. Esse conjunto, responsável pela formação da cor branca, é composto pelas cores vermelha, verde e azul, tornando se, posteriormente, o sistema RGB (do inglês *red, green, blue*) [1]. Atualmente, o sistema RGB é uma

abordagem muito utilizada para geração de luz branca, onde um LED (*Light Emitting Diode*) UV (ultravioleta) é revestido com fósforos que emitem na região de comprimento de onda do vermelho, verde e azul. Fazendo passar luz branca através de várias combinações de filtros magenta, ciano e amarelo, todas as cores podem ser produzidas e estas formam as cores primárias subtrativas. Quando essas cores se misturam, não se obtém luz nem qualquer cor, o resultado é o preto. Isso ocorre porque cada filtro elimina uma região do espectro e, em conjunto, o absorvem inteiramente.

Desde os primeiros estudos sobre o fogo, passando pela geração de lamparinas, lâmpadas incandescentes e fluorescente até chegar aos atuais LEDs, a importância da produção de luz artificial se dá pela necessidade do aproveitamento do dia. Atualmente, a tecnologia de iluminação baseada em LEDs e a produção de luz branca por LEDs tem atraído a atenção da comunidade científica, visto que, a nova tecnologia de iluminação por fontes de estado sólido, também conhecida como iluminação inteligente (chamada *smart light*), é capaz de gerar luz com baixa temperatura de cor e, assim, criar ambientes com variação na tonalidade da cor. Esse controle na iluminação é capaz de proporcionar conforto e estabilidade ao corpo humano, uma vez que somos controlados pelo ciclo circadiano, responsável pelo nosso ciclo biológico [2]. A principal função desse sistema é ajustar o relógio biológico, dado que, inconscientemente, o corpo humano conhece a iluminação de determinado ambiente considerando a luz natural do Sol. A temperatura de cor do Sol pode variar de 10000 K, em dias ensolarados, a 6000 K em dias nublados. Contudo, esse valor pode chegar a 2000 K ao final do dia.

Dito isso, a produção de luz artificial baseada em LEDs torna-se necessária, uma vez que, uma nova tecnologia de iluminação é capaz de atender às necessidades humanas. Dessa forma, estudos com íons terras raras têm recebido bastante atenção na produção de LEDs, lasers de estado sólido e amplificadores ópticos, por exemplo, pois esses elementos apresentam transições eletrônicas permitidas na região do visível e do infravermelho próximo. Neste sentido, estudamos os vidros dopados com íons terras raras, elementos que tem um importante papel na tecnologia de iluminação, pois apresentam propriedades particulares e muitas vantagens, as quais discutiremos a seguir. Os íons terras raras são emissores de luz muito eficientes, particularmente na região espectral do visível, quando excitados via “*downconversion*” usando fonte de luz azul ou UV [3-6], ou quando excitados via “*upconversion*”, explorando a excitação na região do infravermelho próximo [7-13].

1.1 Materiais vítreos dopados com metais de transição

Materiais vítreos dopados com metais de transição ou metais de transição interna, como os íons terras raras, são objetos de estudo e enormes esforços científicos. Esse tipo de materiais desperta muito interesse, pois são amplamente usados para aplicação em tecnologia de iluminação de estado sólido. Os dispositivos tecnológicos resultado desses materiais apresentam custo benefício significativamente eficiente para aplicação em diversas áreas, desde a óptica com a iluminação de ambiente [2], cultivo de plantas [14], aplicações em lasers, amplificadores ópticos, guias de onda, LEDs brancos e displays, passando por áreas como física médica, com a terapia fotodinâmica [15], áreas biológicas [16], comunicação óptica e telecomunicação, dentre muitas outras [17-18].

Uma matriz vítrea quando dopada com íon terra rara, apresenta propriedades físicas, químicas, térmicas e ópticas muito importantes. Porém, essas propriedades podem ser afetadas, dependendo da estrutura química que compõe esse material. Com isso, diferentes vidros e íons são amplamente estudados, com o objetivo de identificar a matriz que apresente melhor estabilidade química, térmica e óptica.

1.2 Objetivos

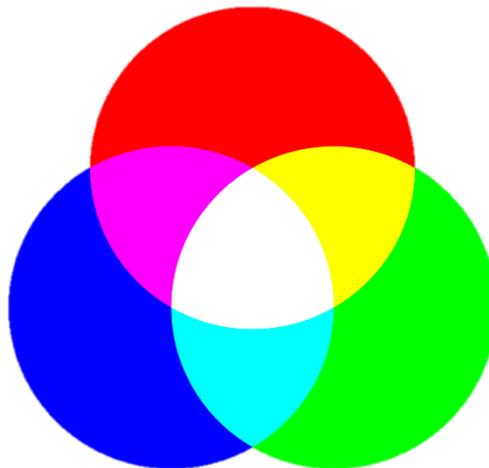
Neste sentido, propomos uma pesquisa experimental em que estudamos as propriedades ópticas de materiais vítreos dopados com íons terras raras, como vidros fluorogermanatos e telureto de zinco com composições variadas, dopados com os íons terras raras trivalentes túlio, hólmio, disprósio, samário e térbio, Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. Essas propriedades ópticas foram analisadas em espectros de absorção, excitação, luminescência e medidas de tempo de vida. Um dos processos de caracterização realizado foi o espectro Raman em amostras de telureto de zinco, além do mecanismo de transferência de energia. O mecanismo de transferência de energia é uma importante técnica que auxilia na sintonização de cor e geração de luz.

1.3 Estado da arte

As aplicações tecnológicas para materiais dopados com íons terras raras variam entre a produção de lasers de estado sólido, amplificadores ópticos, guias de onda a diodos emissores de luz branca, displays de emissão de campo, dentre muitos outros dispositivos [6-20] e nas mais diversas áreas, como já citado. Frequentemente são lançados novos materiais e novas matrizes hospedeiras que suportam cada vez mais íons

e incorporam esses íons aos seus compostos melhorando o sistema. Com isso, acabam favorecendo a tecnologia de iluminação por fontes de estado sólido baseada em LEDs, por exemplo, que tem recebido muita atenção devido a seu baixo consumo energético e sua forma de produção mais sustentável, do ponto de vista ambiental. Essa tecnologia é mais sustentável por ter baixa emissão de calor, necessita de menor quantidade de energia para o funcionamento dos dispositivos e as várias cores que pode assumir dentro do sistema RGB. A partir desse sistema é possível gerar luz multicolorida para aplicação em dispositivos eletrônicos. A saber, o consumo energético das lâmpadas de LEDs é 80% menor que as lâmpadas incandescentes e 30% menor que as lâmpadas fluorescentes, isto porque produzem pouca radiação na região espectral do infravermelho e quase não há emissão na região espectral do UV. Dessa forma, o material não esquenta e, conseqüentemente, não emite calor [19]. Matrizes hospedeiras combinadas com íons terras raras é uma proposta que se apresenta bastante eficiente na geração do sistema RGB, já que as três cores fundamentais (vermelho, verde e azul) estão presentes nele [21,22] e pode ser visto na Figura 1.

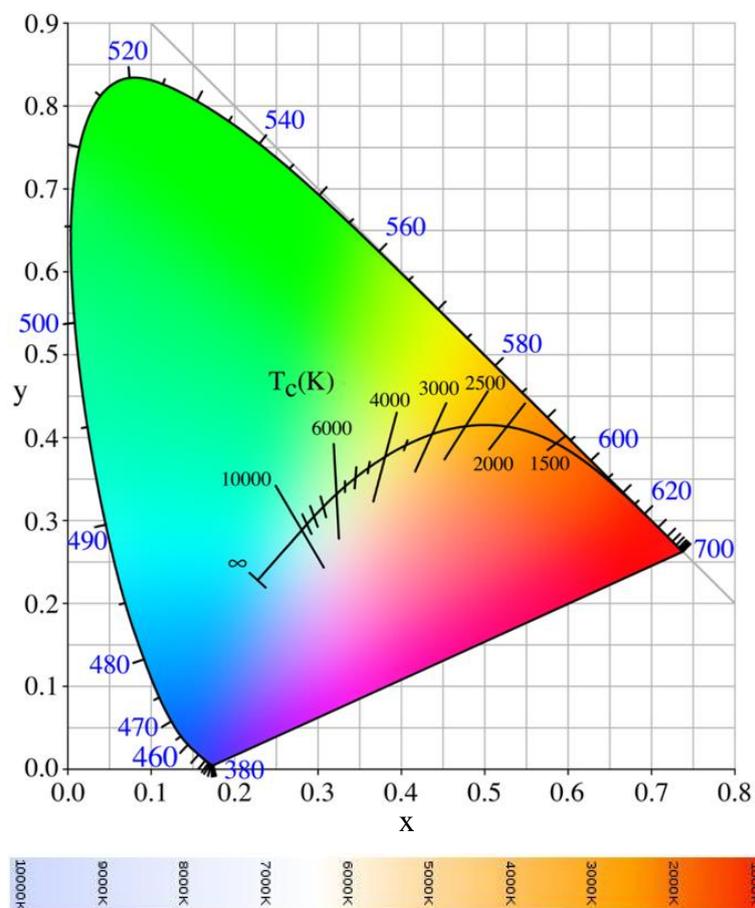
Figura 1: Sistema padrão RGB [23]



Assim, a geração de luz por LEDs ocorre, basicamente, de duas maneiras: a formação do sistema RGB e os fósforos dopados com íons terras raras excitados na região espectral do UV/azul. Na formação do sistema RGB, a geração de luz é feita através da combinação dos três comprimentos de onda primários, combinando a intensidade de emissão na adição destas cores. O segundo método é obtido quando um LED UV/azul excita um fósforo dopado com íon terra rara, gerando luz na região do visível [20].

A luminescência multicolorida é gerada explorando as cores primárias que são formadas pela combinação de íons que emitem no vermelho (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}), verde (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+}) e azul (Tm^{3+}), por exemplo, e são incorporados em materiais vítreos ou cristalinos [24-32]. Dando ênfase à geração das cores primárias, uma combinação de cores gerada pelos íons terras raras tem a capacidade de serem modulados no tempo, no espaço que se deseja utilizar, na intensidade, tonalidade de cor, temperatura de cor, dentre outras vantagens, produzindo então a chamada luz inteligente. A Figura 2 mostra o diagrama de cromaticidade, que foi definido em 1931, pela Comissão Internacional de Iluminação (do francês *Commission Internationale de l'Éclairage*), onde foi criado um padrão que descreve a cor. Esse padrão considera a radiação de um corpo negro ideal, a luz do sol e a luz média do dia.

Figura 2: Diagrama de cromaticidade com temperatura de cor no sistema CIE-1931 [23].



Nos últimos anos aumentou a busca pelos fósforos emissores de luz quente (altas temperaturas) usando combinações de íons terras raras [33-40] incorporados a vidros [41,46], cristais, nanocristais [47] e outras matrizes [48-50], para geração de luz

policromática sintonizável mediada por transferência de energia envolvendo esses íons [45-49], que é o objetivo principal desta tese.

1.4 Estrutura da tese

Esta tese está dividida em cinco capítulos: a introdução, que apresenta os objetivos gerais do trabalho; fundamentação teórica, que envolve os conceitos físicos fundamentais, abordando os vidros com suas propriedades específicas e os íons terras raras, discutindo um pouco da história, níveis de energia, propriedades químicas e eletrônicas, além da fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento do trabalho; o terceiro capítulo trata do conceito de luminescência e de transferência de energia, abordando os processos de maneira detalhada; materiais e métodos, onde são apresentadas as fontes de excitação e os diversos tipos de medidas realizadas ao longo do trabalho e, por fim, os resultados obtidos, separados em quatro seções, tais como luminescência mediada por transferência de energia entre Tm^{3+} e Ho^{3+} em vidros fluorogermanato; geração de luz sintonizável via transferência de energia entre Tb^{3+} e Sm^{3+} em vidros fluorogermanato; luminescência e transferência de energia entre Tm^{3+} e Dy^{3+} em vidros telureto de zinco; geração de luz sintonizável via transferência de energia entre Tb^{3+} e Sm^{3+} em vidros fluorogermanato e, por último, geração de luz branca e transferência de energia em vidros telureto de zinco dopados com Tm^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} . Por fim, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e em anexo estão todos os trabalhos publicados e apresentados ao longo do programa de doutorado.

2. Fundamentação teórica

Os vidros são materiais que têm aplicações em diversas áreas e sua importância ao longo da história está associada ao próprio desenvolvimento da humanidade. Os vidros naturais, como são chamados, podem ser formados quando alguns tipos de rochas são fundidos a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente, como ocorrem em erupções vulcânicas. Esses materiais permitiram que os homens da idade da pedra pudessem confeccionar ferramentas de corte para uso doméstico e para defesa pessoal. Atualmente, diversas atribuições foram dadas aos vidros e, como citaremos ao longo desta tese, os vidros fotônicos dopados com íons terras raras apresentam propriedades ópticas interessantes e que podem ser controladas através de tratamento térmico adequado.

Neste capítulo daremos uma visão geral sobre os vidros e discutiremos mais detalhadamente os vidros fluorogermanato e telureto de zinco, que são as matrizes hospedeiras utilizadas nesta tese, como também apresentaremos os íons terras raras destacando os íons Tm^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Dy^{3+} , que são os dopantes. Quando esses dopantes são inseridos nas matrizes hospedeiras, formam o principal elemento do trabalho. Ademais, discutimos a teoria de Judd-Ofelt, que embasa as regras de transições eletrônicas.

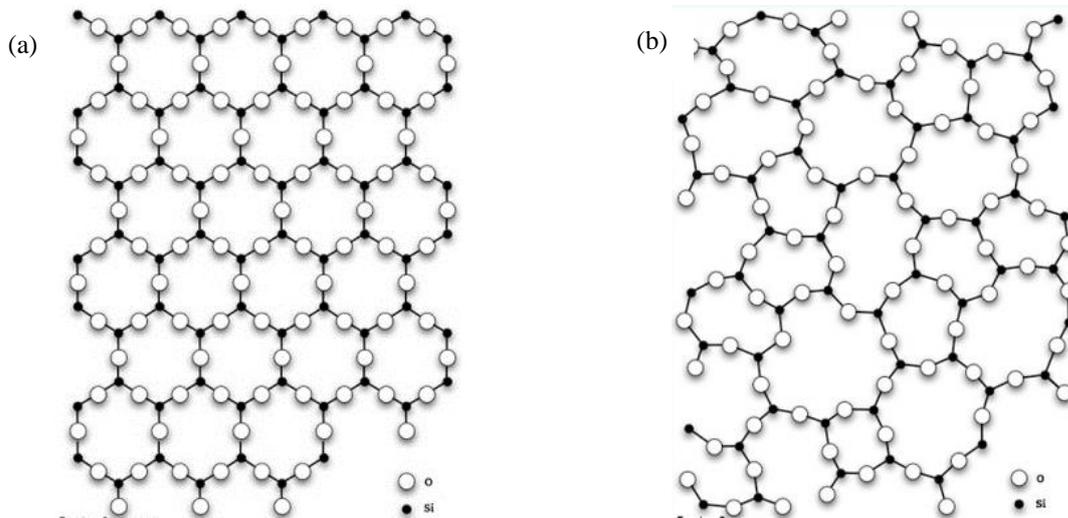
2.1 Vidros

Vidros são materiais não cristalinos, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que apresentam o fenômeno da transição vítrea [51] e podem ser preparados a partir de compostos inorgânicos, orgânicos ou metálicos, independentemente da metodologia utilizada para sua preparação. Esses materiais tem estrutura desordenada e amorfa, como pode ser visto na **Figura 3** (a) e (b), a qual apresenta a representação bidimensional de um (a) material cristalino e de um (b) material vítreo, que tem como principal característica a falta de ordenação espacial das partículas que o constituem. No entanto, apesar de apresentarem um arranjo desordenado, os átomos no vidro têm posição fixa.

Na Figura 3a o cristal tem estrutura completamente organizada e simétrica, enquanto na Figura 3b, a estrutura do vidro é desordenada. Os vidros, de uma maneira geral, são obtidos através do método de fusão e/ou resfriamento, na qual a fusão de uma

mistura da composição química com estequiometria adequada é levada a altas temperaturas, seguida de um rápido resfriamento [51].

Figura 3: Representação bidimensional de um (a) cristal e de um (b) vidro [52].



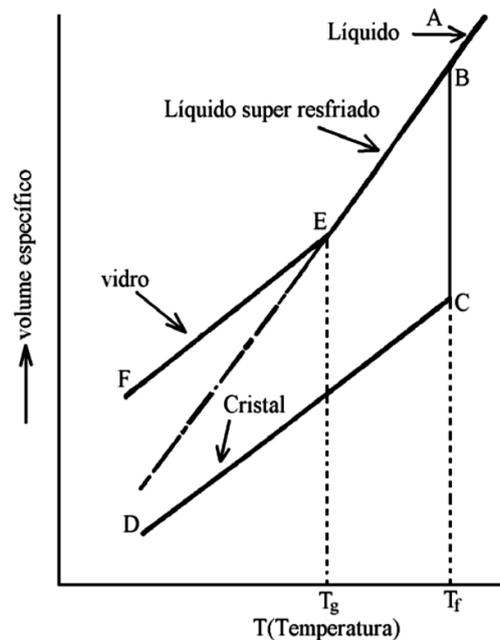
A longo alcance, na ausência de ordem, a estrutura do vidro, em uma escala de algumas centenas de átomos, é tão homogênea quanto a de um cristal, ou seja, o arranjo atômico do vidro perde regularidade a longo alcance. A distribuição dos átomos que caracteriza a desordem da estrutura vítrea pode ser observada pela análise da difração de raio-X, onde as reflexões não obedecem à lei de Bragg¹, o que é contrário à estrutura cristalina. A composição química fundida preserva a estrutura, energia e volume de um líquido. Contudo, durante o resfriamento, o arranjo estrutural do material submetido ao processo de fusão pode seguir dois diferentes caminhos de acordo com a taxa de resfriamento utilizada e da viscosidade do material, já que as unidades formadoras podem se organizar de um modo ordenado ou desordenado, como vimos na Figura 3. Portanto, o vidro apresenta características próprias durante o processo de fabricação, isto porque na etapa em que são fundidos e resfriados rapidamente, o vidro sofre com um fenômeno chamado de transição vítrea (T_g). A transição vítrea é um fenômeno em que há ausência da estabilidade interna do material não cristalino.

Na **Figura 4** é possível observar com detalhes o fenômeno da transição vítrea, onde a variação do volume específico se dá em função da temperatura de uma

¹ A Lei de Bragg diz respeito ao espalhamento de ondas que incidem em um cristal, relacionando os vetores de onda dos feixes incidentes e espalhados em uma rede cristalina.

substância. Este fenômeno pode ser entendido observando o comportamento de um líquido em alta temperatura quando está sendo resfriado. Portanto, a transição vítrea é um fenômeno que caracteriza a mudança do estado líquido super-resfriado para o estado sólido [53]. Nesta etapa, se o processo não for rápido o suficiente, o material adquire uma estrutura sólida cristalina, ou seja, o processo tem que ocorrer de maneira que a depender da taxa de resfriamento do líquido, pode não haver tempo hábil para ocorrer uma reorganização da estrutura atômica e haver formação vítrea.

Figura 4: Comportamento de um líquido em função da variação do volume específico pela temperatura [53].



Quando analisamos o volume específico em função da temperatura para o resfriamento de um determinado líquido a uma alta temperatura, podemos observar o comportamento deste líquido e este comportamento é descrito através dos pontos vistos na **Figura 4**. O ponto A do diagrama representa um material no estado líquido, a uma temperatura elevada. Quando este material é resfriado, o seu volume diminui gradativamente e se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, haverá diminuição descontínua do volume, que é representado pelo segmento BC e, conseqüentemente, ocorrerá a cristalização deste material a partir da temperatura de fusão (T_f), ou seja, quando a taxa de resfriamento é consideravelmente lenta, há uma diminuição descontínua do volume. Porém, se a taxa de resfriamento for mais rápida não haverá tempo suficiente para que ocorra a formação dos núcleos e não haverá a cristalização do material. Então este material se torna um líquido super-resfriado, ele obedece aos

segmentos BE. Quando a temperatura diminui, a mobilidade em níveis atômicos também diminui, ou seja, os átomos tornam-se cada vez “menos” móveis devido ao rápido aumento da viscosidade e assim, diminui a intensidade de vibração e torna as relaxações estruturais mais restritas. Quando a viscosidade do material aumenta, a mobilidade atômica será muito pequena e o material assume o comportamento de um sólido [54]. Este é exatamente o ponto que é conhecido como temperatura de transição ou transição vítrea e após este ponto, com a diminuição da temperatura, há a formação do vidro, representada pelo segmento EF. É neste ponto onde a variação do volume no material se torna semelhante ao dos sólidos cristalinos, que está no segmento CD e suas propriedades mecânicas, térmicas e a densidade mostram-se semelhantes. Mas a estrutura molecular dos sólidos cristalinos é similar à estrutura dos líquidos, já que para ambos a distribuição atômica apresenta uma desordem estrutural de longo alcance.

A formação de vidros por fusão e resfriamento foi firmada por Zachariasen, em 1932, ao publicar o artigo intitulado *The atomic arrangement in glass*, quando ele propôs que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade de longo alcance” e que “as forças interatômicas era comparáveis àquelas do cristal correspondente” [55]. Nessa mesma época, novas famílias de vidros foram descobertas, como os calcogenetos, haletos, vidros metálicos e orgânicos.

A composição dos vidros é dada por substâncias formadoras e modificadoras, onde as substâncias formadoras satisfazem a critérios de formação como o de serem capazes de gerar poliedros de baixo número de coordenação para os cátions, onde esses poliedros são conectados pelos vértices. Essas substâncias são capazes de formar estruturas tridimensionais a partir das unidades básicas. Os ânions das substâncias formadoras (que são, por exemplo, O^{2-} , S^{2-} , F^-) não devem estar ligados a mais do que dois átomos centrais do poliedro, dentre outras características. Os cátions são denominados substâncias modificadoras na estrutura vítrea e podem mudar essas estruturas, diminuindo a temperatura de fusão, por exemplo, o que facilita a obtenção do vidro, já que eles proporcionam a ruptura das ligações entre os poliedros. Cátions, como o chumbo, cádmio, metais alcalinos e os terras raras, são considerados pertencentes a essa classe de substância modificadora [56].

Para esta tese, utilizamos dois tipos de vidros fotônicos: fluorogermanato e telureto de zinco. Os vidros fluorogermanatos são formados por chumbo, germânio, flúor e oxigênio e os vidros telureto de zinco são formados por telúrio, oxigênio e zinco.

2.1.1 Vidro fluorogermanato

Os vidros fluorogermanatos chamam a atenção devido à sua versatilidade e aplicabilidade na fotônica. São vidros que apresentam boas características físico-químicas, boas características ópticas e dão conta das aplicações que se pretende ao estudar vidros dopados com íons terras raras. Em 1926, Dennis e Laubengayer prepararam o primeiro vidro de GeO_2 e em 1956, Zarzycki fez a investigação estrutural com o estudo da difração de raio X e ficou comprovado que realmente se tratava de uma estrutura vítrea [51]. Os tetraedros formados na estrutura de GeO_4 são as unidades básicas que constituem a estrutura de vidros de dióxido de germânio [57]. Na investigação realizada por Zarzycki, ele mostrou ainda que GeO_2 na forma vítrea possui uma unidade estrutural composta por tetraedros (GeO_4), onde os átomos de Ge possuem coordenação igual a 4, faz a conversão em octaedros, que tem a coordenação 6, sem a presença de oxigênios não ligantes. Portanto, quando este composto cristalino apresenta polimorfismo, ele pode assumir a coordenação tetraedral (quando a estrutura cristalina é do tipo quartzo) ou ainda a estrutura octaedral (quando a estrutura cristalina é do tipo rutila) e isto reafirma que o aumento da concentração de óxidos modificadores no vidro causa a conversão dos tetraedros em octaedros de germânio sem a presença de oxigênios não ligantes [50,57].

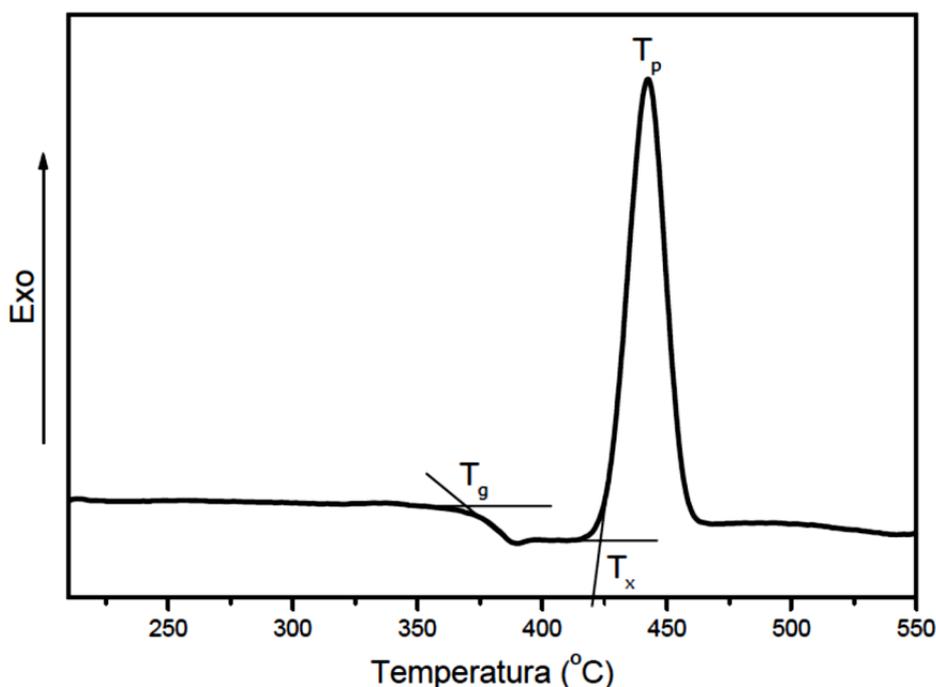
Os vidros à base de germânio apresentam alta transparência, boa qualidade óptica, alta solubilidade com íons terras raras, baixa energia de fônon, quando comparados a vidros como silicatos [58]. Nos cristais, a energia de fônon pode variar numa faixa de 250 cm^{-1} a 350 cm^{-1} , em vidros essa faixa varia de 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , nos vidros germanatos essa faixa está entre 700 cm^{-1} e 900 cm^{-1} e nos vidros de silicato essa energia pode chegar a 1100 cm^{-1} . A energia de fônon do vidro à base de germânio utilizado nesta tese é de 850 cm^{-1} , o que é uma característica boa, já que a baixa energia de fônon aumenta o tempo de vida de luminescência dos íons terras raras que são misturados a essas matrizes, proporcionando ao vidro pequenas perdas nas taxas não radiativas e otimização das propriedades de luminescência, ou seja, baixas taxas de decaimento não radiativo garantem transições radiativas com alta eficiência quântica, permitindo altas intensidades luminosas. Outra característica importante é que esses

vidros apresentam altos índices de refração linear, além de estabilidade química. O índice de refração linear aumenta com o incremento de chumbo e bismuto, por exemplo e representa uma característica importante para aplicação em dispositivos fotônicos [59].

O vidro fluorogermanato tem como substância formadora o metagermanato de chumbo (PbGeO_3) e como substâncias modificadoras o fluoreto de chumbo (PbF_2) e o fluoreto de cádmio (CdF_2) que formam a matriz vítrea $x\text{PbGeO}_3:y\text{PbF}_2:z\text{CdF}_2$, onde x , y e z representam as proporções das substâncias utilizadas na composição da matriz. Utilizamos duas matrizes: 70% e 80% para PbGeO_3 , 15% e 10% para PbF_2 e 15% e 10% para CdF_2 , formando o $70\text{PbGeO}_3:15\text{PbF}_2:15\text{CdF}_2$ e $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$, respectivamente. Alguns trabalhos mostram as diferenças entre essas proporções e, segundo Souza [59], a matriz vítrea com maior porcentagem de substância formadora apresenta maior eficiência na luminescência quando comparada com uma matriz com menor porcentagem [54]. Esse resultado foi obtido depois de um trabalho realizado com uma porcentagem de 70% e 80% para a substância formadora de PbGeO_3 . A esse resultado atribui-se o fato de a matriz com maior porcentagem de substância formadora possuir menor concentração de agente modificador, isso porque eles permitem incorporar maior concentração de íons terras raras e com isso é possível evitar a cristalização da matriz. As proporções das substâncias formadoras e modificadoras modificam as propriedades físicas do material, facilitando a formação do vidro, diminuem a temperatura de fusão do vidro e aumentam a estabilidade térmica [64]. Essas substâncias quando variam, também mudam a máxima energia de fônon, aumentando o tempo de luminescência dos íons terras raras e otimizando as propriedades luminescentes. Então, essa matriz tem boa qualidade óptica, baixa atenuação óptica na região de 0,4 – 5,0 μm , baixa energia de fônon, entre outras características importantes.

A temperatura de transição vítrea nos vidros PbGeO_3 ocorre em 370°C e pode ser observada na Figura 3, onde T_g diz respeito à transição vítrea, T_x é o início da cristalização e T_p é o máximo de cristalização [53]. A temperatura de início de cristalização é em torno de 423°C e o ponto de máximo, que é a temperatura de cristalização é em 442°C .

Figura 5: Análise térmica exploratória do PbGeO_3 [53].



Para realização desta tese, não tivemos acesso ao processo de fabricação dos vidros fluorogermanato, tampouco a matriz vítrea sem dopagem desse material. Todos os vidros usados nesta tese foram produzidos pelo professor Dr. Luciano Bueno, atualmente professor da Universidade Federal do ABC. Portanto, informações como espectro de absorção da matriz, espectro Raman, dentre outras, não são possíveis de serem fornecidas aqui. No entanto, descreveremos a síntese baseados na tese de doutorado do Prof. Dr. Luciano Bueno [53].

2.1.2 Vidro telureto de zinco

Matrizes vítreas formadas por telúrio e zinco apresentam propriedades termo-ópticas de grande interesse devido às suas aplicabilidades em desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Os vidros à base de dióxido de telúrio (TeO_2) são atraentes para vários dispositivos opto-eletrônicos, tais como LEDs, diodo laser, fotocélulas solares eletroquímicas, dentre outras. Quando esses vidros são dopados com íons terras raras, abre-se uma gama de possibilidades para aplicações. Os vidros de óxido de telúrio começaram a ser estudados por Stanworth, por volta de 1950, quando houve o início do interesse em vidros para aplicação em lasers e dispositivos ópticos. Pouco tempo depois, o TeO_2 foi reconhecido como promissor para formação de vidros binários com a adição de óxidos metálicos [61]. Esses vidros tem larga região de transmissão óptica, elevada estabilidade química, resistência mecânica e térmica, baixa energia máxima de

fônon ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$) e alto índice de refração ($\sim 2,0$), o que também favorece a produção de guias de onda. A baixa energia máxima de fônon tem como consequência baixas taxas de relaxação não radiativas entre os níveis eletrônicos energeticamente próximos e transmissão na região do infravermelho até longos comprimentos de onda, devido às fracas energias de ligação entre os cátions com grande massa atômica e os átomos de oxigênio. Outras vantagens desses vidros são o alto gap óptico, baixa tendência à cristalização, baixa temperatura de transição vítrea, alta transmissão na região espectral do ultra violeta até o infravermelho próximo, alta constante dielétrica e bom comportamento não linear.

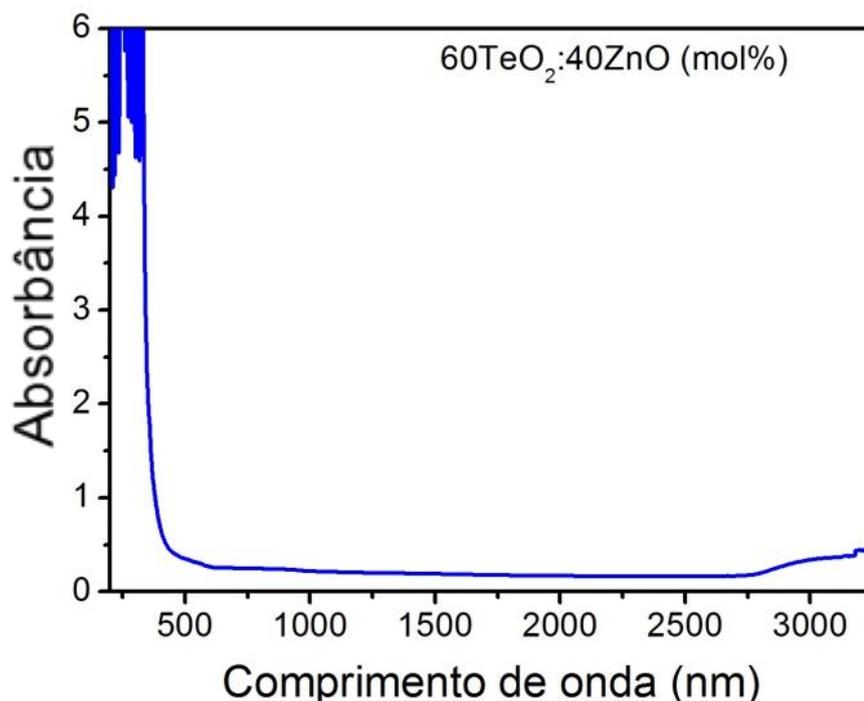
A substância formadora do vidro telureto de zinco é o dióxido de telúrio (TeO_2) e, neste caso, tem como substância modificadora o óxido de zinco (ZnO), que formam a matriz vítrea $x\text{TeO}_2 \cdot y\text{ZnO}$, onde x e y são as proporções das substâncias utilizadas na composição dessa matriz. Essa matriz vítrea foi denominada TeZn , como uma abreviação para a matriz. Neste estudo, usamos as proporções de 60% de TeO_2 e 40% de ZnO , formando a matriz $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$ (mol%) (60TeZn). Ainda analisamos outras proporções para esta matriz, que estão citadas nos artigos publicados anexos a esta tese. Nesses trabalhos, foi possível observar variações características das matrizes, como energia máxima de fônon e o gap óptico, onde a variação do gap óptico muda o valor da máxima energia de fônon da matriz, que influencia diretamente em características fotônicas, como o *quenching*, a relaxação cruzada e outras propriedades luminescentes do material.

A matriz vítrea utilizada nesta tese foi elaborada pelo Prof. Dr. Noélio Dantas e foi sintetizada pelo método de fusão. O gap de energia do vidro de TeZn , para a matriz $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$, é de 3.63 eV (ou 341 nm). Em vidros teluretos, a janela de transmissão óptica é em $0,35 - 6,5 \mu\text{m}$ e o índice de refração é relativamente alto, quando comparado a outros materiais [61], como vidros silicatos, fosfatos, etc. A temperatura de transição vítrea desse vidro é em torno de 300°C .

Sobre esse vidro, algumas medidas foram feitas, a fim de conhecer a matriz e, a partir de então, entender o novo sistema que estamos trabalhando. O espectro de absorção óptico da matriz foi feito usando o espectrômetro UV-VIS-NIR (Shinadzu, Japão) e é apresentado na Figura 6. O espectro de absorção indica que a matriz é basicamente transparente na região espectral entre 480 a 2700 nm, região de interesse e,

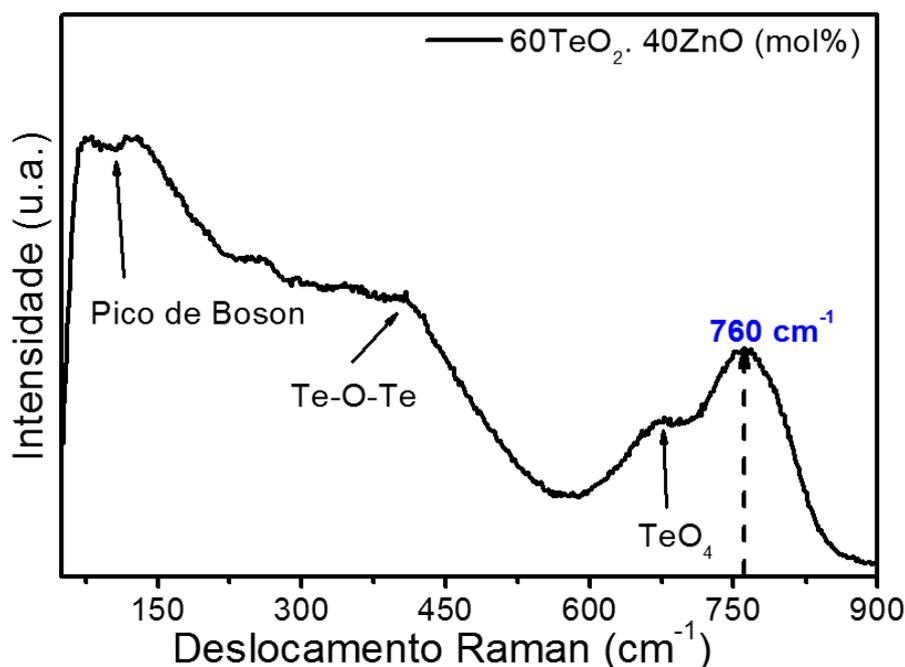
como podemos ver no gráfico, a partir de 2750 nm, aproximadamente, a matriz apresenta uma banda de absorção, que está vinculada às hidroxilas (OH⁻).

Figura 6: Espectros de absorção da matriz 60TeO₂.40ZnO.



A medida realizada pra conhecer a energia máxima de fônon do material foi o espectro Raman, que foi feito no LabRAM HR Evolution (Horiba, Japão) com o comprimento de onda de excitação em 633 nm e pode ser visto na **Figura 7**. O espectro Raman mostra o pico de Bóson e os modos vibracionais da matriz vítrea 60TeZn: Te-O-Te, TeO₄ e TeO₃, que representa a energia máxima de fônon, em torno de 760 cm⁻¹. Essa energia de fônon é atribuída a maior porcentagem de óxido de telúrio que, proporcionalmente, é maior que a porcentagem de óxido de zinco [62]. A máxima energia de fônon muda quando mudam as proporções da matriz, ou seja, na matriz de 80TeO₂.20ZnO, a máxima energia de fônon é em torno de 655 cm⁻¹. Isto significa que, com o aumento da densidade de ligações de óxido de zinco em comparação às ligações de óxido de telúrio, as bandas características da matriz variam e, conseqüentemente, sofrem um deslocamento Raman.

Figura 7: Espectro Raman da matriz 60TeO₂. 40ZnO.



Essa diferença pode ser vista em um dos nossos trabalhos publicados ao longo do programa de doutorado, anexo a esta tese, onde investigamos as características dessas duas matrizes vítreas. Os modos vibracionais, as unidades estruturais, características sobre o pico de Bóson, efeito da desordem estrutural, dentre outras informações podem ser acessadas.

De maneira resumida, a Tabela 1 mostra uma breve comparação entre as matrizes utilizadas em cada estudo realizado nesta tese. Nela constam, as substâncias formadoras e modificadoras, as proporções molares, energias de fônon, qualidade óptica, temperatura de transição vítrea e dopagem.

Tabela 1: Comparação entre os materiais vítreos usados, contendo substâncias, proporções molares, energia de fônon, dentre outras informações.

	Fluorogermanato		Telureto de Zinco	
Substância Formadora	PbGeO ₃		TeO ₂	
Substância Modificadora	PbF ₂ ; CdF ₂		ZnO	
Proporções (mol%)	70%; 15%; 15%	80%; 10%; 10%	60%; 40%	
Energia de Fônon	800 cm ⁻¹		850 cm ⁻¹	
Qualidade óptica	0,4 – 5,0 μm		0,35 – 6,5 μm	
Transição Vítrea	370 °C		300 °C	
Dopagem (Tr ³⁺)	Tm ³⁺ /Ho ³⁺	Tb ³⁺ /Sm ³⁺	Tm ³⁺ /Dy ³⁺	Tm ³⁺ /Tb ³⁺ /Sm ³⁺

2.2 Íons terras raras

Os metais de terras raras são formados pelo conjunto dos lantanídeos, o Ítrio e o Escândio, com um total de 17 elementos químicos metálicos, de acordo com a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) [60]. Estes elementos recebem este nome por serem de difícil extração e devido às suas semelhanças químicas. Esse grupo é formado pelos elementos químicos Escândio (Sc, Z=21) e o Ítrio (Y, Z=39) e os lantanídeos (La, Z=57 a Lu, Z=71): Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu) [63].

Os íons ‘terras raras’ foram descobertos tardiamente, em 1794, por Johan Gadolin, em Ytterby na Suécia, derivados de um novo e incomum minério preto e pesado, com difícil separação e desse novo minério descoberto, uma nova “terra” ou óxido, chamado gadolinita, foi isolado. O tratamento e isolamento da gadolinita deu origem ao Ítrio, Gadolínio, Itérbio, Érbio, Lutécio, Túlio, Hólmio, Térbio e Disprósio. Em 1803, Jons Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger descobriram outro óxido, chamado de cerita. Essa descoberta foi feita independentemente por Marton Klaproth. Já a análise e tratamento da cerita deu origem ao Cério, Lantânio, Gadolínio, Samário, Európio, Praseodímio e Neodímio. Em 1876, na Suécia, em Uppsala, foi descoberto o Escândio, com base no estudo do euxenita, um mineral encontrado na Noruega. Por fim, em 1945 foi descoberto o Promécio.

Os íons “terras raras” recebem esse nome erroneamente, uma vez que eles são abundantes na natureza e são macios, maleáveis, dúcteis e de coloração que varia de cinza escuro a prateado. Estima-se que a crosta terrestre seja formada por 0,02% de lantanídeos e 0,00002% de prata. Mas isso não significa que há disponibilidade industrial, já que mais de 150 minerais catalogados como contendo terras raras não podem ser processados industrialmente. A pequena quantidade de terras raras nos minerais impede a exploração comercial. E boa parte desses materiais está na China, que possui cerca de 80% da reserva mundial [60]. Como podemos ver na Figura 8, algumas das principais aplicações dos íons terras raras, seguidos dos seus respectivos percentuais de utilização (em termos do volume total) e os percentuais de produção de terras raras por diferentes países do mundo, comprovando que a grande maioria é de produção chinesa.

Ítrio. Os raios atômicos desses metais são aproximadamente iguais e obedecem a um efeito devido à contração lantanídea², que ocorre em função de uma blindagem imperfeita que o elétron da camada 4f exerce sobre outro elétron da camada 4f e, conseqüentemente, resulta no decréscimo no raio ao longo da primeira linha do bloco f. Esse decréscimo é devido ao aumento da carga nuclear efetiva ao longo do período, acoplado à pequena capacidade de blindagem dos elétrons f, reduzindo o raio atômico com o aumento do número atômico [63], ou seja, esta "contração lantanídea" ocorre porque, apesar de cada aumento na carga nuclear ser balanceada por um aumento na carga eletrônica, as características direcionais dos orbitais 4f fazem com que ocorra apenas uma 'leve blindagem' por parte dos elétrons 4f da carga nuclear. Isto causa um aumento na atração de toda nuvem eletrônica e cada íon fica ligeiramente contraído [60].

Quando se trata do arranjo espacial, os íons terras raras diferem dos outros metais no estado trivalente porque eles formam íons relativamente grandes, isto porque os elétrons do orbital 4f sofrem uma forte blindagem dos elétrons dos orbitais 5s e 5p principalmente quando se encontra no estado trivalente, ou seja, os elementos terras raras no estado trivalente tem os orbitais 4f na parte interna da eletrosfera do átomo e são totalmente protegidos pelos orbitais preenchidos 5s e 5p, ficando sem participação em ligações químicas, considerando um leve envolvimento com orbitais dos ligantes. Isso explica porque os íons lantanídeos geram complexos com alto caráter iônico. Os orbitais 5s e 5p possuem extensão radial maior e, desta forma, os íons terras raras comportam-se como íons isolados e consideram apenas as interações entre os próprios elétrons na subcamada 4f. Esta blindagem que ocorre faz com esses elementos não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes que estão inseridos e muitas dessas transições eletrônicas nos Lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para diferentes estados de oxidação, o íon trivalente é o mais comum e o mais estável termodinamicamente, independente da configuração eletrônica, dependendo apenas do ambiente químico [66].

² Um efeito importante da contração lantanídea é a alta densidade dos elementos dos lantanídeos. Os raios atômicos desses elementos são comparáveis aos elementos do Período 5 (linha do Y), mas as massas atômicas são cerca de duas vezes maiores. Assim, mais massa é empacotada ao mesmo volume. Outro efeito dessa contração é a baixa reatividade de elementos como do ouro e da platina [63]. Desta forma, como os elétrons de valência estão relativamente próximos do núcleo, eles estão fortemente ligados e não estão facilmente disponíveis para as reações químicas.

As características dos dispositivos ópticos baseados em materiais dopados com íons de terras raras são determinadas pelas propriedades ópticas das combinações materiais – íon terra rara. Se pudermos obter informação relevante das propriedades ópticas destas combinações, será possível prever com precisão o desempenho de tal dispositivo como lasers e amplificadores.

Na **Tabela 2**, temos os elementos terras raras com seus respectivos números atômico, suas configurações eletrônicas, seus estados fundamentais e raios iônicos.

Tabela 2: Elementos terras raras, configurações eletrônicas e raio iônicos.

ELEMENTOS	SIGLA	Z	CONF. ELET. ÍON ³⁺	EST. FUND.	RAIO (Å)
Lantânio	La	57	[Xe]	¹ S ₀	1,03
Cério	Ce	58	[Xe] 4f	² F _{5/2}	1,03
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ²	³ H ₄	1,01
Neodímio	Nd	60	[Xe] 4f ³	⁴ I _{9/2}	0,99
Promécio	Pm	61	[Xe] 4f ⁴	⁵ I ₄	0,98
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0,96
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀	0,95
Gadolínio	Ga	64	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2}	0,94
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁸	⁷ F ₆	0,92
Disprósio	Dy	66	[Xe] 4f ⁹	⁶ H _{15/2}	0,91
Hólmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈	0,89
Érbio	Er	68	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	0,88
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹²	³ H ₆	0,87
Itérbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}	0,86
Lutécio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀	0,86
Escândio	Sc	21	[Ar] 3d ⁰	¹ S ₀	0,86
Ítrio	Y	39	[Kr] 4d ⁰	¹ S ₀	0,89

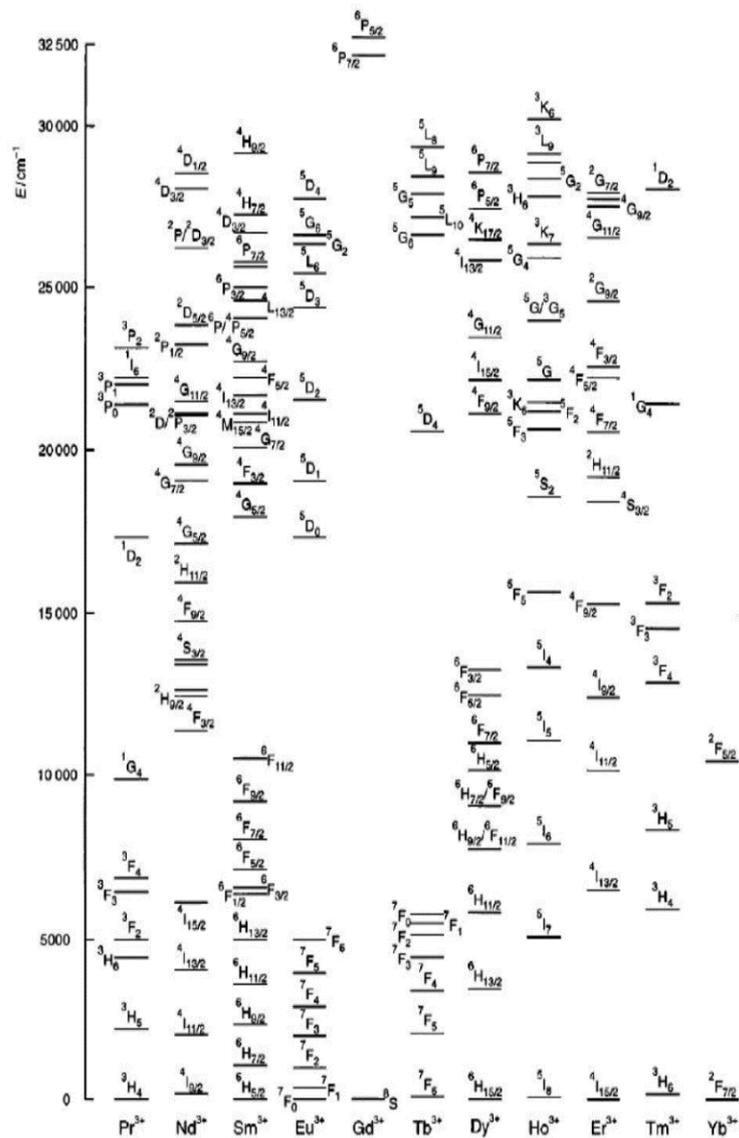
Os elementos Yb e Lu possuem a camada 4f completa, o que não permite possuir níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação e de emissão de luminescência. Entre os lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação TR³⁺, no entanto, alguns casos especiais podem aparecer em estados TR²⁺ e TR⁴⁺ [63].

As cores características da maior parte das substâncias têm a sua origem na absorção seletiva pelos pigmentos cromáticos. A maior parte dos átomos e das moléculas tem ressonância no ultravioleta e no infravermelho, mas as moléculas dos pigmentos cromáticos têm ressonância no visível. Contudo, os níveis de energia de um átomo são definidos, isto é, as bandas ressonantes são estreitas. Apesar de que, nos

sólidos e líquidos, a proximidade entre os átomos provoca um alargamento dos níveis de energia e passam a constituir bandas mais largas [1].

Na **Figura 10**, temos os diagramas de níveis de energia dos íons terras raras desenhadas esquematicamente. Nesta figura podemos observar as finas linhas de emissão desses íons, que são consequência da subcamada 4f, responsáveis pelas transições eletrônicas, das quais já discutimos. Nela estão contidos os estados fundamentais dos íons, bem como os estados excitados. No eixo horizontal, temos os estados fundamentais e no eixo vertical, a energia dos níveis dos íons. Essa energia varia de 0 a 32500 cm^{-1} , ou seja, estes íons apresentam emissões que variam da região do ultravioleta até o infravermelho distante, passando pelo espectro visível.

Figura 10: Diagram de níveis de energia dos íons terras raras [60].



Nesta tese, vamos estudar alguns íons terras raras à base de óxidos (a saber: Tm^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Dy^{3+}), em que iremos descrever suas propriedades físico-químicas em seguida. Cada íon terra rara tem suas características, suas emissões específicas e isso pode variar conforme os comprimentos de onda de excitação [68]. A partir do capítulo 5, o qual discutirá os resultados obtidos, é possível ver, acompanhar e entender cada emissão características destes íons, conforme suas excitações, assim como os espectros de absorção e de excitação.

2.2.1 *Túlio*

O Túlio (Tm) é um elemento químico do grupo dos lantanídeos, que tem número atômico 69 e em temperatura ambiente encontra-se no estado sólido. É um elemento que foi descoberto em 1879, por Per Teodor Cleve e é encontrado no mineral monazita, sendo de difícil extração e é um dos elementos menos abundantes entre os íons terras raras, mas que apresenta boa ductilidade, tem brilho cinza prateado e pode ser cortado com uma faca. O Tm^{3+} era usado para produzir lasers, mas é um metal caro, portanto, outras aplicações foram sendo desenvolvidas, já que sua produção comercial tem custo elevado. O Tm^{3+} pode ser usado para reatores nucleares, radiação em dispositivos de raio X, materiais magnéticos, entre outros.

2.2.2 *Hólmio*

O Hólmio (Ho) é o elemento 67 da tabela periódica, relativamente macio e maleável, sólido, de aspecto branco prateado, resistente à corrosão no ar seco, em temperatura ambiente. O Ho^{3+} é encontrado nos minerais monazita e gadolinita e foi descoberto por Marc Delafontaine e Jacques Louis Soret, em 1878. O Ho^{3+} é usado como gerador de campos magnéticos, devido a suas propriedades magnéticas incomuns, em reatores nucleares, porque ele absorve nêutrons de fissão nuclear e também é usado na produção de lasers.

2.2.3 *Térbio*

O Térbio (Tb) tem número atômico 65 e em temperatura ambiente encontra-se no estado sólido. O Tb^{3+} foi descoberto em 1843, por Carl Gustaf Mosander, como um metal cinza prateado, maleável e dúctil e é tão macio que pode ser cortado com uma faca. O Tb^{3+} é usado para dopar materiais que são usados em dispositivos semicondutores, como estabilizador cristalino das células de combustíveis, além de

ligas metálicas para produção de dispositivos eletrônicos, tubos de televisões coloridas, como um ativador de coloração em tubos de imagens, entre outros.

2.2.4 *Samário*

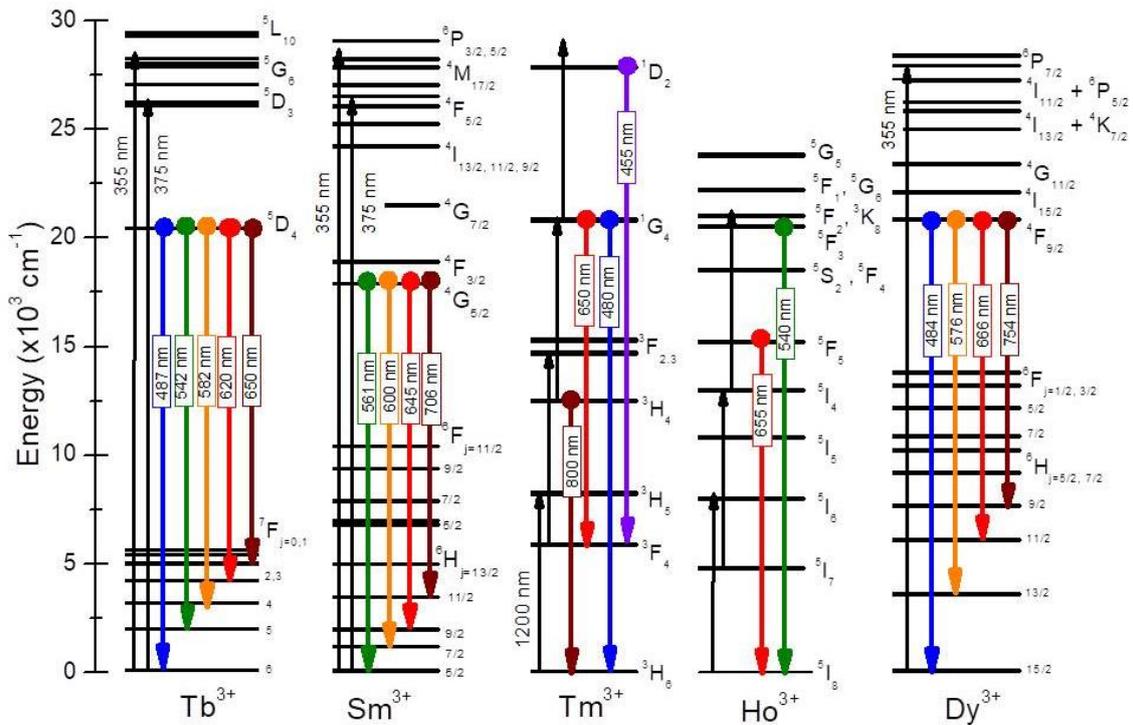
O Samário (Sm) é um elemento do grupo dos lantanídeos que tem número atômico 62, que em temperatura ambiente está no estado sólido, pode ser encontrado em minerais como monazita, bastnasita, samarskita e foi descoberto em 1879 por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran. O Sm^{3+} pode ser usado em lâmpadas de eletrodos de carbono nas indústrias cinematográficas para iluminação de cenários e projetores de filmes, para lasers, ligas para produção de fones de ouvido, vidros ópticos para absorção de radiação infravermelha, óculos de sol, dentre muitas outras opções. O Sm^{3+} não tem nenhum papel biológico conhecido, porém parece estimular o metabolismo.

2.2.5 *Disprósio*

O Disprósio (Dy) é um elemento terra rara que tem número atômico 66, brilho metálico prateado e é relativamente estável no ar em temperatura ambiente, mas é extremamente reativo quando aquecido, ou seja, oxida-se quando se dissolve em ácidos minerais diluídos ou concentrados liberando hidrogênio. O Dy^{3+} foi descoberto em 1886, por Paul Émile Lecoq de Boisbudran e é utilizado na fabricação de lasers, quando combinado com outros elementos. Quando combinados a alta seção eficaz de absorção dos nêutrons e o alto ponto de fusão, é possível a utilização em barras de controle nuclear. Isso porque alguns materiais contidos no Dy^{3+} absorvem os nêutrons, não se contraem e não se dilatam sob bombardeio prolongado de nêutrons, permitindo que seja usado em barras de esfriamento em reatores nucleares.

Na **Figura 11**, temos o diagrama de níveis de energia de todos os íons terras raras que usamos nesta tese. Esses íons, como já discutimos, apresentam características importantes e distintas.

Figura 11: Diagrama de níveis de energia dos íons terras raras usados nesta tese [autora].



Em cada diagrama, as setas pretas são os comprimentos de onda usados como excitação, que podem ser 355, 375 e 1200 nm, enquanto as setas coloridas correspondem às emissões características de cada íon na região espectral do visível. No caso no Tm^{3+} , por exemplo, quando excitado com o comprimento de onda 355 nm, ele apresenta as emissões em 455 e 800 nm, apenas. No entanto, quando excitado em 1200 nm, o túlio apresenta emissões em 480 e 650 nm, no visível, 800, 1460 e 1640 nm, no infravermelho, como será visto no Capítulo 7. Em alguns casos, quando a matriz vítrea varia, também é possível variar intensidade, energia e, conseqüentemente, comprimento de onda de emissão.

2.3 Teoria de Judd - Ofelt

A teoria desenvolvida através de trabalhos independentes de B. Judd e G. Ofelt, em 1962 [69,70], nos fornece a descrição mais detalhada de dados associados com as transições ópticas observadas nos espectros de emissão e de absorção de íons terras raras. Nesta teoria, eles elaboraram um procedimento teórico que foi capaz de calcular as intensidades das transições dos íons terra raras e, com isso, eles mostraram que as transições são conseqüências das configurações $4f^N$ (com N variando de 1 a 14) e 5d. A teoria proposta por Judd-Ofelt permite, então, determinar as probabilidades de transições dos estados excitados e quantificar as intensidades das fluorescências

emitidas. Ao formalizar esta teoria, eles obtiveram expressões sobre o conceito de transição de dipolo elétrico forçado.

Trabalhos anteriores desenvolvidos por Van Vleck, em 1937 [71], por exemplo, mostram que as linhas espectrais dos espectros dos íons lantanídeos trivalentes eram provenientes de transições intraconfiguracionais $4f$ e tinham natureza do tipo dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico. Mais tarde, Broer, Gorter e Hoogschagen [72] mostraram que, com os cálculos semiquantitativos, na maioria dos casos as amplitudes observadas experimentalmente eram muito intensas para serem explicadas pelos mecanismos de dipolo magnético e quadrupolo elétrico, contradizendo o que já estava publicado.

No entanto, Judd e Ofelt, ao calcularem as forças de osciladores intraconfiguracionais, definiram que a maioria das transições $4f^N$ tem natureza de dipolo elétrico forçado e que a dificuldade na estimativa destas transições vem da necessidade de haver uma mistura entre as funções de onda da camada $4f^N$ e funções de paridade oposta [73]. O operador dipolo elétrico é ímpar, então só é possível obter elementos de matriz não nulos para estados de paridades opostas, que é a regra de seleção de Laporte, regra essa que representava uma dificuldade para o estado das intensidades das transições em íons terras raras.

As regras de seleção é que regulam as intensidades das transições eletrônicas, que são definidas pelo momento de transição. Esse momento é dado pela integral que é expressa por um valor numérico que obedece às operações de simetria, comportando-se como a representação totalmente simétrica do grupo de ponto que é considerado. Nos grupos que contem pontos centrossimétricos, os vetores de translação dos spins sempre se comportam de acordo com as representações do tipo u . Com isso, respeitando os produtos diretos dessas representações, os estados eletrônicos inicial e final terão paridades opostas, ou seja, g e u ou u e g . Esse é o princípio da Regra de Laporte onde as transições entre estados de mesma paridade são proibidas. Desta forma, nos íons terras raras, as transições entre estados de configuração $4f$ também seriam proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. Contudo, segundo a teoria de Judd Ofelt foi comprovado experimentalmente que essas transições eram possíveis.

A quebra da degenerescência da configuração $4f$ nos íons terras raras se dá devido a interação Coulombiana, o acoplamento Spin-órbita e a interação devida à

incorporação de terra rara na matriz vítrea, que diz respeito ao campo cristalino. A interação entre os elétrons tem como resultado os termos ^{2S+1}L , que são separados por energias da ordem de 10^4 cm^{-1} , enquanto a interação spin-orbita desdobra os termos ^{2S+1}L em níveis $^{2S+1}L_J$, que são separados por energias da ordem de 10^3 cm^{-1} . O campo cristalino quebra a degenerescência dos estados J em $2J+1$ ou $J+1/2$, quando J é um número inteiro ou semi inteiro, respectivamente.

O Hamiltoniano dos íons terras raras que correspondente a essas interações é dado por:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SL} + H_{cc}$$

onde H_0 é o hamiltoniano que corresponde a interação de cada elétron com o núcleo. O termo H_{ee} é a interação entre os pares de elétrons dos íons terras raras, sobre a interação colombiana residual resultante da interação eletrostática dos elétrons da subcamada $4f$, que é a repulsão eletrostática entre estes elétrons. O termo H_{SL} é o relativo à interação spin-órbita, que aparece devido a interação do momento do dipolo magnético de spin com o campo magnético sentido pelo elétron, que é consequência do movimento relativo do núcleo atômico, ou seja, é devido ao acoplamento entre o momento angular de spin e o momento angular orbital. O termo H_{cc} é a interação do campo cristalino, onde há a interação entre os íons em uma posição qualquer com os elétrons dos íons terras raras.

Os íons terras raras tem propriedades espectroscópicas que obedecem às essas transições eletrônicas citadas. Nas medidas de absorção, os íons lantanídeos absorvem radiação em comprimentos de ondas definidos, que obedecem às transições $f - f$. Enquanto nas medidas de luminescência, as emissões são devidas às transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^N$. Esses íons terras raras, de uma maneira geral, podem ser classificados entre emissores mais fortes e mais fracos, onde são formados três grupos, considerando suas faixas de emissão. No primeiro grupo, são aqueles que possuem os emissores mais fortes, nos quais podemos citar Tb^{3+} : 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$); Dy^{3+} : 573 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), Eu^{3+} : 614 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e Sm^{3+} : 643 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$), respectivamente. O segundo grupo tem os emissores fracos na região espectral do infravermelho próximo, dos quais podemos citar Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . Uma atribuição dada a esta fraca luminescência é o fato de os níveis eletrônicos estarem muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não

radiativas sejam favorecidas. O terceiro e último grupo, tem os íons La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} , que não exibem fluorescência. Isto ocorre porque seu primeiro estado excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente [68].

3. Luminescência e transferência de energia

Fenômenos que envolvem luminescência foram registrados por volta de 1500 a 1000 a. C. e foram observados pela primeira vez como fenômenos naturais, tais como a aurora boreal, a luminosidade de animais como insetos e vaga-lumes, dentre outros [74]. A principal fonte de energia natural do planeta é o Sol, que é uma fonte que emite calor e luz, como resultado das reações nucleares em seu núcleo. Definindo alguns conceitos a respeito dos materiais que geram luz, a incandescência é a luz emitida por um corpo aquecido e que está relacionada com a energia térmica. Um exemplo muito comum da incandescência é o filamento de uma lâmpada ou as partículas de fuligem aquecidas da chama de uma vela [63].

A luminescência é a emissão de luz por outro processo que não a incandescência, ou seja, é a geração de luz sem calor, a luz fria que pode ser emitida a temperaturas normais [74]. É a emissão de luz por uma substância quando submetida a algum tipo de estímulo, como luz, reação química ou radiação ionizante, dentre outros. O termo luminescência foi concebido por Eilhard Wienemann em 1888, que foi um físico alemão e se referiu ao fenômeno de emissão de luz que não é condicionado por um aumento de temperatura [75]. O fenômeno da luminescência se divide em algumas formas como a quimioluminescência, eletroluminescência, fotoluminescência, dentre outras. Por exemplo, quando há reação de hidrogênio com cloro, o oxigênio formado pela oxidação de H_2O_2 pode ser produzido em estados energeticamente excitados e emitir luz quando elimina o excesso de energia. Esse processo é chamado de quimioluminescência, ou seja, é a emissão de luz por produtos que se formam em estados energeticamente excitados quando os reagentes são misturados. A bioluminescência é uma forma de quimioluminescência, que é produzida por organismos vivos. Um exemplo de bioluminescência é a enzima produzida pelos vaga-lumes e algumas bactérias [63]. Já a eletroluminescência é a luminescência causada por corrente elétrica e se apresenta nos LEDs.

O processo de luminescência da maioria dos materiais que possuem a propriedade de, geralmente, emitir radiação eletromagnética na faixa de comprimento de onda do espectro visível, ultravioleta (ZnO, ZnS, etc) e infravermelho próximo (PbS, PbSe, PbTe, etc), envolve a absorção e/ou transferência de energia, fornecida por uma fonte de excitação, que pode excitar o material via conversão ascendente de frequência

(CAF) ou via conversão descendente de frequência (CDF), do inglês *upconversion* e *downconversion*, respectivamente.

Neste capítulo vamos definir alguns conceitos importantes para o entendimento da luminescência, nos fenômenos em que ocorrem e da transferência de energia.

3.1 Fotoluminescência

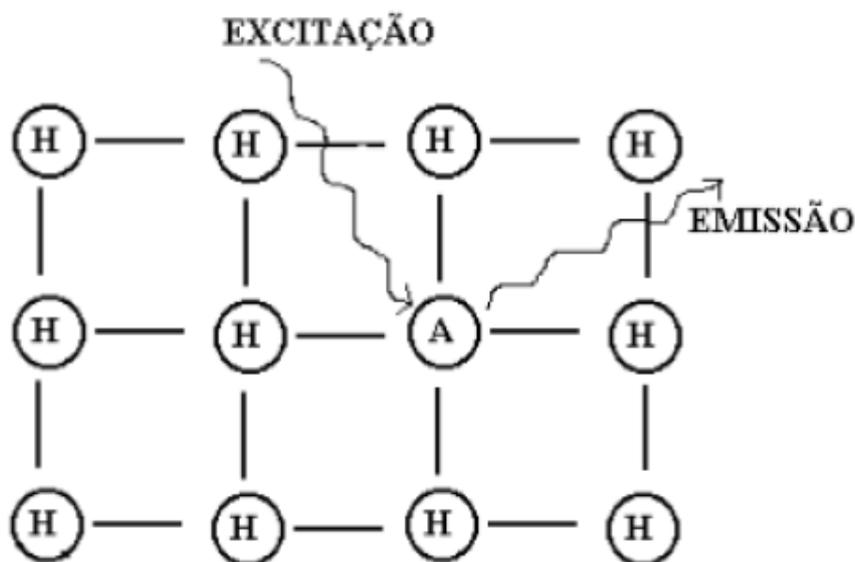
A fotoluminescência é a emissão de luz devido à energia de excitação gerada por uma radiação absorvida, isto é, a luminescência onde determinada substância atinge um estado excitado a partir de absorção de radiação eletromagnética e, em seguida, emite fótons passando a um estado de energia mais baixa e que envolve processos como a fluorescência e fosforescência, dependendo da velocidade com que essas emissões ocorrem, do tempo entre a excitação e a emissão. Na fluorescência, que é a reemissão imediata da radiação absorvida, o processo é mais rápido que na fosforescência, onde o material não reemite imediatamente a radiação que ele absorve, tendo o tempo de decaimento mais longo.

A fluorescência é a emissão de luz por moléculas excitadas por radiação de alta frequência. Por exemplo, a fluorescência, em geral, é observada na região do visível do espectro quando uma substância é iluminada com radiação ultravioleta, raios catódicos ou raios-X. Esse fenômeno tem duração apenas enquanto o material está sendo excitado, ou seja, dura apenas enquanto dura a iluminação, cerca de 10 ns após seu início. A fosforescência é a emissão de luz por uma molécula que continua excitada depois que o estímulo cessou, ou seja, o tempo para emissão da radiação fosforescente é maior que o tempo usualmente levado por transições eletrônicas, devido ao fato de essas transições estarem associadas a estados eletrônicos metaestáveis [76]. Esse tempo dura um pouco mais de 10 ns. A fosforescência está relacionada com a capacidade que uma espécie química tem de emitir luz, mesmo no escuro, devido a sua estrutura eletrônica que favorecem seus elétrons absorverem radiação durante a exposição e emitir luz visível de maiores comprimentos de onda, mesmo depois de cessada a exposição [75,76]. Relógios e aparelhos semelhantes, geralmente, têm os números revestidos com tintas fosforescentes para que seja possível ver qual é a hora no escuro.

Alguns materiais luminescentes usados também para o desenvolvimento de telas planas de computadores e de televisão dependem de materiais estáveis (química e termicamente) e brilhantes, chamados fósforos e são materiais fosforescentes que

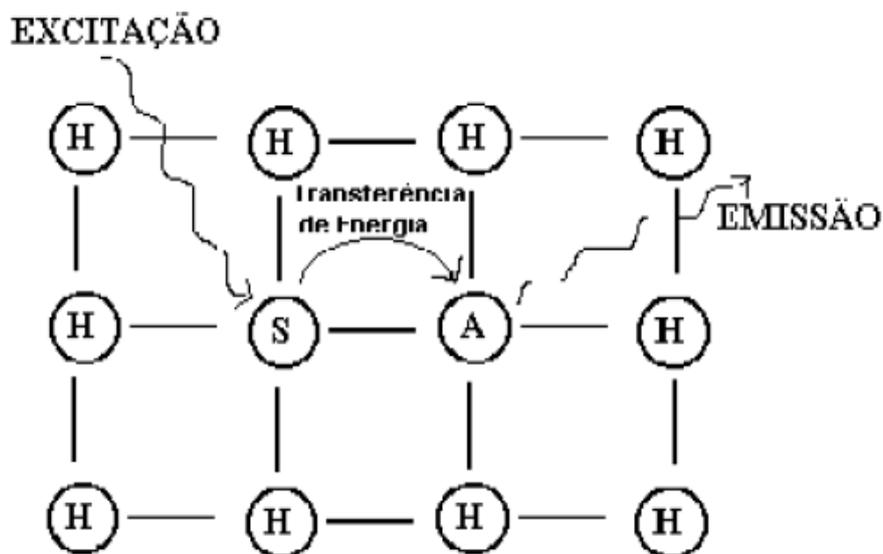
brilham quando ativados pelo impacto de elétrons em alta velocidade. O impacto dos elétrons excita o fósforo a um estado energeticamente mais alto e o material emite fótons de radiação eletromagnética. Os fósforos usados em tubos de raios catódicos, como os de aparelhos de televisão e de computador, devem parar de brilhar logo que o feixe de elétrons se movimenta, para que a imagem possa mudar rapidamente [63]. Esses materiais na maioria das vezes são sólidos cristalinos consistindo de uma rede hospedeira, dopados com íons terras raras com concentrações baixas, para não suprimir o fenômeno da luminescência que se quer observar. A absorção da energia que é usada para gerar a luminescência ocorre pela rede hospedeira ou pelos dopantes que geram as emissões desejadas, sendo chamadas de íons ativadores [76]. Na **Figura 12** temos a representação da estrutura de um material luminescente, dopado com o íon ativador.

Figura 12: Representação esquemática da estrutura de material luminescente dopado com íon ativador (A) inserido na matriz hospedeira (H), adaptado de [76].



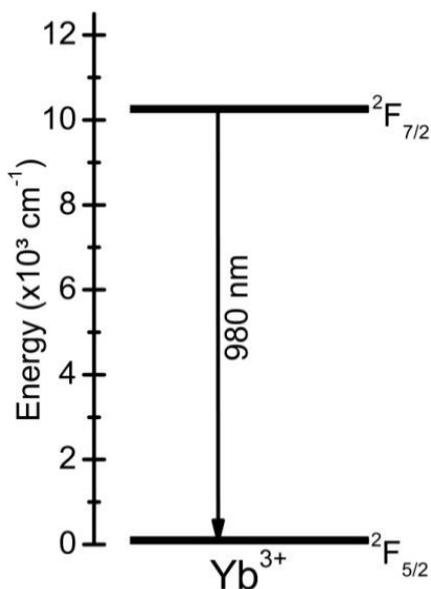
Quando os íons ativadores que são inseridos no hospedeiro exibem uma absorção muito fraca, são os chamados sensibilizadores, que absorvem a energia e em seguida a transferem aos ativadores. Este processo envolve transferência de energia, como podemos ver na **Figura 13**. A cor da emissão pode ser ajustada escolhendo apropriadamente o íon dopante, sem qualquer alteração da rede hospedeira na qual os íons estão incorporados.

Figura 13: Representação esquemática da estrutura de material dopado com um íon sensibilizador (S) que transfere energia para o íon ativador (A), adaptado de [76].



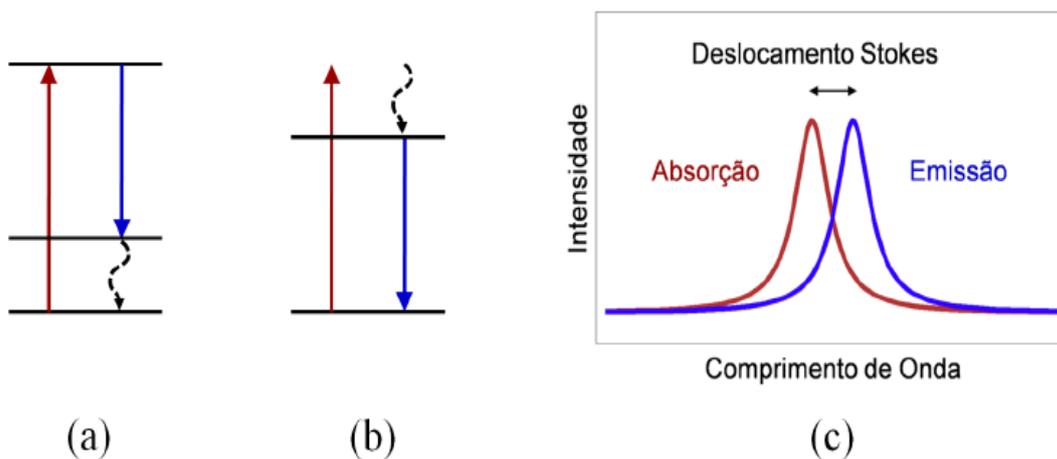
Um íon sensibilizador muito usado no contexto dos íons terras raras é o Itérbio (Yb^{3+}), que possui número atômico 70 e tem apenas um estado excitado que está na região espectral do infravermelho próximo, com comprimento de onda de 980 nm. Usando a concentração desejada desse íon dentro do hospedeiro, ele se torna um bom sensibilizador para os íons ressonantes, já que esse íon exibe espectro de emissão que é pouco influenciado pela rede hospedeira [74]. A transição eletrônica ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} está representada na **Figura 14** abaixo.

Figura 14: Diagrama de nível de energia do Yb^{3+} .



A radiação emitida na fotoluminescência pode ter energia menor ou maior do que a energia dos fótons absorvidos, dependendo se o mecanismo envolvido no processo é linear ou não linear. Quando os fótons emitidos possuem energia menor do que os absorvidos, a fotoluminescência é Stokes, isto porque a diferença de frequência entre as radiações absorvida e emitida sofre um deslocamento e é chamado de deslocamento Stokes [81]. A **Figura 15** mostra a (a) absorção, (b) emissão e o (c) deslocamento no gráfico da intensidade em função do comprimento de onda.

Figura 15: Fotoluminescência Stokes [81].

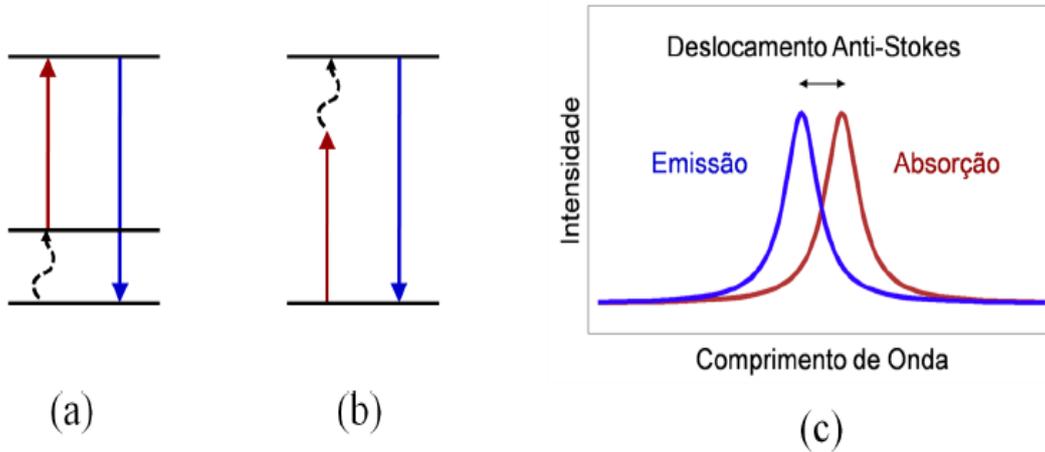


O deslocamento Stokes envolve a emissão de fônons para a rede. Na **Figura 15**, em (a) pode-se observar um processo ressonante, no qual o sistema absorve um fóton e é promovido a um estado excitado, de onde decai passando para um estado real de energia menor e emite um fônon. Na **Figura 15** (b), há um processo não ressonante, onde o sistema absorve um fóton e passa a um estado virtual, decaindo não radiativamente para um estado real de menor energia através da emissão de um fônon, para então decair radiativamente ao estado fundamental. Enquanto que na **Figura 15** (c) o gráfico mostra a emissão Stokes em comparação com a curva de absorção, enfatizando a diferença de energia entre ambos [81]. Esses processos dependem se estamos estudando íons terras raras ou materiais semicondutores.

O deslocamento anti Stokes ocorre quando a radiação emitida possui comprimento de onda menor do que a radiação usada na excitação, ou seja, a diferença de energia entre essas radiações é maior e pode ter diversas origens [77, 81]. A **Figura**

16, mostra a (a) absorção, (b) emissão e o (c) espectro com o deslocamento anti Stokes, da intensidade em função do comprimento de onda.

Figura 16: Fotoluminescência anti Stokes [81].



Na **Figura 16** (a) a amostra absorve um fóton da fonte de bombeamento em uma situação ressonante e um fônon da rede é aniquilado e, logo em seguida, um fóton de maior energia é emitido quando o átomo decair para o estado fundamental. Já na **Figura 16** (b), o processo é não ressonante e ambas as situações podem ser representadas pelo espectro da **Figura 16** (c), onde as curvas de absorção e emissão mostram o processo anti Stokes, dando ênfase ao deslocamento da energia [81].

Agora, vamos detalhar os fenômenos observados nesta tese, que são os processos de conversão ascendente e descendente de frequência.

3.2 Conversão Ascendente de Frequência

O processo de CAF é um mecanismo com sistema não paramétrico, não linear no qual os fótons são gerados com energia superior à energia de excitação dos fótons, ou seja, a amostra emite fótons com frequência maior do que a dos fótons absorvidos. Em geral, esse sistema ocorre por excitação sequencial ou multifônica por etapas, transferência de energia sucessiva e/ou cooperativa entre pares ou tríades de íons terras raras [77]. Esse fenômeno foi observado inicialmente nos íons terras raras, por Auzel [79] e por Ovsyankin e Feofilov [80], de maneira independente, em meados dos anos 1960.

Os fótons gerados por conversão ascendente de frequência são gerados por processos não lineares e, geralmente, são necessários dois ou mais fótons da fonte de excitação para obter a emissão de um fóton mais energético [82]. Isso ocorre porque a energia envolvida no sistema é conservada e a intensidade de luz anti Stokes emitida I_{AS} é proporcional à intensidade de luz incidente na amostra:

$$I_{AS} = \alpha I_L^N \quad (1)$$

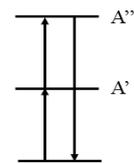
onde α é uma constante de proporcionalidade, I_L é a intensidade do laser de bombeamento e N é o número de fótons absorvidos por cada fóton gerado no processo de conversão ascendente. Diferentes processos de excitação podem dar origem a fótons anti Stokes, sejam eles observados em íons isolados ou envolvendo mais de um íon, ressonantes ou não ressonantes. Porém, quando o processo é não ressonante, a participação de fônons da rede é necessária, de maneira que o processo de interação luz-matéria conserve a energia.

Existem numerosos esquemas para a realização de excitação de conversão ascendente de frequência. Podemos citar o clássico, que é o sequencial ou absorção multifônica, na qual ocorre a absorção no estado excitado e uma muito eficiente que é a transferência sequencial de energia. Nesta seção, vamos discutir um pouco a respeito desses processos.

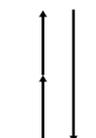
3.2.1 Processos ressonantes

No processo de CAF envolvendo um íon, podemos citar a absorção sequencial de dois fótons, a geração de segundo harmônico e ainda dois fótons absorvidos simultaneamente. Nesses mecanismos há a participação de apenas um íon, o que significa que a CAF deve depender linearmente da concentração do íon terra rara contido na amostra. Detalhadamente:

1. Absorção sequencial de dois fótons: nesse processo, um íon é promovido a um estado excitado (A') através da absorção de um fóton e, logo em seguida, outro fóton excita este mesmo íon a um nível mais energético (A''), como pode ser visto na figura ao lado.

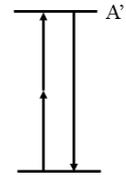


2. Geração de segundo harmônico (GSH): nesse processo, a luz interage com dois fótons e transfere energia do estado fundamental para os



níveis virtuais, emitindo luz com o dobro da frequência da luz incidente, ou seja, dois fótons de frequência ω são destruídos e um fóton de frequência 2ω é criado, simultaneamente, como mostrado na figura.

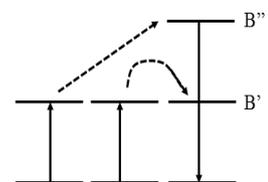
3. Dois ou mais fótons absorvidos simultaneamente: nesse processo, o íon absorve dois fótons simultaneamente e atinge um estado excitado (A'), ou seja, dois fótons são absorvidos simultaneamente para levar um íon que se encontra em seu estado fundamental a um estado excitado. Isso ocorre porque a energia de apenas um fóton não é suficiente para excitar o íon, como ilustrado na figura.



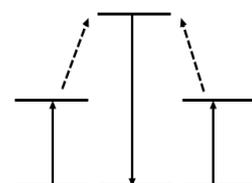
A absorção de estado excitado (ESA) (do inglês *excited state absorption*), também conhecido por absorção sequencial multifônica é um processo que foi proposto por Bloembergen, em 1959 [77], a fim de construir contadores quânticos de estado sólido para infravermelho.

Quando o processo é cooperativo, que envolve mais de um íon é possível que a interação entre os íons vizinhos seja capaz de acoplar seus níveis de energia. A distância entre esses íons, determinada pela concentração, é importante, visto que ela caracteriza a eficiência do sistema [81]. Isso ocorre porque, quando os íons ativos estão localizados a uma distância suficientemente curta um do outro, a interação entre eles pode ocorrer e novos processos de conversão ascendente de frequência ocorrem, onde dois ou mais íons podem contribuir para um processo de absorção ou emissão [77]. Os processos cooperativos que envolvem mais de um íon são descritos a seguir:

- Transferência de energia por adição de fótons: nesse processo, dois íons que estão no estado excitado transferem energia para outro íon, onde esse íon vai a um nível (B'') tendo passado por um estado intermediário (B'). A transferência de energia dos íons doadores não precisa ser, necessariamente, de forma simultânea.

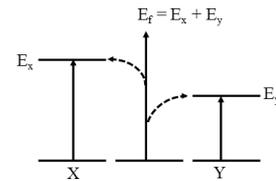


- Luminescência cooperativa: nesse processo, dois íons em seus respectivos estados excitados interagem, decaem simultaneamente para o estado fundamental, emitindo um fóton com comprimento de onda menor do que o do fóton

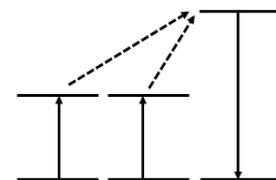


absorvido por um único íon. Nesse processo há interação coulombiana.

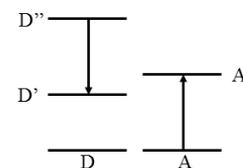
- Absorção cooperativa: aqui um único fóton é absorvido por um conjunto de íons, com energia E_f . A condição de ressonância é obedecida se a soma das energias relativas aos estados referentes a esse grupo de íons for igual à energia do fóton incidente. Na figura ao lado, os íons X e Y, com energia E_x e E_y , respectivamente, participam do processo contribuindo com energias dos seus respectivos estados excitados. Desta forma, a condição de ressonância é dada por $E_f = E_x + E_y$.



- Sensibilização cooperativa: ocorre quando dois íons transferem suas energias simultaneamente a um terceiro íon, que atinge um determinado estado excitado, sem que exista um estado intermediário. O íon aceitador é promovido de seu estado fundamental para um estado excitado com energia correspondente a duas vezes a energia do íon doador, para o caso ressonante, como podemos ver na figura. Quando há incompatibilidade de energia, eles podem ser compensados pela emissão ou absorção de fônons ópticos da matriz hospedeira.

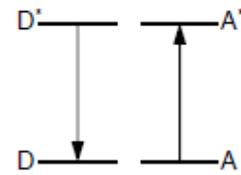


- Relaxação cruzada: nesse tipo de processo de transferência de energia, o sistema está inicialmente com o íon doador em um estado excitado (D'') e o íon aceitador no estado fundamental. O íon doador relaxa para um estado excitado intermediário (D') e transfere parte de sua energia para o aceitador que é promovido ao estado excitado (A'), como podemos ver na figura. Para ocorrer a relaxação cruzada é necessário que a diferença de energia entre os estados (D'') e (D') seja aproximadamente igual ao valor da energia associada ao nível (A') do íon aceitador. Os dois íons (doador e aceitador) podem ou não ser do mesmo elemento químico e ambos podem estar em estados excitados. Esse



mecanismo também é responsável pela supressão da fluorescência, o efeito que é chamado *quenching*³.

- Transferência de energia ressonante: nesse caso, o íon doador é rebaixado do estado excitado (D') ao estado fundamental e, como há ressonância, ele transfere sua energia de excitação para promover o íon aceitador do estado fundamental para um estado excitado (A').



Os processos de fotoluminescência podem ocorrer simultaneamente, para diferentes casos. Em 1990, Auzel publicou um trabalho onde mostrou a eficiência quântica nos mecanismos de conversão ascendente de energia em sistemas acoplados, e apresentou diferentes resultados para diferentes mecanismos [79]. Nesse trabalho, ele forneceu a ordem de magnitude de alguns mecanismos, calculados em cm^2/W e que foram normalizados pelo fluxo incidente. A transferência de energia por absorção de fótons é o processo mais eficiente, seguidos pela absorção sequencial de dois fótons, sensibilização cooperativa, luminescência cooperativa, geração de segundo harmônico e excitação por absorção de dois fótons. Os valores da eficiência quântica de cada processo equivalem a 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-8} , 10^{-11} e 10^{-13} , respectivamente.

Os processos cooperativos são mais eficientes que os processos em um único tipo de íon, porém, os casos não podem ser generalizados. Concentrações razoáveis e/ou aglomerados de íons, interferem diretamente nesses efeitos [81,83]. Por isso é difícil saber qual mecanismo é predominante em uma amostra e os casos são analisados a partir dos resultados experimentais.

3.2.2 Processos não ressonantes

A maioria dos processos de conversão ascendente de frequência e que envolvem os íons terras raras são não ressonantes e um dos responsáveis por isso é o alargamento não homogêneo dos níveis energéticos desses íons, que faz com que cada um deles tenha uma estrutura de níveis particular. Quando o processo é não ressonante, é necessária a participação de fônons da rede, através de emissão ou absorção, para que a

³ Na Figura é possível observar que a fluorescência que partiria do estado excitado (D'') foi suprimida devido à ocorrência da relaxação cruzada. Essa supressão contribui para a redução do tempo de vida do estado excitado, pois constitui um outro canal de relaxação, além dos usuais decaimentos radiativos e multifônicos.

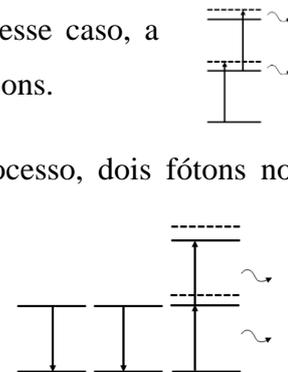
condição de conservação de energia seja obedecida. Esses processos, principalmente quando envolvem absorção de fônons, são menos prováveis quando estão em baixas temperaturas, porque a população de fônons na amostra fica reduzida, ou seja, as transições que envolvem os fônons são atenuadas [83]. Vimos um exemplo na seção anterior, no caso do processo anti Stokes, visto na **Figura 16** (b), onde é necessária a absorção de um fônons para obter a ressonância perfeita. Se o fóton incidente tiver comprimento de onda menor do que o equivalente a determinada transição na amostra, é necessário a emissão de um fônons ao invés de sua absorção, que é visto na **Figura 15** (b) do deslocamento Stokes. Mas, ambas as Figuras em (a), mostram casos ressonantes em que há participação de fônons e podem ser afetados por mudanças de temperatura no material.

Os casos nos processos não ressonantes podem ser:

- Transferência de energia assistida por absorção e emissão de fônons: Na seção anterior vimos o caso ressonante. No caso não ressonante, quando há incompatibilidade de energia entre a energia de transição dos íons aceitador e doador, o processo de transferência de energia ainda pode ocorrer, mas com a participação de fônons ópticos. Neste caso então, chamado de mecanismo de transferência de energia assistida por fônons, qualquer incompatibilidade de energia existente é compensada com a criação ou aniquilação de fônons ópticos.



- Absorção sequencial de dois fótons assistida por fônons: nesse caso, a absorção de dois fótons permite somente a criação de dois fônons.
- Transferência de energia por adição de fótons: nesse processo, dois fótons no estado excitado e um íon no estado fundamental, com a transferência de energia de um dos íons no estado excitado para o íon no estado fundamental, o íon que está no estado fundamental faz a transição para o nível mais energético e com a transferência de energia do segundo íon que também está no estado excitado, o estado final do sistema consiste no íon que saiu do estado fundamental, foi para o estado excitado ainda mais energético e os íons que

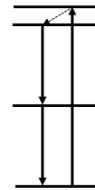


estavam no estado excitado vão para o estado fundamental. Esse processo mostrou-se bastante eficiente na obtenção da segunda transição.

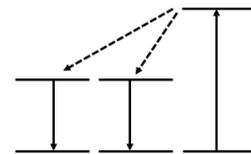
3.3 Conversão Descendente de Frequência

O processo de CDF consiste na absorção de um fóton de maior energia e emissão de um ou mais fótons de menor energia. Esse processo está baseado no princípio do deslocamento Stokes que, como já vimos, ocorre quando a radiação de excitação de maior energia é convertida em uma radiação de emissão de energia menor. Esse processo foi proposto por Dexter, no final dos anos 1950, onde ele o observou em diversos materiais [84]. O efeito de conversão descendente de frequência pode ser realizado por um único íon ou mais íons. Dos mecanismos presentes nesse tipo de processo, podemos citar:

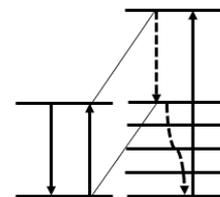
- Emissão em cascata: esse processo é realizado por apenas um íon. Ele consiste na excitação de um único íon e da emissão, subsequente, de dois fótons.



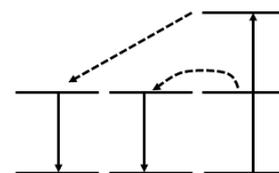
- Transferência de energia cooperativa: aqui, são utilizados dois íons, onde um íon doador absorve um fóton de maior energia e transfere essa energia para dois ou mais íons que realizam a emissão de luz com menor energia.



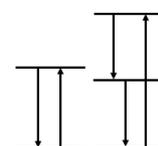
- Transferência de energia assistida por fônons: nesse caso, parte da energia absorvida pelo íon doador é transferida de forma ressonante para um íon aceitador, que emite luz de menor frequência. O restante da energia é dissipada através de fônons.



- Transferência de energia sequencial: nesse caso, também conhecido como transferência de energia em duas etapas, através de um nível intermediário no íon sensibilizador ressonante com os níveis excitados do aceitador, a energia é transferida em parte e não simultaneamente.



- Relaxação cruzada: por fim, na relaxação cruzada, a energia de um íon localizado no estado excitado é parcialmente transferida para um íon vizinho, deixando ambos em estados de menores energias, de



onde decaem rapidamente para seus respectivos estados fundamentais, ou seja, ambos os íons decaem não radiativamente para seus estados fundamentais.

O processo de conversão descendente de frequência é dividido em duas categorias: o “*downshifting*” e o “*quantum cutting*”. O *downshifting* é um processo que engloba os processos em que um fóton de alta energia absorvido é convertido em um fóton de baixa energia. Nesse processo, são geradas perdas energéticas por emissão de fônons. Já o processo de *quantum cutting*, um fóton absorvido é “cortado” em um ou mais fótons de menor energia. Os processos que citamos aqui são mecanismos do *quantum cutting*, em que dois fótons são emitidos para um fóton absorvido, exceto o caso da transferência de energia assistida por fônons.

3.4 Transferência de energia

A absorção e/ou transferência de energia se dá por intermédio de um íon característico, o emissor, incorporado a uma matriz. Quando excitado, o íon sofre decaimento emitindo radiação de menor energia que a fonte incidente, no caso da CDF. Em alguns casos, o íon ativador não apresenta configuração capaz de absorver a energia de excitação direta, então é utilizado um íon sensibilizador que absorve essa energia e a transfere para o centro emissor que então decai emitindo luz, como foi discutido. Existem três processos de transferência de energia entre um íon doador e um aceitador, que pode ser ressonante, não ressonante e transferência de energia não radiativa assistida por fônons. O processo de transferência de energia entre íons é um dos principais temas tratados no nosso trabalho e esse mecanismo é um instrumento viabilizador de diversos processos cooperativos, tendo como manifestação macroscópica a diminuição do tempo de vida dos diversos estados excitados.

Portanto, nesta seção, vamos dar um pouco de atenção a esse processo, fazendo uma breve discussão.

3.4.1 Transferência de energia ressonante

O processo de transferência de energia pode envolver no mínimo um par de íons, ou seja, um doador e um aceitador, ou mais de um íon doador e mais de um íon aceitador simultaneamente [81]. Dentre os processos possíveis, o mais simples é o de transferência de energia ressonante entre um par de íons, o qual é um processo que ocorre quando a transferência acontece através da emissão de radiação pelo sensibilizador e reabsorção dos fótons emitidos pelo aceitador [82].

Se houver uma interação entre dois sistemas eletrônicos, sendo essas interações do tipo interação de troca, interação de supertroca ou interação multipolar, a energia absorvida pelo íon sensibilizador pode ser transferida para o íon ativador. O acoplamento de íons adjacentes pode surgir via interação de troca, se as funções de onda se sobrepõem diretamente; via interação de supertroca, quando estão envolvidos íons não adjacentes ou via interações multipolares elétricas e magnéticas [82].

A teoria envolvida no processo de transferência de energia foi explicada por Förster e Dexter [85], entre os anos de 1948 e 1965, de maneira independente. Eles exploraram a transferência de energia não radiativa ressonante entre um par de íons e as transições proibidas de dipolo, respectivamente. Nesse trabalho, partindo da suposição de baixas concentrações de íons, de modo a não haver superposição entre as funções de onda, nem a formação de aglomerados, eles avaliaram os processos pelos quais a energia de excitação é transferida do íon doador (D) para o íon aceitador (A). Os resultados obtidos com esse trabalho resultaram na expressão para a taxa de transferência de energia ressonante (W_{DA}) por unidade de tempo, dada por:

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_D^* \psi_A | H_{DA} | \psi_D \psi_A^* \rangle|^2 \int g_D(\omega) g_A(\omega) d\omega \quad (2)$$

onde ψ_D^* , ψ_D , ψ_A^* , ψ_A são as funções de onda do estado excitado e fundamental dos íons doador D e ativador A, respectivamente. H_{DA} é o hamiltoniano de interação para a transição entre os dois íons, $g_D(\omega)$ e $g_A(\omega)$ são as funções de forma de linha das transições $\psi_D^* \rightarrow \psi_D$ e $\psi_A \rightarrow \psi_A^*$. O elemento de matriz de transição entre os íons pode lidar com a interação elétrica multipolar, interação de troca e interação virtual de troca de fônons. Isso ocorre porque esse elemento corresponde à amplitude de probabilidade dos íons nos estados $|\psi_D^* \psi_D\rangle$ fazerem uma transição para $|\psi_D \psi_A^*\rangle$ com a ação de H_{DA} .

A equação (2) para a taxa de transferência de energia ressonante é necessária apenas para a transição de energia ressonante, porque a integral de superposição que aparece na equação diminui muito rapidamente à medida que aumenta a incompatibilidade de energia entre as energias doadoras e receptoras. Essa equação depende fortemente da superposição entre as funções de forma de linha contidas na integral de superposição, impossibilitando sua aplicação ao caso não ressonante, onde a superposição entre $g_D(\omega)$ e $g_A(\omega)$ é muito pequena.

3.4.2 Transferência de energia não ressonante

Pesquisas sobre a dependência da transferência de energia com a concentração das amostras de alguns materiais, como o rubi, e mostraram que a energia aparentemente não se conservava. Essa diferença de energia era da ordem de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, o que a teoria de Dexter não era capaz de explicar. Diante dos fatos, Imbusch [81] sugeriu a emissão de um fônon como meio de compensar essa incompatibilidade. Então, foi proposto o processo de transferência de energia não ressonante, demonstrando a eficácia da assistência de fônons, onde a absorção ou emissão de fônons da rede é necessária para se conservar a energia. Em outras palavras, o processo de transferência de energia radiativa não ressonante ocorre da interação eletrônica entre os níveis doador do sensibilizador e aceitador do ativador, sem envolver a emissão de fótons reais. A interação que dá origem à transferência espacial de energia é uma interação eletromagnética multipolar e a energia transferida pelo doador é aproximadamente a mesma que pode ser absorvida pelo aceitador.

A equação do modelo fenomenológico de relaxação multifônica é válida para descrever a taxa de transição não radiativa no processo de transferência de energia não ressonante:

$$W_{DA}(T) = W_{DA}(0) \left[\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right]^{\Delta E/\hbar\omega} \quad (3)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia média de fônon necessária para preencher a lacuna de energia no processo. No caso de temperatura constante, temos:

$$W_{DA} = B e^{-\Delta E} \quad (4)$$

onde B é um valor constante.

3.4.3 Transferência de energia não radiativa assistida por fônons

As interações que são responsáveis pelo comportamento entre os íons levam em conta os possíveis pares de íons do sistema, porque o processo de transferência de energia entre os íons é um canal a mais de relaxação e isso se manifesta macroscopicamente através da redução do tempo de vida dos estados excitados. O processo de transferência de energia assistida por fônons também trata de uma transferência envolvendo a interação eletromagnética, mas nesse caso, há a necessidade

da assistência de fônons para absorver (ou fornecer) o excesso (ou falta) de energia no balanço energético entre energia doada pelo sensibilizador e absorvida pelo aceitador.

Considerando os íons doador (D) e aceitador (A) de energia aleatoriamente distribuídas em sítios na rede, de forma que C_A e C_D são sítios ocupados pelos íons aceitador e doador, respectivamente. Seja $A_i(t)$ a probabilidade de encontrar o íon localizado no sítio i no estado excitado, tal que:

$$\frac{dA_i}{dt} = -[W_R + \sum_{i \neq j} W_{ij}]A_i(t) + \sum_{j \neq i} W_{ji}A_j(t) \quad (5)$$

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

$$I(t) = \sum_i \langle A_i(t) \rangle \quad (6)$$

onde $A_i(t)$ é a solução da equação de evolução temporal. Separando as contribuições de transições radiativas e transferências de energia, temos:

$$\langle A_i(t) \rangle = e^{-\gamma_R t} F(t) \quad (7)$$

onde γ_R é a taxa total de decaimento radiativo, $F(t)$ é a função de transferência e seu cálculo exato só é possível nos casos limites em que a transferência de energia entre doadores é muito rápida ou em que não há transferência de energia entre doadores. No primeiro limite os íons doadores podem interagir uns com os outros e conseqüentemente, se $t = 0$ é o tempo a partir do qual existe uma fonte de excitação sobre o sistema, todos os íons terão igual probabilidade de estarem excitados para $t > 0$. Neste caso, $F(t)$ pode ser escrita como:

$$F(t) = \exp[-\sum_{n \neq o} W_{on} t] \quad (8)$$

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

A partir do segundo limite, o qual não há transferência de energia entre doadores, Hirayama e outros pesquisadores [81,78] estudaram a função de decaimento da luminescência do doador $\Phi(t)$. Nesse trabalho, eles partiram da probabilidade $p(t)$ de

encontrar o doador no estado excitado no tempo t e observaram que essa probabilidade decaí exponencialmente, quando não há aceitadores presente:

$$p(t) = e^{-t/\tau_0} \quad (9)$$

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

$$p(t) = e^{-t/\tau_0} \prod_{k=1}^N e^{-n(R_k)t} \quad (10)$$

onde $n(R_k)$ é a taxa de transferência de energia entre o doador e o aceitador k , a uma distância R_k . Quando esses resultados são incorporados à função de decaimento da luminescência do doador $\Phi(t)$, temos então:

$$\Phi(t) = e^{-t/\tau_0} \lim_{N, V \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{V} \int_0^R e^{-n(R)t} R^2 dR \right\}^N \quad (11)$$

onde V é o volume considerado grande o suficiente para conter um número macroscópico de aceitadores, com N e $V \rightarrow \infty$, mas com a concentração de aceitadores, N/V , finita. Essa função $\Phi(t)$ é proporcional à intensidade de luminescência e por isso é chamada de função de decaimento da luminescência do doador, que pode ser calculada se soubermos a dependência da taxa de transferência de energia com a separação iônica.

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

$$n(R) = \frac{(R_0/R)^S}{\tau_0} \quad (12)$$

onde S é um número positivo e é igual a 6 se a interação entre os íons for do tipo dipolo-dipolo, 8 se a interação for do tipo dipolo-quadrupolo e 10 se for quadrupolo-quadrupolo e τ_0 é o tempo de vida radiativo. Esses valores são aceitáveis considerando um potencial de interação do tipo dipolo-dipolo, que apresenta dependência radial com a distância interiônica de R^{-3} , dipolo-quadrupolo, com distância radial de R^{-4} e

quadrupolo-quadrupolo, com distância de R^{-5} . Essas distâncias multipolares dependem da taxa de probabilidade de transição não espontânea entre os estados final e inicial da matriz do hamiltoniano de interação H_{DA} . Depois de estudarem as equações de taxa e funções de proporcionalidade, Hirayama chegou à seguinte expressão para $\Phi(t)$:

$$\Phi(t) = \exp\left[\frac{-t}{\tau_0} - \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{3/s}\right] \quad (13)$$

onde c é a concentração de aceitadores, $c_0 = 3/(4\pi R_0^3)$ é definido como concentração crítica e $\Gamma(1 - 3/s)$ é a função gama no ponto $(1 - 3/s)$. Depois de explicitar a função de transferência de Hirayama e explorar a probabilidade $p(t)$, o comportamento dinâmico das emissões é descrito por:

$$I(t) = I_0 \exp\left[\frac{-t}{\tau_0} - p(t)\right] \quad (14)$$

onde τ_0 é o tempo de vida radiativo calculado através da teoria de Judd – Ofelt.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas as sínteses e dopagens dos materiais utilizados, os tipos de medidas realizadas, as fontes de excitação e o aparato experimental usados ao longo do trabalho. As fontes de excitação utilizadas foram três lasers, operando em 355 nm, 375 nm e 1064 nm.

4.1 Sínteses das amostras vítreas

Dando continuidade à seção 2.1, que abordou os vidros fluorogermanato e telureto de zinco, vamos apresentar as sínteses e dopagens dessas matrizes.

a. Síntese da matriz fluorogermanato

As amostras são produzidas com reagentes de alta pureza da Aldrich, que são as substâncias modificadoras PbF_2 e CdF_2 . No entanto, o processo de síntese da amostra é iniciado pelo metagermanato de chumbo (PbGeO_3), que foi preparado a partir da fusão do óxido de chumbo (PbO) e do óxido de germânio (GeO_2), ambos em estado sólido. A preparação deste composto consiste em três etapas: separação e pesagem das massas, homogeneização, fusão e resfriamento. Na primeira etapa é feita a separação das massas e pesagem dos dois reagentes, que são medidos em uma proporção de 1 mol - 1 mol (1g de GeO_2 para 2,13g de PbO). Essas medidas foram feitas para a produção de 20g de PbGeO_3 [57]. A homogeneização é feita em um almofariz de ágata para misturar os reagentes em pó, que depois é colocado na estufa a 80°C por 1h, para que o n-heptano, que é utilizado como meio homogeneizante, seja eliminado. Essa reação é representada por $\text{PbO} + \text{GeO}_2 \rightarrow \text{PbGeO}_3$.

b. Dopagem da matriz de fluorogermanato

Em seguida é adicionado o íon terra rara que se deseja trabalhar, na forma de óxido. Depois de adicionar o íon terra rara, a matriz vítrea tem, por exemplo, a seguinte estrutura: $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2 + \alpha\text{TR}^{3+}$, onde α representa a concentração do TR^{3+} (α %mol) que desejamos. Após essa homogeneização, a mistura é colocada em um cadinho de Pt/Au e levada para o forno a 900°C por 30 minutos. Após esta etapa, a amostra é rapidamente retirada do forno e colocada em uma placa metálica à temperatura ambiente e prensada com outra placa metálica, também em temperatura ambiente [53,54,57]. Considerando que utilizamos duas proporções diferentes para a mesma matriz vítrea, a matriz formada por $70\%\text{PbGeO}_3:15\%\text{PbF}_2:15\%\text{CdF}_2$, foi dopada com 0.1Tm^{3+} e com 0.1Ho^{3+} e codopada com $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ com concentrações que variam

em $0.1\text{Tm}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ($x=0.1; 0.2; 0.3; 0.4$) em mol% e a matriz formada por $80\%\text{PbGeO}_3:10\%\text{PbF}_2:10\%\text{CdF}_2$ foi dopada com 1.0Sm^{3+} , 1.0Tb^{3+} e 1.5Tb^{3+} e codopada com dois conjuntos de $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ onde as concentrações variam em $1.0\text{Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25$ e 1.50) e $1.5\text{Tb}^{3+}/y\text{Sm}^{3+}$ ($y=0.2; 1.0$) em mol%. Esta é mais uma etapa que é muito importante ser feita o mais rápido possível, proporcionando à mistura um choque térmico, com o objetivo de evitar a cristalização das amostras [53].

c. Síntese da matriz telureto de zinco

Os reagentes utilizados para a síntese desse material são da Aldrich e tem como substância formadora o dióxido de telúrio (TeO_2) e substância modificadora o óxido de zinco (ZnO). O processo de síntese da amostra foi feito a partir do método de fusão de ambas as substâncias, em estado sólido. Inicialmente é feita a separação e pesagem do material, que conta com dois reagentes, pesando $159,60\text{g}$ de TeO_2 e $81,37\text{g}$ de ZnO . Com esses pesos, o fator de massa resultante é de $0,2162\text{g}$ para a matriz vítrea. Após a fusão, é feita a síntese, pulverização e dopagem da matriz. A matriz vítrea foi sintetizada em 800°C por 10 min usando um cadinho de platina. O material aquecido foi resfriado em temperatura ambiente.

d. Dopagem da matriz telureto de zinco

Depois de pulverizar a matriz, temos a etapa de dopagem, onde o íon terra rara é adicionado, na forma de óxido. Nessa etapa, o íon terra rara é adicionado e a matriz agora tem nova estrutura, $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$ (mol%) + βTr^{3+} (%wt), onde β representa a concentração do TR^{3+} (β wt%) que estamos investigando. Agora, essa mistura é colocada no cadinho de platina, que vai ao forno sob 800°C por 10 min e é rapidamente resfriado pressionado entre duas placas de grafite a 300°C , onde foi mantido por aproximadamente 12 h para reduzir as tensões internas do sistema vítreo solidificado. A primeira matriz vítrea foi dopada com 1.0 e 2.0 mol% de Tm^{3+} e de Dy^{3+} , codopada com 1.0 $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ($x=0; 1.0$) e $\text{Tm}^{3+}/y\text{Dy}^{3+}$ ($y=0; 0.1; 0.3; 0.5; 1.0; 2.0$) em mol%. A segunda matriz, usada no último estudo apresentado nesta tese, foi dopada com 0.2 de Tm^{3+} , 0.3 de Tb^{3+} e 0.5 mol% de Sm^{3+} e tridopada com 0.2 $\text{Tm}^{3+}/0.3$ Tb^{3+}/x Sm^{3+} ($x=0.25; 0.35; 0.5; 1.0$) e 1.0 $\text{Tm}^{3+}/1.0$ Tb^{3+}/y Sm^{3+} ($y=0.05; 0.10; 0.20; 0.25$) em mol%.

A amostra vítrea apresenta boa qualidade óptica, transparência na região espectral entre 400 – 2800 nm e estabilidade contra a umidade atmosférica. É um vidro que incorpora bem os íons terras raras, além de apresentar algumas vantagens, como a formação vítrea, que ajuda bastante no desenvolvimento do trabalho.

4.2 Medida de absorção

As medidas de absorção foram realizadas no espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050, com medidas que variam nas regiões do UV, visível e infravermelho próximo, em um intervalo de 250 nm a 2500 nm, com resolução de até 0,5 nm. As amostras foram fixadas em uma placa de metal acoplada no equipamento e inicialmente foi feita a linha de base para posteriormente realizarmos as medidas experimentais, controlando todo o sistema através de um software conectado ao aparelho. O espectro de absorção das amostras vítreas, de uma maneira geral, tem uma forte absorção na região do UV, isso porque, abaixo de 300 nm toda radiação é absorvida pelo vidro e a maioria se comporta de maneira idêntica. O que diferencia a absorção dos vidros nessa região é o gap óptico. Os espectros de absorção óptica foram obtidos em temperatura ambiente.

4.3 Medida de excitação

A medida de excitação foi realizada no espectrofluorímetro Horiba NanoLog, usando filtros que variam de acordo com o objetivo, observando o comprimento de onda no qual se deseja estudar. Este comprimento de onda varia conforme a emissão de maior intensidade do íon terra rara que está sendo medido. O comprimento de onda do equipamento utilizado varia em uma região de 200 a 850 nm, com resolução de 1 nm. A partir deste espectro, detectamos os melhores comprimentos de onda de excitação daquela amostra que se deseja trabalhar e depois realizamos as medidas de luminescência. Os espectros de excitação foram obtidos em temperatura ambiente.

4.4 Fonte laser 355 nm

O laser 355 nm, na região do UV, é um laser Quase-CW (Paladin Compact 355-4000, Coherent, EUA), operando com potência máxima de 4,0 W e taxa de repetição de operação em torno de 120 MHz. Para as medidas realizadas nesse trabalho, usamos uma potência fixa em 20 mW, devido à alta eficiência do laser e evitando que a amostra fosse danificada.

4.5 Fonte laser 375 nm

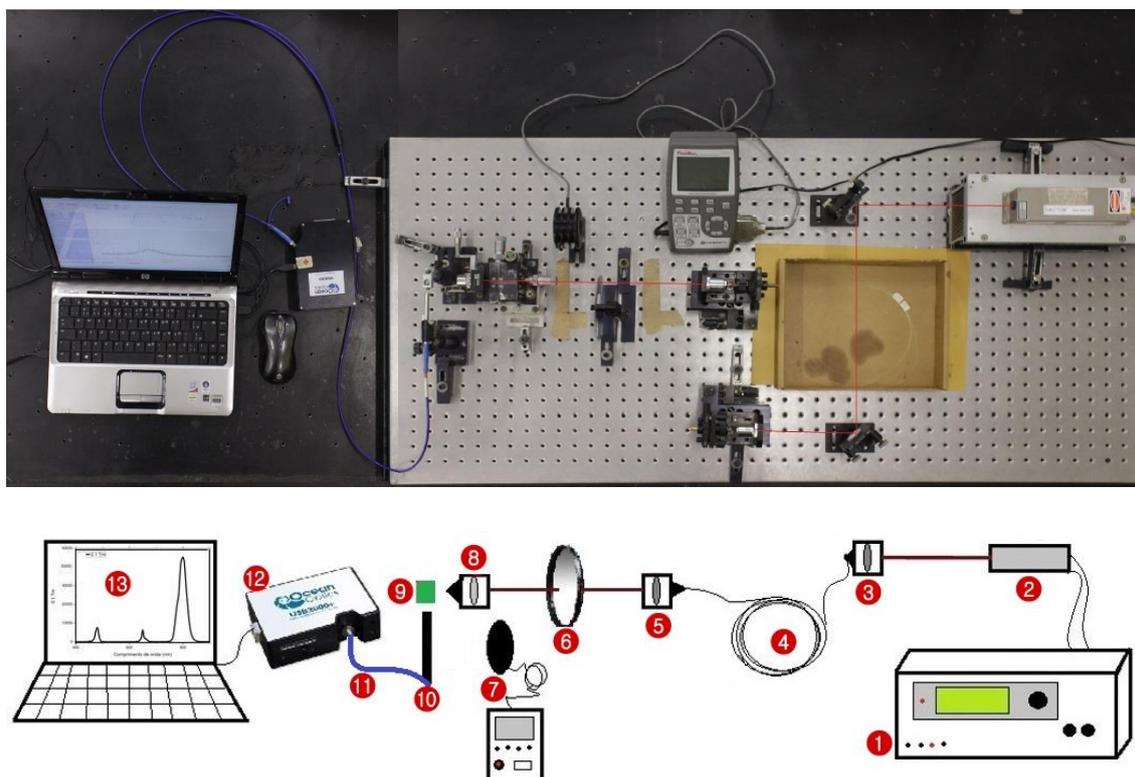
O laser operando em 375 nm, é um laser OBIS (OBIS, Coherent), que opera com potência fixa de 16 mW.

4.6 Fonte laser 1064 nm

Gouveia-Neto propôs um mecanismo de excitação para o íon Tm^{3+} tendo como fonte de partida a banda de absorção em 1200 nm e observou que é bastante eficiente e a utilizou como uma etapa no processo de excitação por CAF [37]. Esse trabalho deu origem a uma série de aplicações, onde foi mostrada a eficiência dessa metodologia.

O comprimento de onda de excitação em 1200 nm foi gerado pelo espalhamento Raman estimulado em uma fibra óptica de SiO_2-GeO_2 , que é conhecido como processo de espalhamento Raman estimulado (SRS) em fibras ópticas [96]. A fonte fundamental é um laser Q-switched $Nd:YVO_4$ (Vector 1064-3000-30) operando em 1064 nm, que fornece uma potência média de 3W, com pulsos de duração na faixa de 9 a 20 ns e operando com frequência de pulso em torno de 13 kHz. Usando uma lente com distância focal de 5 cm, o feixe de saída da fibra, com potência de 160 mW era focalizado na amostra que tem espessura de 1 a 2 mm. Este esquema é apresentado nas **Figura17** (a) e (b).

Figura17: Esquema experimental da coleta de dados (a) na foto e (b) em diagrama de bloco.



A **Figura 17** (b), no sistema de bloco, enumera os equipamentos usados seguindo a ordem: (1) controlador do laser, (2) laser, (3) lente objetiva, (4) fibra óptica, (5) lente objetiva, (6) filtro de densidade, (7) medidor de potência, (8) lente objetiva, (9) amostra, (10) detector, (11) fibra óptica, (12) espectrômetro e o (13) computador pessoal, com o software. Foi usado um medidor de potência, para atestar a potência de entrada e saída da fibra e o sinal de luminescência foi coletado por uma fibra bifurcada e direcionada para o espectrômetro da Ocean Optics que tem resolução espectral de ~1 nm e varia na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

Em todas as fontes, o sinal de luminescência foi coletado e direcionado para um espectrômetro UV-VIS-NIR (Ocean Optics HR4000) integrado a uma fibra óptica com resolução espectral de ~1,0 nm, operando na faixa de 194 – 1136 nm. Depois de coletados os espectros em todas as fontes de excitação, toda a análise foi feita no computador pessoal.

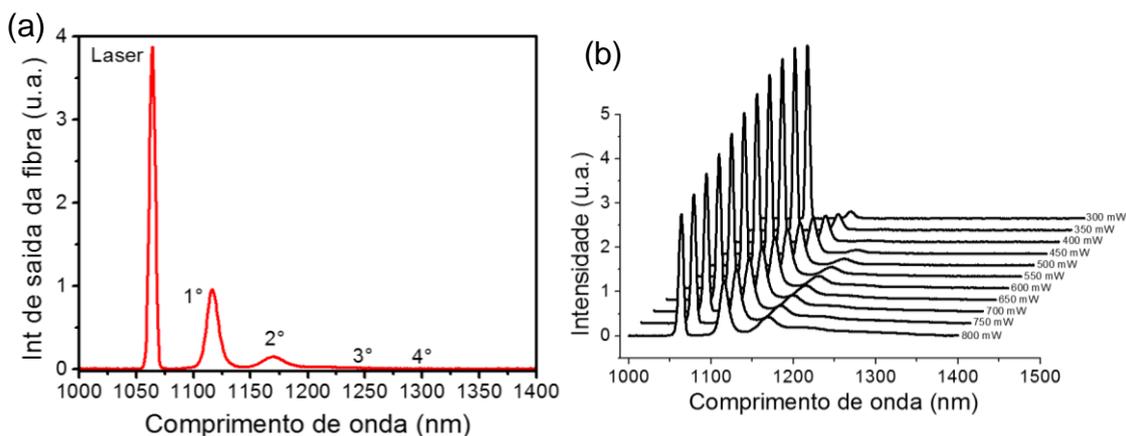
4.6.1 Mecanismo de excitação por CAF

Para o mecanismo de excitação utilizado como fonte para o 1200 nm, o feixe de bombeamento de 1064 nm proveniente do laser Nd:YVO₄ foi injetado em uma fibra óptica de SiO₂-GeO₂, padrão monomodo, de 5m de comprimento e diâmetro de ~10 µm, como descrito anteriormente, obtendo uma eficiência de acoplamento em torno de 35%. A luz de saída da fibra consistia da radiação fundamental do laser de 1064 nm e a cascata formada pelo espalhamento Raman estimulado gerava bandas de emissão em torno de 1.12, 1.18, 1.24 e 1.30 µm, que correspondem ao 1°, 2°, 3° e 4° Stokes, respectivamente, como podemos ver na **Figura 18**.

A **Figura 18** (a) mostra o espectro de emissão gerado dentro da fibra a partir do espalhamento Raman estimulado e o destaque é dado aos espectros variando a potência de incidência. Essa potência foi variada de 300 a 800 mW, como podemos ver na **Figura 18** (b), dando passos de 50 mW e, então, foi observado que a potência era otimizada em 500 mW, a qual adotamos para o desenvolvimento do trabalho. Essa potência produzia 160 mW de potência média de saída da fibra.

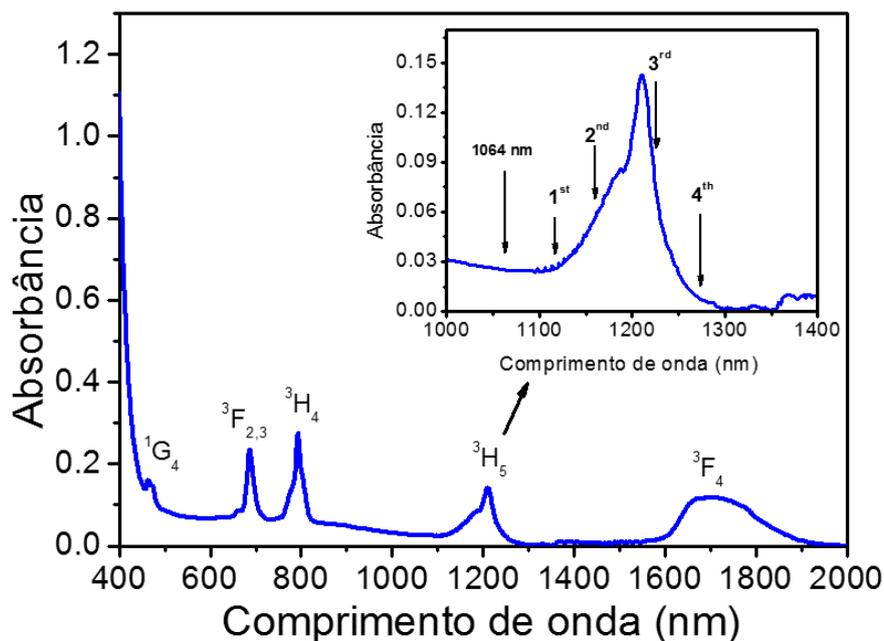
A potência otimizada em 500 mW foi distribuída em 56% para a banda do laser de 1064 nm, 27% para o 1° Stokes, 8% para o 2° Stokes e 9% para o 3° Stokes, correspondendo a 86, 44, 14 e 16 mW, respectivamente.

Figura 18: (a) Espectro de emissão dos Stokes gerados na fibra ao incidirmos 1064 nm e (b) os espectros variando a potência de incidência.



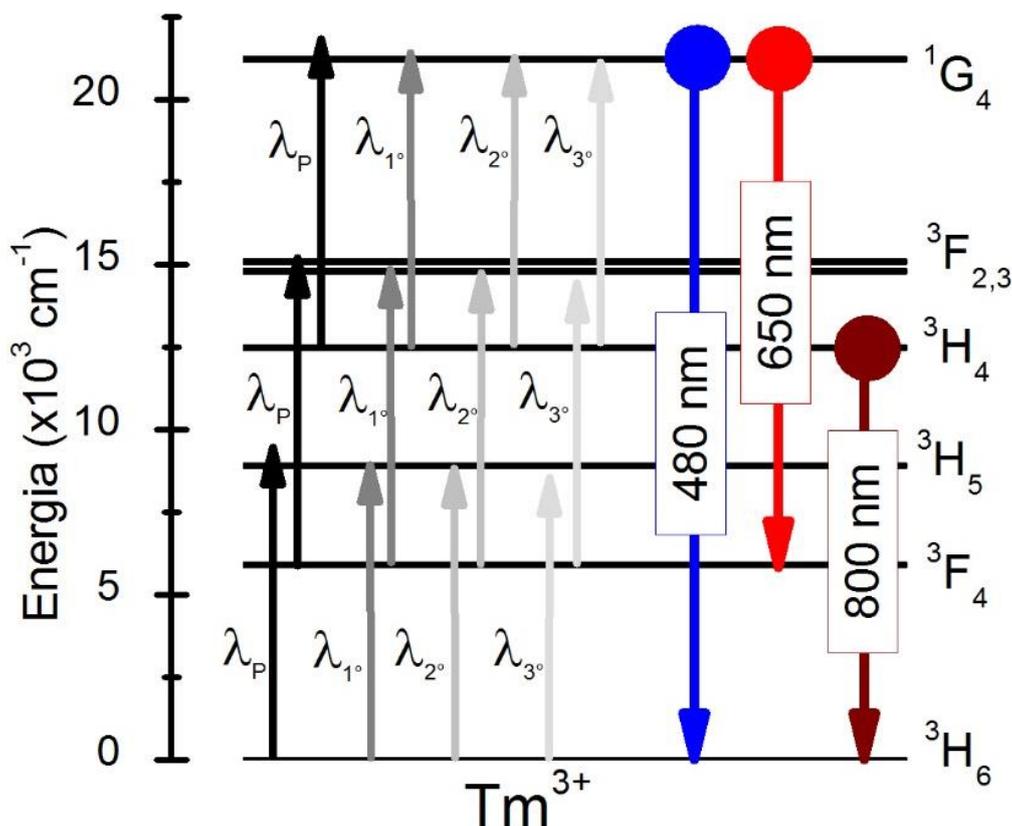
A quantidade de emissões Stokes e a quantidade de potência em cada componente do comprimento de onda dependem da potência do laser acoplado à fibra e do comprimento da fibra [96]. O primeiro Stokes coincide com uma banda de absorção característica do Tm^{3+} , no nível $^3\text{H}_5$, que é a banda de absorção em 1200 nm, enquanto os outros Stokes estão próximos, como pode ser visto na **Figura 19**.

Figura 19: Espectro absorção da matriz fluorogermanato dopada com Tm^{3+} e em destaque o espectro de absorção da banda em torno de 1200 nm.



Essa banda de absorção foi usada como ponto de partida da rota de excitação e os resultados são bastante favoráveis, como discutiremos a seguir. Na **Figura 20** temos o diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} indicando o mecanismo de excitação CAF e os estados excitados do Tm^{3+} .

Figura 20: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} e os Stokes gerados pela fibra.



As múltiplas excitações indicadas pelos $\lambda_{P,1^{\circ},2^{\circ}}$ e 3° são o laser, o primeiro, o segundo e o terceiro Stokes, respectivamente, seguido das emissões do Tm^{3+} , que veremos adiante.

Esse mecanismo é utilizado no desenvolvimento do Capítulo 5, seções 5.1 e 5.3.

4.7 Medidas de tempo de vida

Em ordem de analisar o processo de transferência de energia, uma das abordagens de comprovar a existência desse processo é através da medida de tempo de vida. A medida de tempo de vida foi realizada em um sistema composto por um espectrofluorímetro (TCSPC Nanolog, Horiba), uma lâmpada pulsada (FL1040-1457B-3714, Horiba) fixada em 464 nm, um espectrômetro (iHR 320, Horiba) conectado a um módulo de aquisição de dados (SpectrAcq2, Horiba) e um detector fotomultiplicador. O tempo de vida foi calculado usando a expressão:

$$\tau_{eff} = \int_0^{\infty} [I_{em}(t)dt] / I_{em}(0),$$

onde τ_{eff} é o tempo de vida efetivo calculado, $I_{em}(t)$ é a intensidade que depende do tempo de emissão e $I_{em}(0)$ é a intensidade inicial em $t = 0$ [97], logo após o desligamento da lâmpada.

4.8 Coordenada de Cor/Diagrama de cromaticidade

A medida da coordenada de cor é realizada depois que os espectros de luminescência das amostras já foram analisados. Para gerar as coordenadas cromáticas, utilizamos o Spectra Lux, software usado para calcular as coordenadas CIE, que opera em uma gama de comprimento de onda entre 200 nm a 1100 nm, com resolução espectral de 0,27 nm. No entanto, é preciso converter os dados obtidos a partir das medidas de luminescência em formato *txt e limitar a região de comprimento de onda no espectro visível, entre 400 nm a 700 nm. Este software fornece os dados em coordenadas x, y e z, onde o somatório dessas coordenadas totalizam 1. Com a determinação das coordenadas de cromaticidade, temos o padrão do espectro de luminescência das amostras excitadas e, a partir de então, podemos calcular a temperatura de cor (dada em Kelvin (K)). Para o cálculo da temperatura de cor, utilizamos um site da internet, que fornece esta temperatura quando inserimos as coordenadas de cromaticidade. Este site foi desenvolvido por Bruce Justin Lindbloom e está disponível no seu endereço eletrônico (<http://www.brucelindbloom.com/index.html?ColorCalcHelp.html>).

5. Resultados e discussões

A geração de luz sintonizável apresenta inúmeras vantagens e, quando esse processo é mediado pela transferência de energia, é possível ajustar parâmetros como intensidade e concentração de íons terras raras e, assim, varrer a área de interesse dentro do diagrama de cromaticidade CIE.

Apresentamos até agora, as matrizes vítreas que foram utilizadas, bem como os íons terras raras que foram fundamentais para execução deste trabalho. Dito isso, podemos citar os comprimentos de onda que cada íon emite, observando a cor que é gerada dentro da sintonização. Para isso, usamos túlio para alcançar baixos comprimentos de onda, o érbio e o térbio para gerar a cor verde com maior intensidade, enquanto o disprósio apresenta bandas de emissões intensas no amarelo e o samário varre uma grande área da região vermelha do espectro eletromagnético. A eficiente interação entre esses e outros íons tem sido bastante explorada e podemos citar interações que ocorrem entre dois íons, como o $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [86], $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ [38], $\text{Eu}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ [39], $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ [40], $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ [42], $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [44], $\text{Eu}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [46], dentre outros e interações que ocorrem entre três íons, como $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [8], $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ [116], $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [141], $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ [142], $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ [144], dentre outros.

Neste capítulo, apresentarei em quatro seções os resultados obtidos ao longo do meu programa de doutorado, onde finalizei diversos trabalhos com ênfase na geração de luz mediada por transferência de energia e serão apresentados aqui. Como já foi dito, utilizamos vidros fluorogermanato e telureto de zinco, dopados com diferentes íons terras raras.

5.1 Luminescência mediada por transferência de energia entre Tm^{3+} e Ho^{3+} em vidros fluorogermanato

Os processos de transferência de energia envolvendo Tm^{3+} e Ho^{3+} em vidros e cristais tem recebido bastante atenção [90-93] e foram investigados para aplicação em laser de estado sólido no infravermelho próximo, com o uso de novas matrizes hospedeiras, e amplificadores de banda [92,93]. Nesta seção, propomos estudar os íons de Tm^{3+} e Ho^{3+} , excitados via conversão ascendente de frequência, os mecanismos de luminescência e a geração do componente verde nas cores primárias do RGB. Além

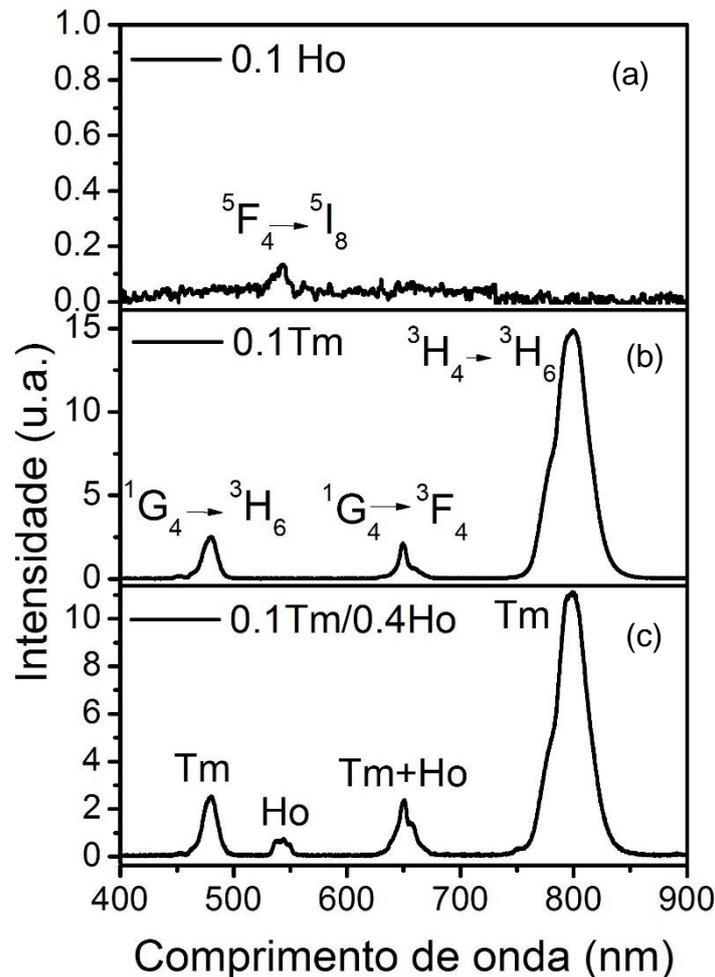
disso, vamos explorar a interação entre esses íons através do mecanismo de transferência de energia.

Neste estudo, utilizamos a matriz vítrea 70%PbGeO₃:15%PbF₂:15%CdF₂, dopada com 0.1Tm³⁺ e com 0.1Ho³⁺ e codopada com Tm³⁺/Ho³⁺ com concentrações que variam em 0.1Tm³⁺/xHo³⁺ (x=0.1; 0.2; 0.3; 0.4) em mol%.

5.1.1 Luminescência e transferência de energia

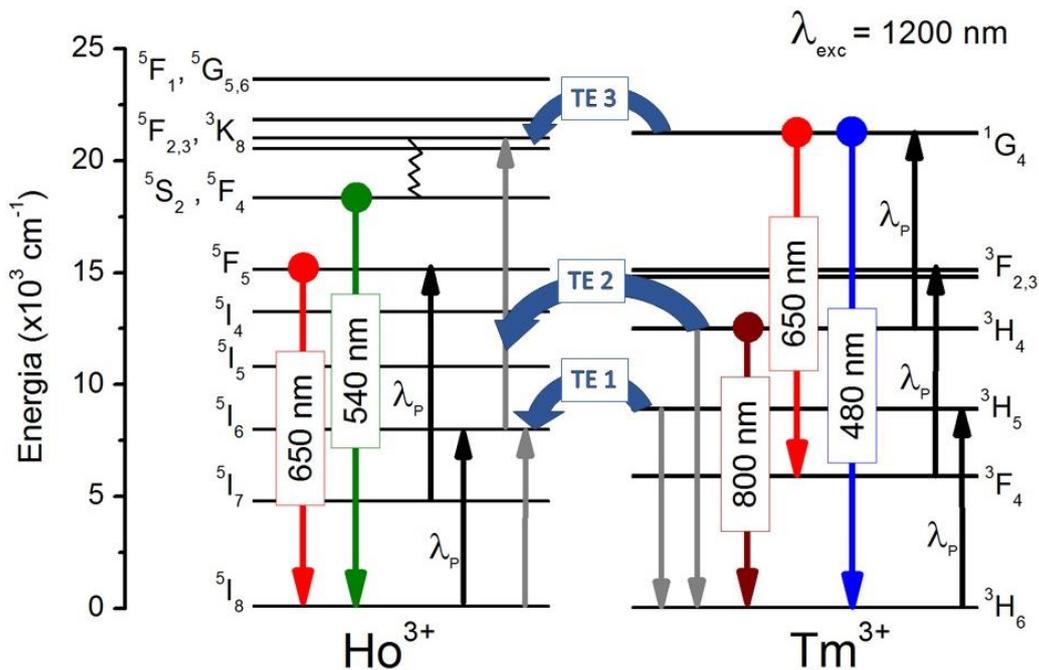
As primeiras medidas de luminescência foram realizadas para conhecimento dos íons e, de acordo com a **Figura 21**, elas mostram os espectros de emissão das amostras dopadas com 0.1Ho³⁺ e 0.1Tm³⁺ e a amostra codopada com 0.1Tm³⁺/0.4Ho³⁺, onde temos as emissões de cada íon. Estes espectros foram coletados nas condições descritas anteriormente, com comprimento de excitação de 1200 nm e potência do laser de 160 mW.

Figura 21: Espectro de emissão das amostras dopadas ((a)0.1Ho³⁺ e (b)0.1Tm³⁺) e codopadas ((c)0.1Tm³⁺/0.4Ho³⁺), sob excitação com comprimento de onda de 1200 nm.



No espectro de emissão das amostras monodopadas temos para a banda em 540 nm do (a) Ho^{3+} a transição ${}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ e para o (b) Tm^{3+} , as bandas de transição em 480, 650 e 800 nm que correspondem a ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$. A emissão em 540 nm que aparece na **Figura 21(a)** tem resolução não bem definida e aparece em uma escala pequena quando comparada ao gráfico (b), por exemplo. No entanto, quando essa amostra está codopada, como pode ser vista no gráfico (c), é possível observar que ela aparece em escala bem maior, quando comparada ao gráfico (a), apesar de aumentar em 4x a concentração do íon Ho^{3+} . Isso ocorre devido a transferência de energia proposta na **Figura 22**, que ocorre do Tm^{3+} para o Ho^{3+} .

Figura 22: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} e do Ho^{3+} com as respectivas rotas de transferência de energia.

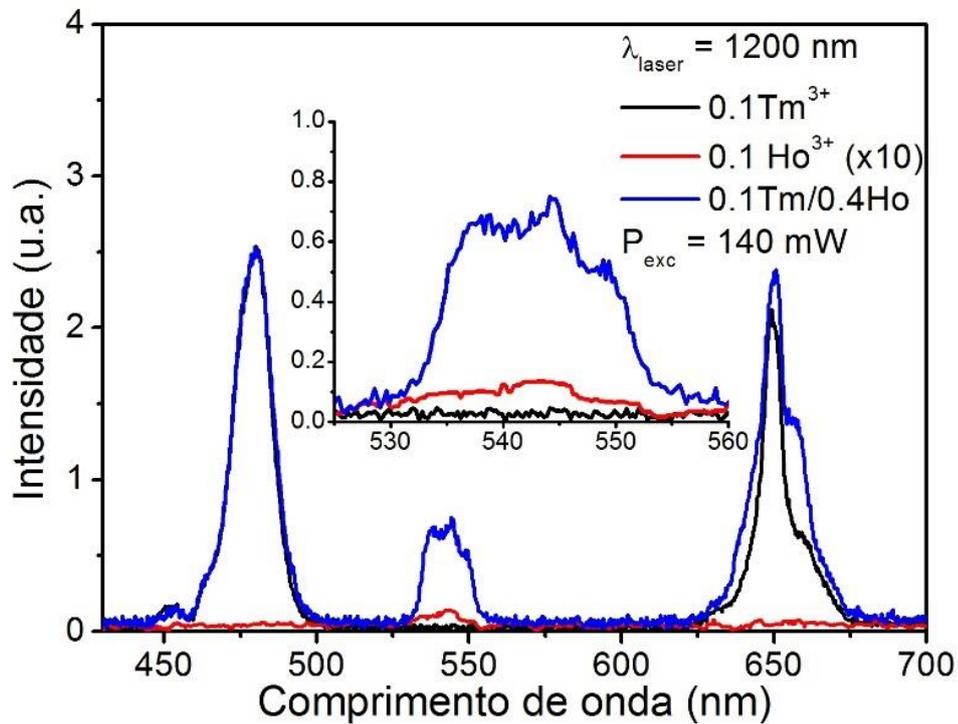


A rota de excitação para as emissões do Tm^{3+} (480, 650 e 800 nm) é devido à excitação do estado fundamental e absorção dos estados excitados mediados por multifônon. Enquanto a emissão do Ho^{3+} em 540 nm ocorre através da absorção do estado fundamental seguida da transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} conectando o ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{F}_2, {}^3\text{K}_8$ seguido de uma rápida relaxação de multifômons para o nível de emissão do verde (${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2$). Além disso, os processos de transferência de energia Tm^{3+} (${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) para Ho^{3+} (${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_6$) e Tm^{3+} (${}^1\text{G}_4$) para Ho^{3+} (${}^5\text{F}_2, {}^3\text{K}_8$) também ajudam a excitação por CAF do Ho^{3+} . Ou seja, o processo de transferência mais eficiente ocorre no TE1 ($\text{Tm}^{3+} ({}^3\text{H}_5) + \text{Ho}^{3+} ({}^5\text{I}_8) \rightarrow \text{Tm}^{3+} ({}^3\text{H}_6) + \text{Ho}^{3+} ({}^5\text{I}_6)$), seguidos pelos processos

TE2 ($\text{Tm}^{3+} (^3\text{H}_4) + \text{Ho}^{3+} (^5\text{I}_6) \rightarrow \text{Tm}^{3+} (^3\text{H}_6) + \text{Ho}^{3+} (^5\text{F}_2, ^3\text{K}_8)$) e TE3 ($\text{Tm}^{3+} (^1\text{G}_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5\text{F}_2, ^3\text{K}_8)$), como indicados na **Figura 22**.

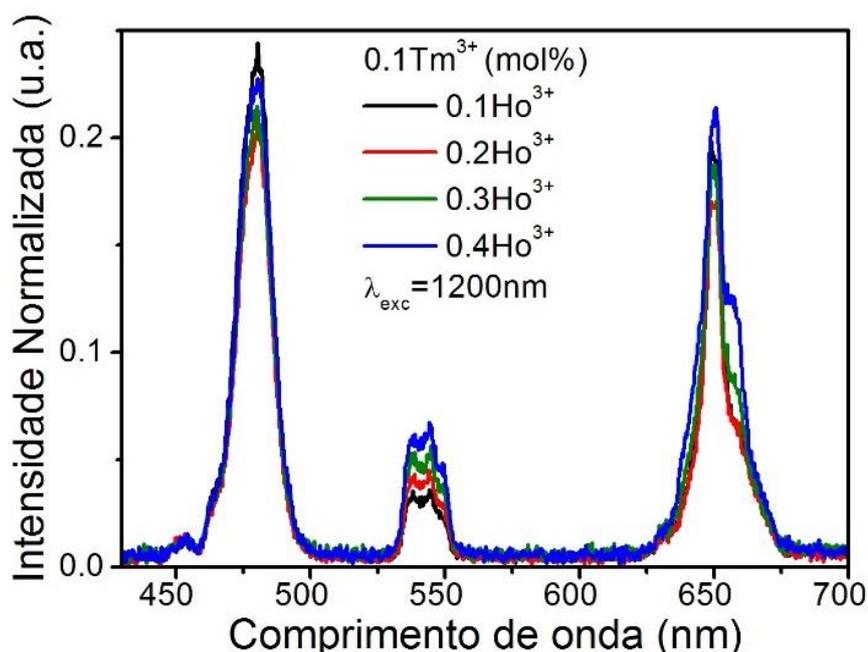
O processo de transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} é a principal contribuição para a população do nível $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ que corresponde a emissão no verde e que segue o processo de excitação CAF do Ho^{3+} . Neste processo, ocorre uma relaxação não radiativa e o íon decai para o nível $^5\text{F}_5$ que popula o nível de emissão do vermelho, emitindo em torno de 655 nm. Na **Figura 23** temos os espectros das amostras monodopadas (0.1Tm^{3+} e 0.1Ho^{3+}) e uma amostra codopada ($0.1\text{Tm}^{3+}/0.4\text{Ho}^{3+}$), onde a amostra codopada tem um aumento de um fator de 50x na emissão em 540 nm quando comparado às emissões em amostras monodopadas.

Figura 23: Espectro de emissão visível para amostras dopadas (0.1Tm^{3+} e 0.1Ho^{3+}) e codopadas ($0.1\text{Tm}^{3+}/0.4\text{Ho}^{3+}$).



Nesse gráfico, os espectros estão sobrepostos para comparação e também é possível ver que, para a emissão da amostra de Ho^{3+} , foi obtido um aumento de 10x, corroborando com a **Figura 21**, onde vimos que a emissão do Ho^{3+} é muito menor que os demais. Para fins comparativos, temos a **Figura 24**, normalizada no nível do Tm^{3+} (800 nm), onde os espectros das amostras codopadas com $0.1\text{Tm}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ($x=0.1; 0.2; 0.3; 0.4$) está apresentado.

Figura 24: Espectro de luminescência normalizado em 800 nm, variando a concentração de Ho^{3+} .



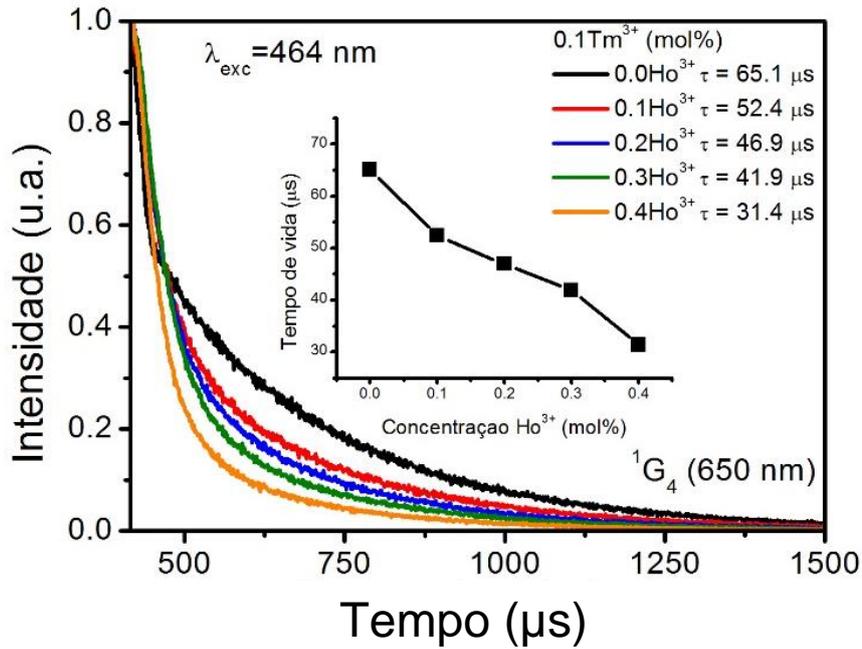
Nesse espectro é possível observar a variação na emissão verde característica do Ho^{3+} , que aumenta à medida que aumenta a concentração de Ho^{3+} , enquanto nas bandas do Tm^{3+} (azul e vermelho) ocorre uma diminuição nas emissões para a menor concentração de Ho^{3+} e isso ocorre porque a transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} diminui a população do nível $^3\text{H}_4$, causando uma diminuição na emissão do 800 nm e um aumento nas proporções de intensidade. Como já discutimos, espera-se a diminuição inicial das emissões do azul e vermelho do Tm^{3+} com o aumento da concentração de Ho^{3+} , porque a população do nível $^1\text{G}_4$ é inicialmente diminuída mais rapidamente que a do $^3\text{H}_4$, devido aos processos de transferência de energia, como podemos ver na **Figura 22**.

5.1.2 Medida de tempo de vida

O tempo de vida efetivo, obtido por integração das curvas normalizadas de decaimento das intensidades em torno de 650 nm, como nas **Figura 25** e **Figura 26**, dão uma descrição do decaimento radiativo que não são descritos por uma única função exponencial [98,99]. As curvas apresentadas na **Figura 25** correspondem às amostras monodopada de Tm^{3+} e codopadas $0.1\text{Tm}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ e 0.4), onde os tempos de vida são 65.1, 52.4, 46.9, 41.9 e 31.4 μs , respectivamente. Como era esperado, à medida que adicionamos Ho^{3+} , o tempo de vida no nível 650 nm do Tm^{3+} diminui, mostrando que a transferência de energia ocorre do Tm^{3+} para o Ho^{3+} . Essa

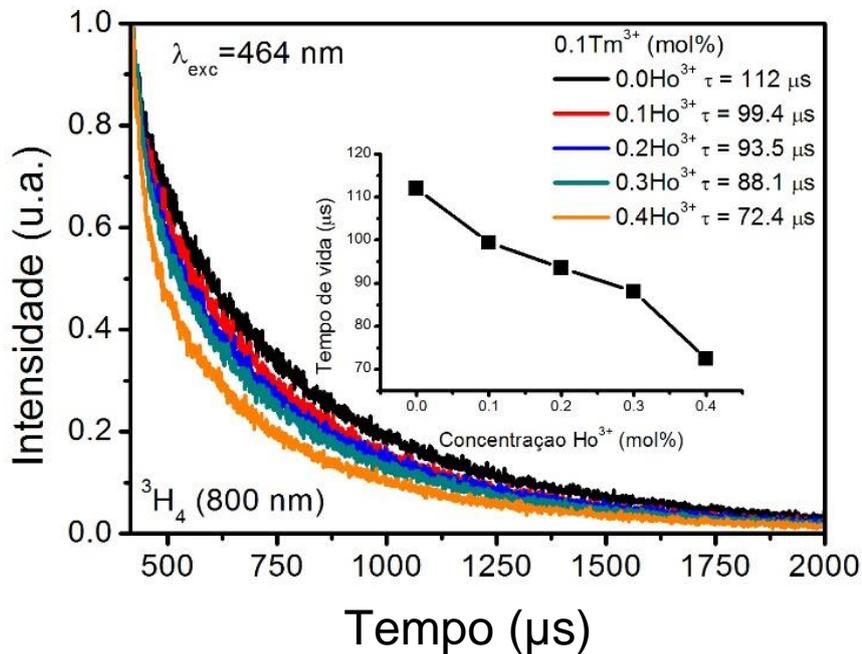
medida foi realizada com uma excitação em 464 nm, que é um comprimento de onda eficiente para excitação do Ho^{3+} .

Figura 25: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 650 nm do Tm^{3+} .



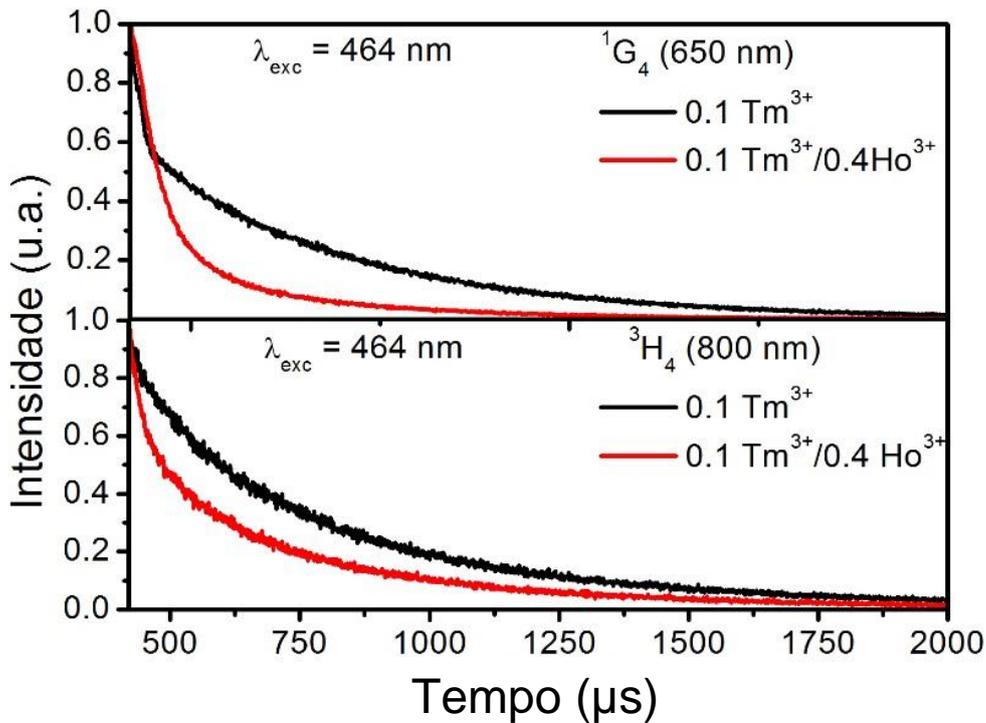
A medida do tempo de vida na **Figura 26** foi realizada com os mesmos parâmetros experimentais, porém para o nível 3H_4 referente a emissão em 800 nm do íon Tm^{3+} .

Figura 26: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 800 nm do Tm^{3+} .



Esse decaimento em 800 nm apresenta um comportamento menos acentuado quando comparado ao nível 650 nm e os tempos de vida são, respectivamente, 112, 99.4, 93.5, 88.1 e 72.4 μs . Quando comparamos os tempos de vida da amostra monodopada com a amostra codopada de maior concentração do Ho^{3+} , temos uma redução de cerca de 50% e 60%, para os níveis $^1\text{G}_4$ (650 nm) e $^3\text{H}_4$ (800 nm), respectivamente, como podemos ver na **Figura 27**.

Figura 27: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida dos níveis $^1\text{G}_4$ (650 nm) e $^3\text{H}_4$ (800 nm) do Tm^{3+} .



Usando o mesmo comprimento de onda de excitação, podemos observar a variação no tempo de vida dos dois níveis de energia do Tm^{3+} , onde o decaimento é bastante acentuado no nível $^1\text{G}_4$. Esses resultados corroboram com o mecanismo de excitação proposto para os níveis de emissão e a redução do tempo de vida observado na **Figura 27** reforça o papel principal desempenhado pelas rotas de transferência de energia TE1 e TE3, indicadas na **Figura 22**, porque contribuem para a depopulação dos níveis do Tm^{3+} , $^1\text{G}_4$ e $^3\text{H}_4$.

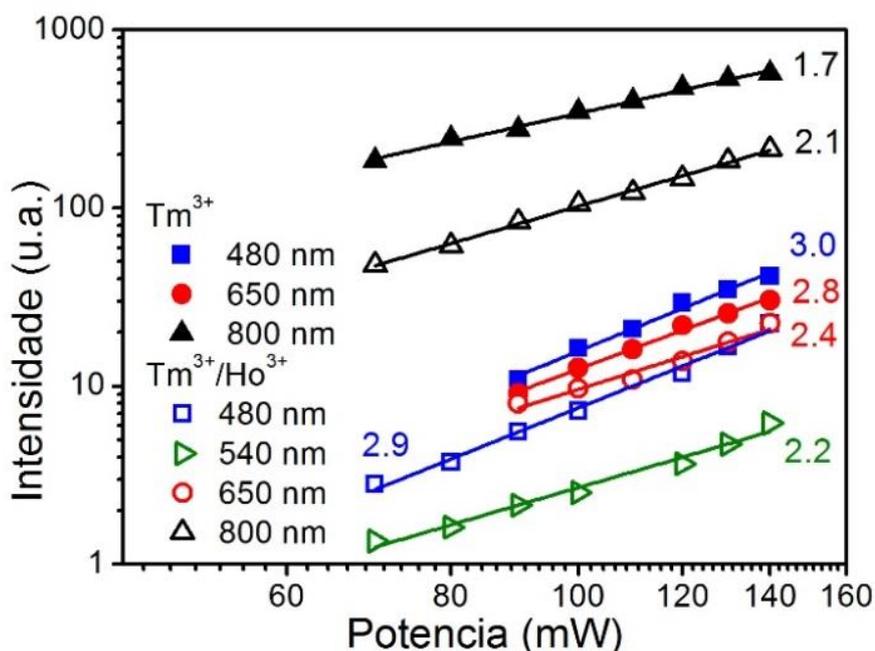
5.1.3 Lei de potência

O mecanismo de excitação usado nesse trabalho é o processo via CAF e esse processo ocorre quando é necessário mais de um fóton para excitar determinado estado. Calculamos a dependência da intensidade das emissões sob a potência de excitação e

essa dependência está disposta na **Figura 28**, um gráfico log-log, onde a inclinação da curva é usada para quantificar o número de fótons necessária para atingir cada nível energético.

De acordo com os resultados obtidos, o mecanismo *upconversion* responsável pela excitação utilizou dois fótons na emissão em 800 nm do Tm^{3+} tanto na amostra monodopada quanto na amostra codopada, que é uma emissão proveniente do nível $^3\text{H}_4$. As emissões nas cores verde e vermelho do Ho^{3+} têm, respectivamente, 2.2 e 2.4 fótons responsáveis pela sua emissão. Já a emissão na cor azul, tanto na amostra monodopada quanto da amostra codopada precisam de três fótons no processo *upconversion*. Essa emissão vem do nível mais energético ($^1\text{G}_4$) e vai diretamente para o estado fundamental ($^3\text{H}_6$).

Figura 28: Gráfico logarítmico da intensidade de emissão no visível e infravermelho como função da potência de excitação.



De uma maneira geral, podemos observar uma diminuição na inclinação das curvas para as emissões visíveis nas amostras codopadas, quando comparadas com as amostras monodopadas de Tm^{3+} , indicando um processo eficiente de transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} . Porém, a emissão de 800 nm na amostra monodopada de Tm^{3+} apresenta uma inclinação menor do que a amostra codopada. Esse comportamento é devido à alta eficiência de excitação do primeiro estado excitado ($^3\text{F}_4$), provocando saturação da emissão de 800 nm. Quando os íons do Ho^{3+} são adicionados às amostras,

o processo de transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} inibe esse processo de saturação drenando a população do primeiro estado excitado $^3\text{F}_4$, fazendo com que a inclinação dessa emissão aumente para o valor esperado.

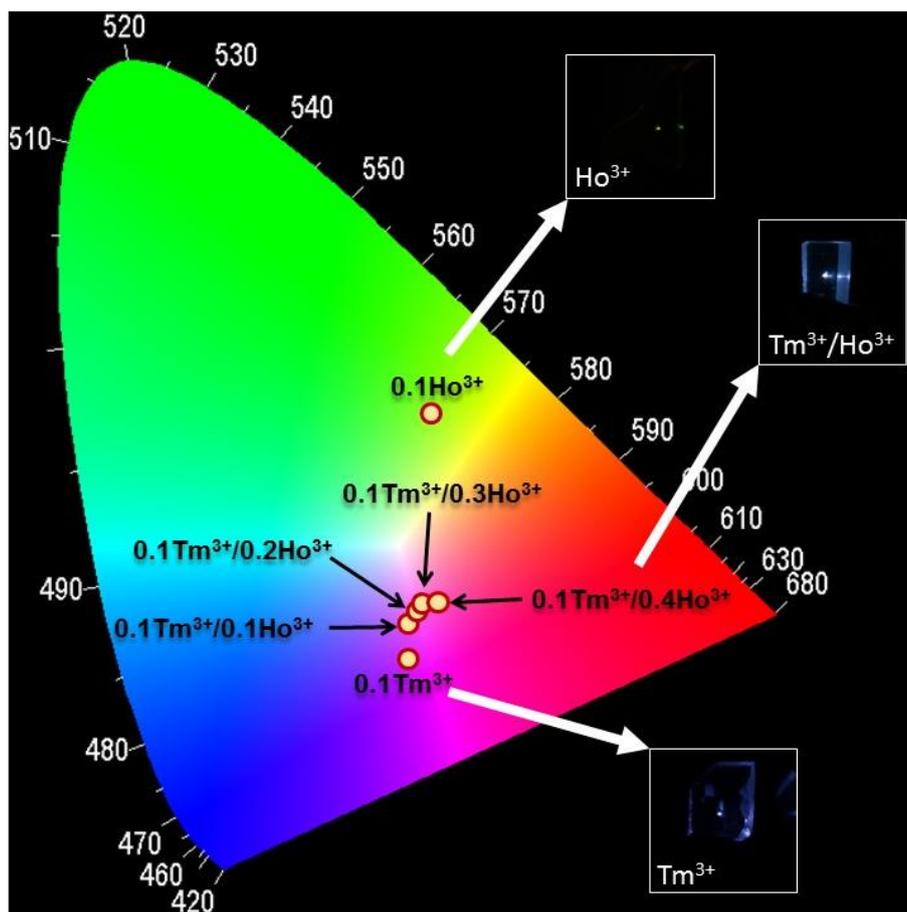
Como vimos na **Figura 21**, a emissão verde na amostra monodopada com Ho^{3+} dificilmente pode ser observada, porém, para a amostra monodopada com Tm^{3+} as emissões no visível são facilmente vistas. Quando juntamos esses íons em uma amostra codopada, observamos facilmente a emissão verde que é proveniente do Ho^{3+} , indicando que o Tm^{3+} desempenha um papel importante no mecanismo de excitação via *upconversion* para o Ho^{3+} .

Portanto, os resultados corroboram com o mecanismo de excitação proposto envolvendo o processo de transferência de energia com a absorção do estado excitado.

5.1.4 Diagrama de cromaticidade para Tm^{3+} e Ho^{3+}

As amostras utilizadas nesse trabalho apresentaram cores diferenciadas, que foram incorporadas no diagrama de cromaticidade CIE-1931 e estão dispostos na **Figura 29**. As fotos correspondem às amostras monodopadas (Tm^{3+} e Ho^{3+}) e à amostra codopada ($\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$).

Figura 29: Diagrama de cromaticidade das amostras de vidro fluorogermanado dopadas e codopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} , sob excitação 1200 nm.



As coordenadas de cor para as amostras monodopadas e codopadas são apresentadas na **Tabela 3** e estão em torno do magenta, exceto a amostra dopada com Ho^{3+} que está próxima ao verde.

Tabela 3: Coordenada de cor das amostras de Tm^{3+} e Ho^{3+} .

Amostra	(x,y)
0.1Ho^{3+}	(0.38, 0.47)
0.1Tm^{3+}	(0.35, 0.21)
$0.1\text{Tm}^{3+}/0.1\text{Ho}^{3+}$	(0.36, 0.25)
$0.1\text{Tm}^{3+}/0.2\text{Ho}^{3+}$	(0.36, 0.27)
$0.1\text{Tm}^{3+}/0.3\text{Ho}^{3+}$	(0.37, 0.27)
$0.1\text{Tm}^{3+}/0.4\text{Ho}^{3+}$	(0.39, 0.28)

A geração de luz que favorece o componente verde da luminescência, de uma maneira geral, é consequência da transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} , já que

em amostras monodopadas essa emissão é tão pouco eficiente que aparece de maneira pouco significativa.

5.1.5 Conclusões

Como propusemos, geramos luz multicolorida azul (480 nm), verde (540 nm) e vermelha (650 nm) em vidros fluorogermanato dopado com Tm^{3+} e Ho^{3+} . Essa geração de luz multicolorida é devido ao eficiente processo de transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} através da geração de emissão verde, que é associado ao Ho^{3+} . Todo esse processo foi possível devido a uma nova rota de excitação via conversão ascendente de frequência proveniente da transição $^3\text{H}_5$, relativo ao Tm^{3+} .

A eficiência do processo *upconversion*, combinada com a eficiente transferência de energia, populando o nível de emissão verde do Ho^{3+} foi responsável pelo resultado positivo desse trabalho, onde pudemos gerar luz verde.

5.2 Geração de luz sintonizável via transferência de energia entre Tb^{3+} e Sm^{3+} em vidros fluorogermanato

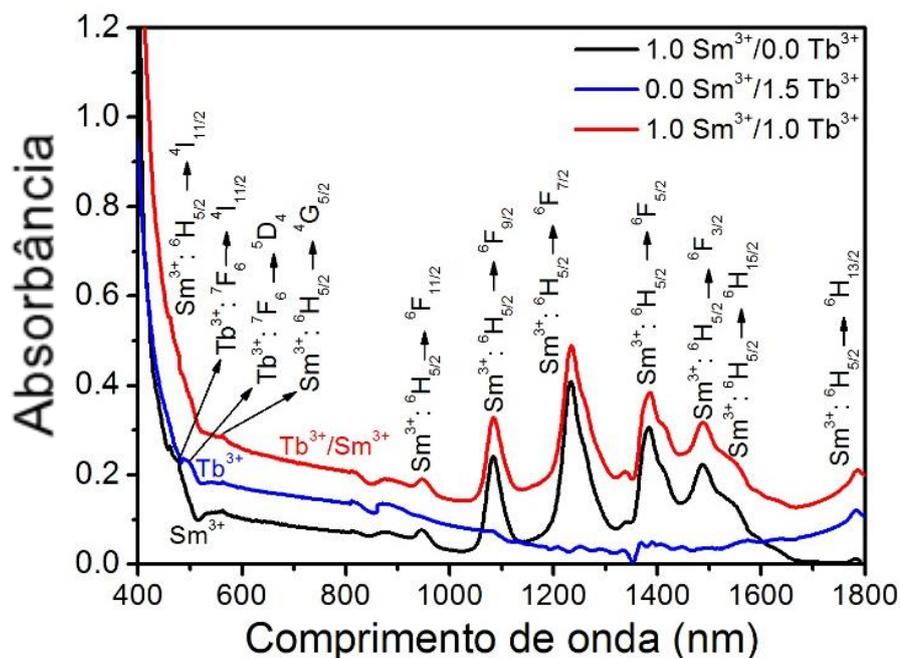
Os íons terras raras térbio (Tb^{3+}) e samário (Sm^{3+}), apresentam emissões bastante características na região do verde e vermelho, respectivamente. Vidros fluorogermanatos dopados com esses íons podem varrer uma região de bastante interesse no diagrama de cromaticidade e, com isso, gerar luz em torno de comprimentos de onda entre o verde até o vermelho, passando pelo laranja, quando excitados via *downconversion*.

Nesta seção, o objetivo é gerar luz policromática sintonizável na região que varia do verde ao vermelho quando excitados por luz UV e explorar o mecanismo de transferência de energia entre os íons do Tb^{3+} e Sm^{3+} para as amostras formadas por $80\% \text{PbGeO}_3:10\% \text{PbF}_2:10\% \text{CdF}_2$, dopada com 1.0Sm^{3+} , 1.0Tb^{3+} e 1.5Tb^{3+} e codopada com dois conjuntos de $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ onde as concentrações variam em $1.0\text{Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25$ e 1.50) e $1.5\text{Tb}^{3+}/y\text{Sm}^{3+}$ ($y=0.2; 1.0$) em mol%.

5.2.1 Luminescência e transferência de energia

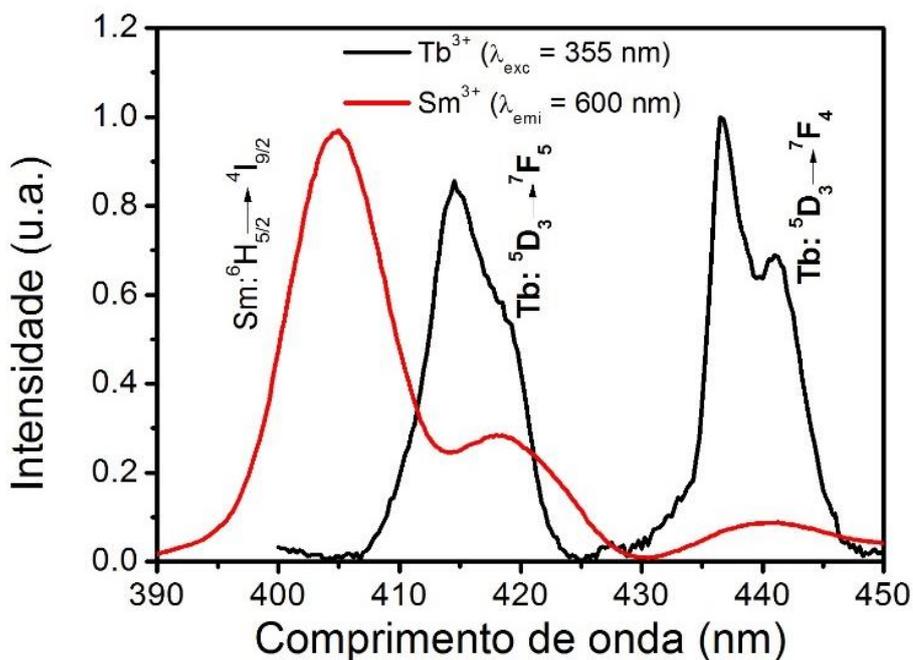
Os espectros de absorção das amostras contendo Tb^{3+} e Sm^{3+} foram medidos para observar as bandas de absorção dos íons e estão na **Figura 30**.

Figura 30: Espectro de absorção das amostras monodopadas de Sm^{3+} e Tb^{3+} e uma amostra codopada.



As bandas de absorção indicados na **Figura 30** estão relacionados com as transições eletrônicas que partem do estado fundamental do Sm^{3+} ($^6\text{H}_{5/2}$) e do Tb^{3+} ($^7\text{F}_6$). Porém, algumas transições não estão bem definidas no espectro de absorção, devido à sua baixa seção de choque de absorção e, como tal, são ofuscadas pela forte absorção de UV da matriz. Essas transições são importantes para definir os comprimentos de onda que serão utilizadas como fonte de excitação no trabalho e observarmos as possíveis rotas de transferência de energia. Uma dessas possíveis rotas de transferência de energia ocorre devido a superposição da banda de absorção do Sm^{3+} : $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ e a banda de emissão do Tb^{3+} : $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, dispostos na **Figura 31**.

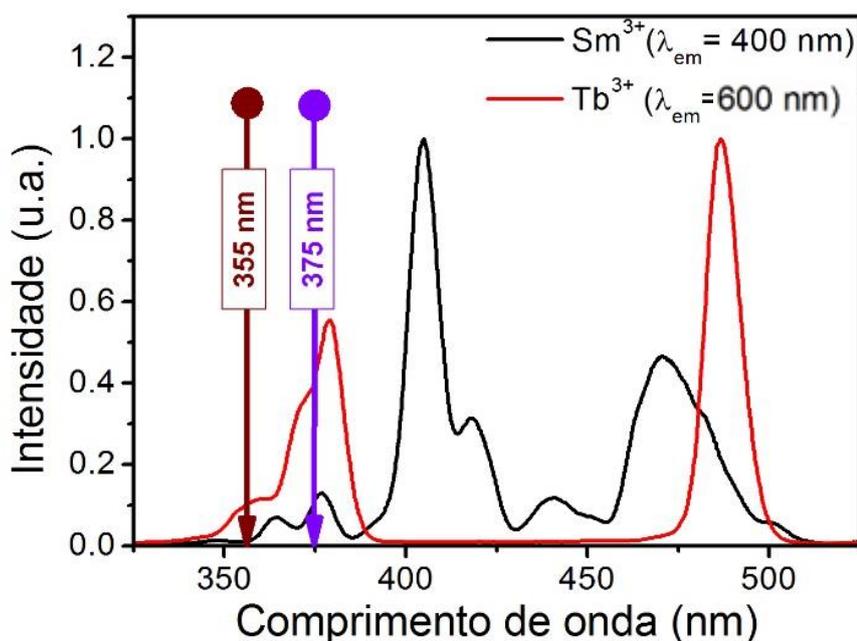
Figura 31: Superposição das bandas de absorção (linha vermelha) do Sm^{3+} e de emissão (linha preta) do Tb^{3+} .



A transferência de energia entre os íons doador e aceitador depende da distância média entre eles e da superposição espectral de emissão do doador e excitação do aceitador. Na **Figura 31**, temos que as bandas de emissão do íon doador (Tb^{3+}) estão superpostas às bandas de excitação do íon aceitador (Sm^{3+}), o que é bastante favorável e nos sugere uma transferência de energia envolvendo esses dois íons.

O espectro de excitação, na **Figura 32**, foi medido para obter o comprimento de onda de excitação adequado para o desenvolvimento do trabalho. Esses espectros exibem bandas bem definidas. Realizamos a medida em uma região entre 320 a 550 nm, aproximadamente.

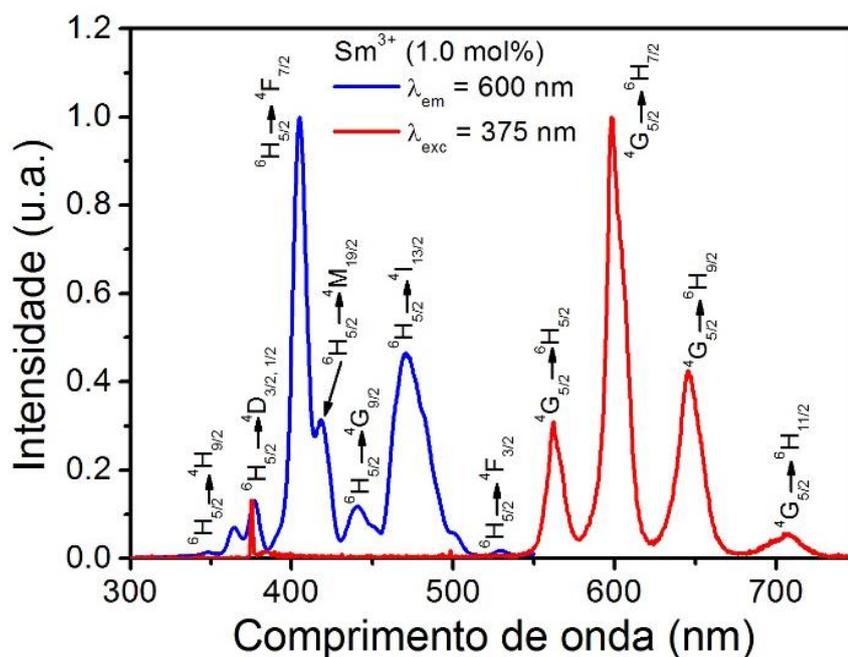
Figura 32: Espectro de excitação das amostras de Sm^{3+} ($\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$) e Tb^{3+} ($\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$).



Dois diferentes comprimentos de onda de excitação foram utilizados com o objetivo de ativar cada íon separadamente. Como podemos ver na **Figura 32**, o comprimento de onda de excitação 355 nm, a princípio, excita apenas o Tb^{3+} , enquanto o comprimento de onda 375 nm, apesar de excitar de maneira eficiente o Tb^{3+} , aparece exatamente no pico de excitação do Sm^{3+} . O Sm^{3+} é um íon que absorve bem na região do visível. Então, a maioria dos comprimentos de onda de excitação nessa região, conseguem excitar esse íon de maneira eficiente. Durante o desenvolvimento do trabalho, alguns testes foram realizados. Porém, não era possível observar o efeito da transferência de energia, porque o Tb^{3+} não é excitado dentro de uma região entre 390 a 480 nm, aproximadamente. Portanto, não conseguimos observar o efeito, então, descartamos as medidas.

As **Figura 33** e **Figura 34** mostram os espectros de excitação e de emissão para 1.0 Sm^{3+} e 1.0 Tb^{3+} , respectivamente. Nesses espectros é possível ver as emissões de cada íon, respeitando as absorções e emissões, seguidos dos níveis de energia.

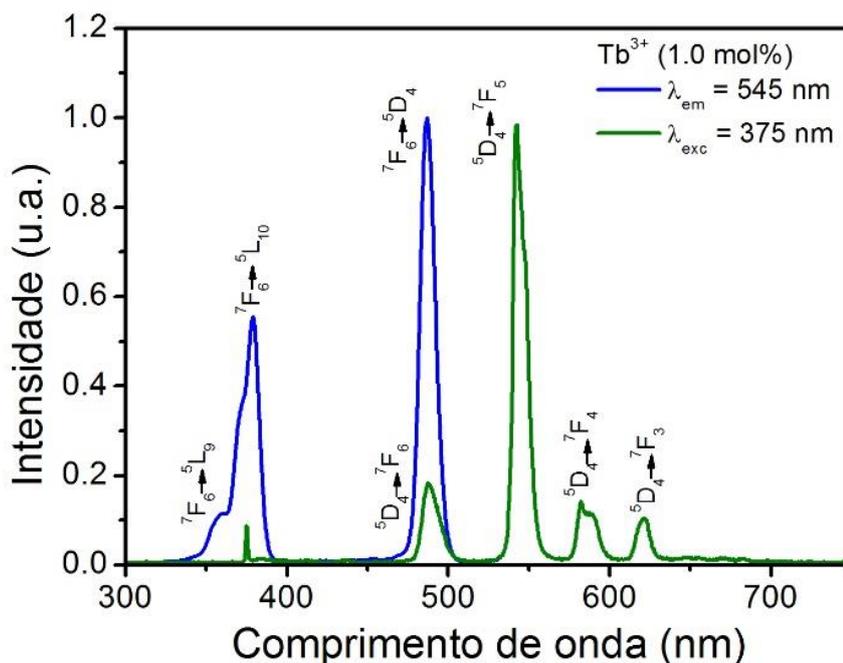
Figura 33: Espectros de excitação (azul) e emissão (vermelho) do Sm^{3+} .



Na **Figura 33** temos a contribuição de vários níveis energéticos associado ao Sm^{3+} , que apresenta muitas linhas de emissão, como veremos mais adiante no diagrama de níveis de energia, na **Figura 39**. As bandas de emissão aparecem em torno de 561 (amarelo), 600 (laranja), 645 (vermelho) e 706 nm, que tem origem das transições eletrônicas ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$, respectivamente.

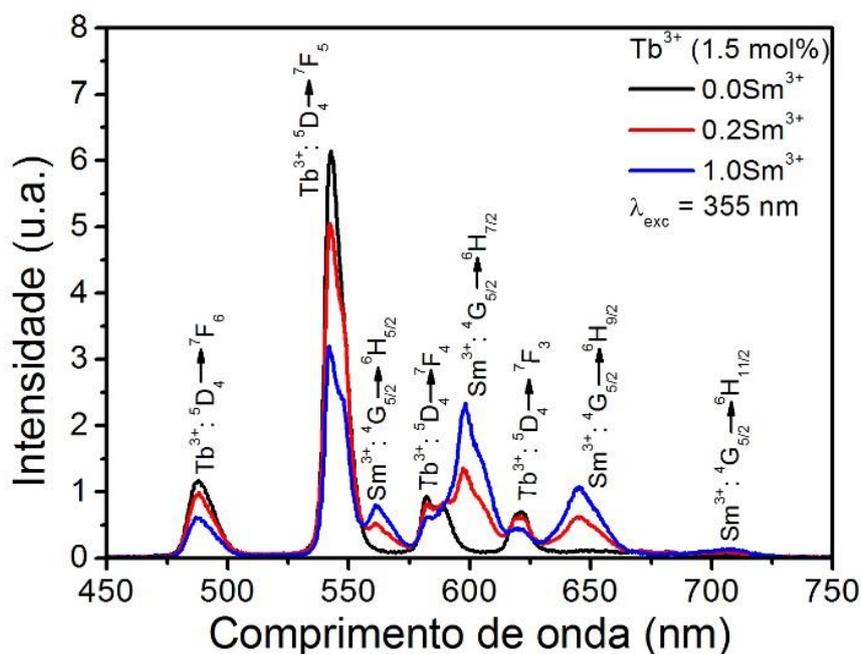
Na **Figura 34**, o espectro de emissão do Tb^{3+} apresenta menos linhas de absorção e de emissão do que o Sm^{3+} , como podemos ver abaixo.

Figura 34: Espectros de excitação (azul) e emissão (verde) do Tb^{3+} .



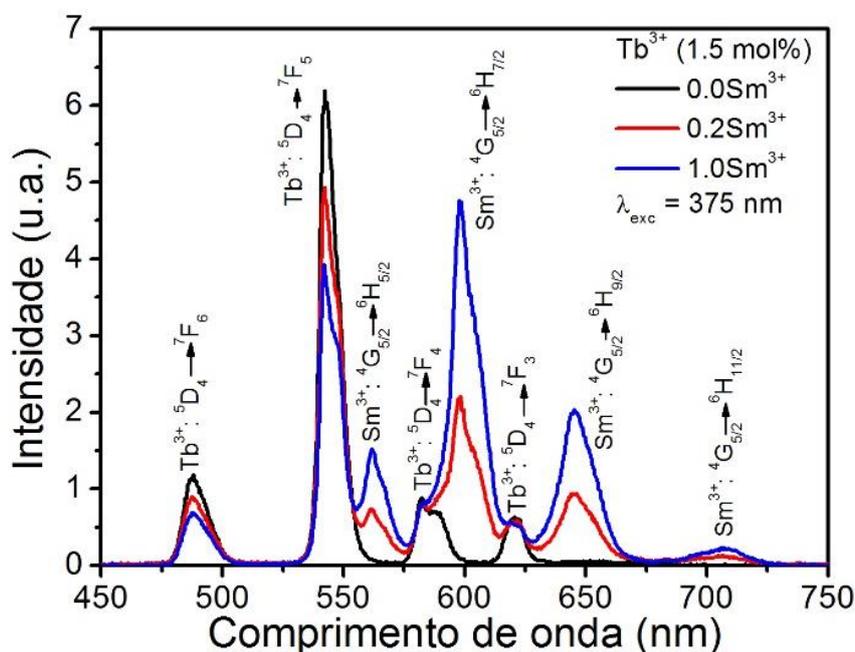
As bandas de emissão do Tb^{3+} aparecem em torno de 487 (azul), 542 (verde), 582 (amarelado) e 620 nm (vermelho) que tem origem das transições eletrônicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente. Na **Figura 35**, temos o espectro de emissão das amostras codopadas com Tb^{3+}/Sm^{3+} , onde a concentração do Tb^{3+} está fixa em 1.5 mol%, variando a concentração de Sm^{3+} em 0.0, 0.2 e 1.0 mol%.

Figura 35: Espectro de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} fixo variando a concentração de Sm^{3+} , excitados em 355 nm.



Quando estudamos os conjuntos das amostras de Tb^{3+} e Sm^{3+} , excitadas por comprimentos de onda diferentes, podemos observar o efeito da transferência de energia que estamos propondo. Na **Figura 36**, o mesmo conjunto de amostras está sendo excitado pelo comprimento de onda de 375 nm.

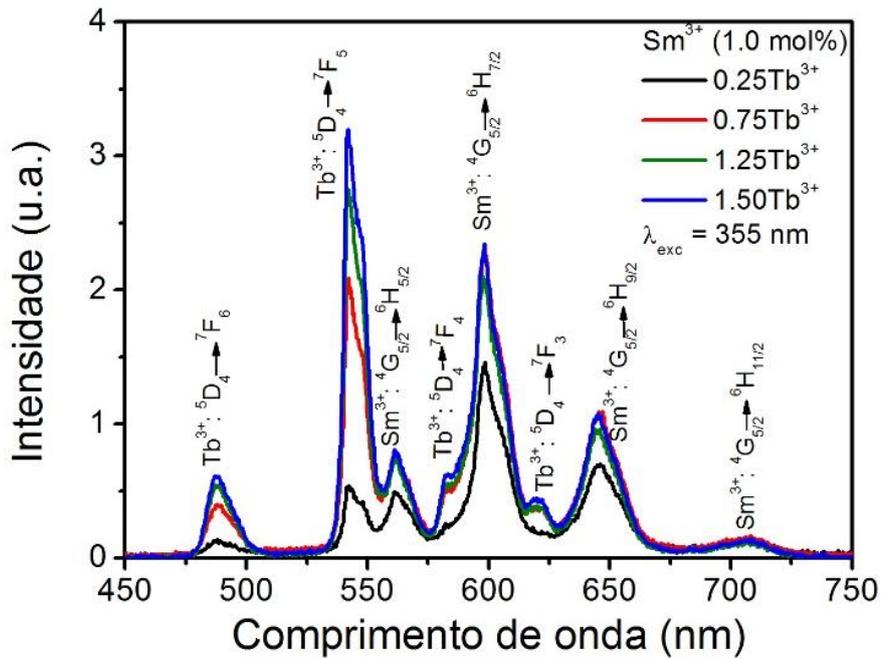
Figura 36: Espectro de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} fixo variando a concentração de Sm^{3+} , excitados em 375 nm.



Em ambos os espectros, excitado em 355 e 375 nm, as emissões características do Tb^{3+} diminuem com o aumento da concentração do Sm^{3+} e, como esperado, as emissões características do Sm^{3+} aumentam. Para a excitação em 355 nm, não é esperada emissão associada ao Sm^{3+} , como vimos na **Figura 32**, devido ao fato do comprimento de onda de excitação 355 nm ser eficiente para o Tb^{3+} . No entanto, como também já discutimos, esse íon apresenta eficiência na emissão para diversos comprimentos de onda de excitação. Nesse caso, isso ocorre também porque o nível de energia quase ressonante transfere energia do nível do Tb^{3+} para o nível do Sm^{3+} , do 5D_4 para $^4F_{3/2}; ^4G_{5/2}$, aumentando a população no estado excitado do Sm^{3+} , de onde as transições são emitidas e produzem luminescência.

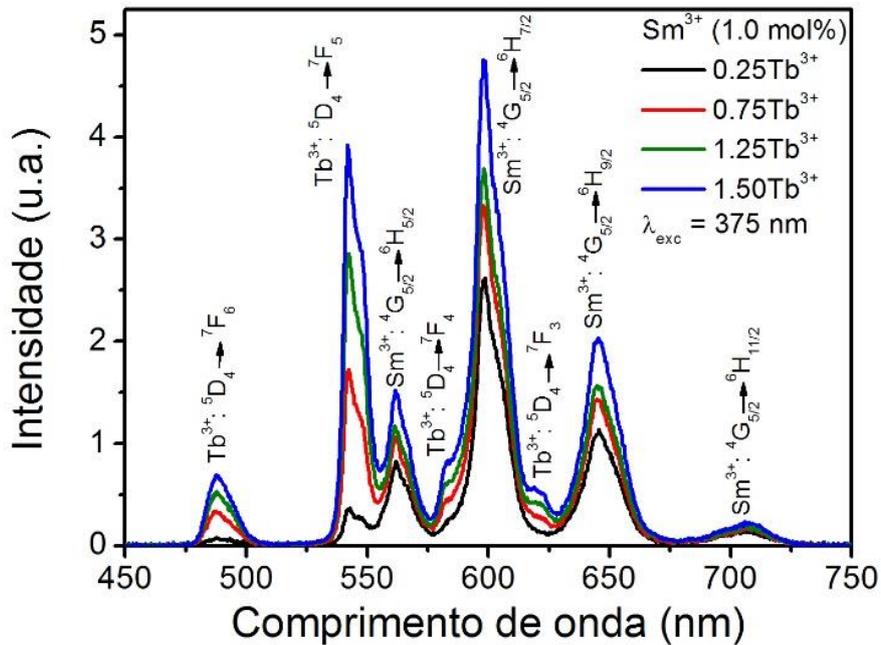
Nas **Figura 37** e **Figura 38**, analisamos as amostras com 1.0 mol% de Sm^{3+} fixo, variando a concentração de Tb^{3+} em 0.25, 0.75, 1.25 e 1.50 mol%. Na **Figura 37**, o comprimento de onda de excitação é 355 nm, onde o Tb^{3+} absorve menos.

Figura 37: Espectro de emissão das amostras dopadas com Sm^{3+} fixo variando a concentração de Tb^{3+} , excitados em 355 nm.



Na **Figura 38**, o mesmo conjunto de amostras é excitado pelo comprimento de onda 375 nm e pode ser visto abaixo.

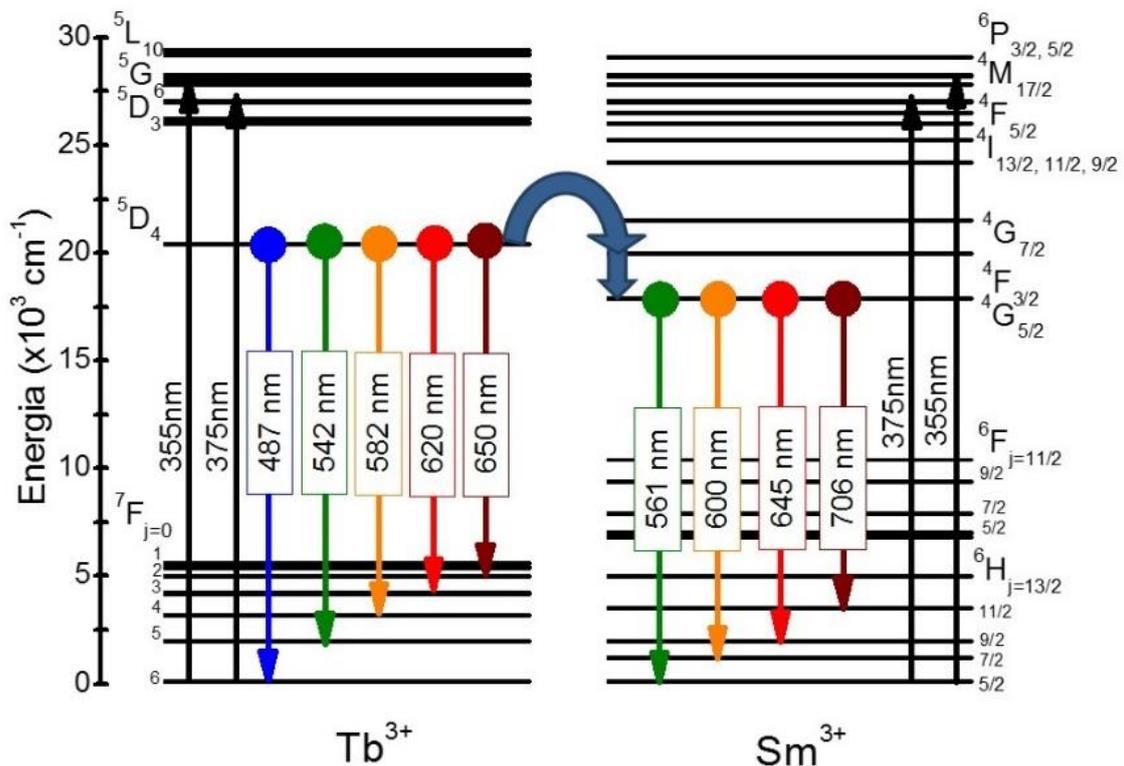
Figura 38: Espectro de emissão das amostras dopadas com Sm^{3+} fixo variando a concentração de Tb^{3+} , excitados em 375 nm.



Nesses dois conjuntos podemos observar que, à medida que aumentamos a concentração do Tb^{3+} , as emissões características do Tb^{3+} aumentam e as do Sm^{3+}

também, ou seja, não há um processo de transferência de energia, como é o caso que observamos nas **Figura 35** e **Figura 36**, quando a intensidade das emissões do Tb^{3+} diminuía à medida que aumentava a concentração do Sm^{3+} . Ou seja, a transferência de energia ocorre do Tb^{3+} para o Sm^{3+} . Os aumentos nas intensidades de emissão observados nesse conjunto são mais visíveis quando o conjunto é excitado pelo comprimento de onda 375 nm. O que também é esperado, já que o comprimento de onda 375 nm é bastante eficiente para o Tb^{3+} . No diagrama de níveis de energia, proposto na **Figura 39**, podemos observar de maneira mais clara, esse processo de transferência de energia, que ocorre do Tb^{3+} [${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$] para o Sm^{3+} [${}^4F_{3/2}, {}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$].

Figura 39: Diagrama de níveis de energia do Tb^{3+} e Sm^{3+} .

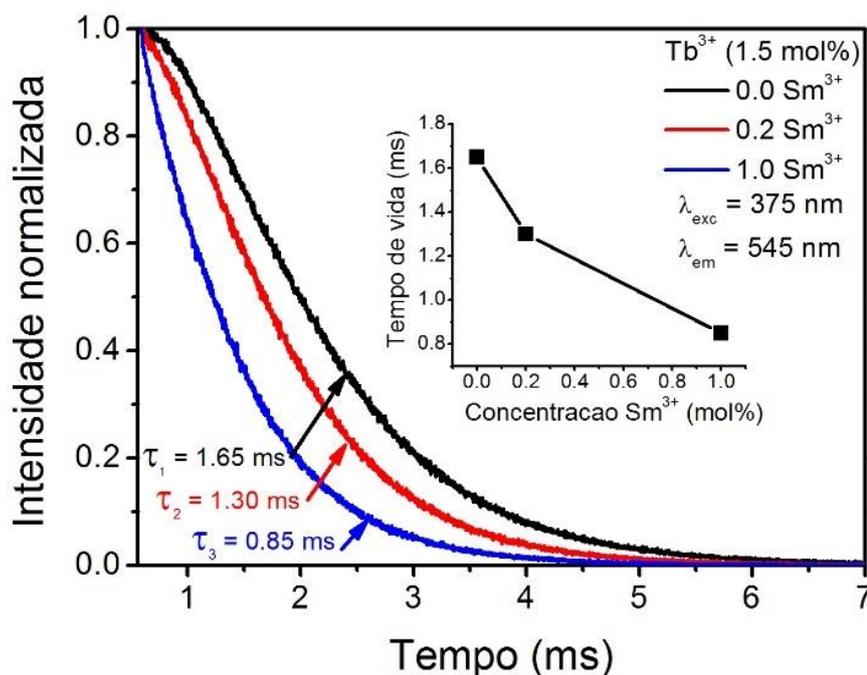


O processo de transferência de energia sugerido do Tb^{3+} para o Sm^{3+} ocorre com a excitação do estado fundamental e absorção do estado excitado [5D_3] do Tb^{3+} , seguido de uma relaxação de multifônons para o nível menos energético [5D_4], conectando com o estado excitado [${}^4F_{3/2}$] do Sm^{3+} que relaxa e decai para o nível de emissão [${}^4G_{5/2}$]. Esse é um processo de transferência bastante eficiente, já que a excitação via *downconversion* atinge os níveis mais energéticos dos íons e a relaxação via multifônons permite a emissão sem perdas não radiativas significativas.

5.2.2 Medida de tempo de vida

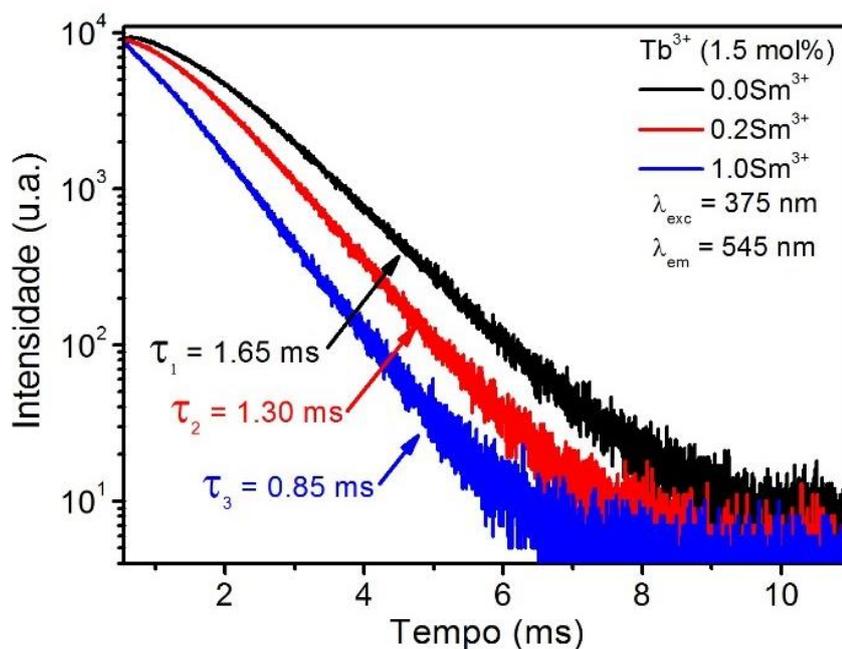
As medidas de tempo de vida indicam um decaimento expressivo no nível de energia 5D_4 associado à emissão do 545 nm do Tb^{3+} à medida que aumenta a concentração do Sm^{3+} , como podemos ver na **Figura 40**.

Figura 40: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 545 nm do Tb^{3+} .



Como a **Figura 40** mostra, o tempo de vida da emissão de 545 nm do Tb^{3+} foi bastante reduzido quando a concentração do Sm^{3+} aumentou, isto significa uma redução de cerca de 50% no tempo de decaimento. Quando a concentração do Sm^{3+} aumenta, a curva de decaimento toma a forma exponencial, o que significa que há transferência de energia não radiativa do Tb^{3+} para o Sm^{3+} . Esse comportamento reforça a rota de transferência proposta na **Figura 39**. Porém, para altas concentrações de Sm^{3+} , observamos o início do relaxamento cruzado envolvendo os íons de Sm^{3+} , que ocorre e é indicado pelo comportamento da curva de decaimento representada na **Figura 41**, quando usamos a escala logarítmica.

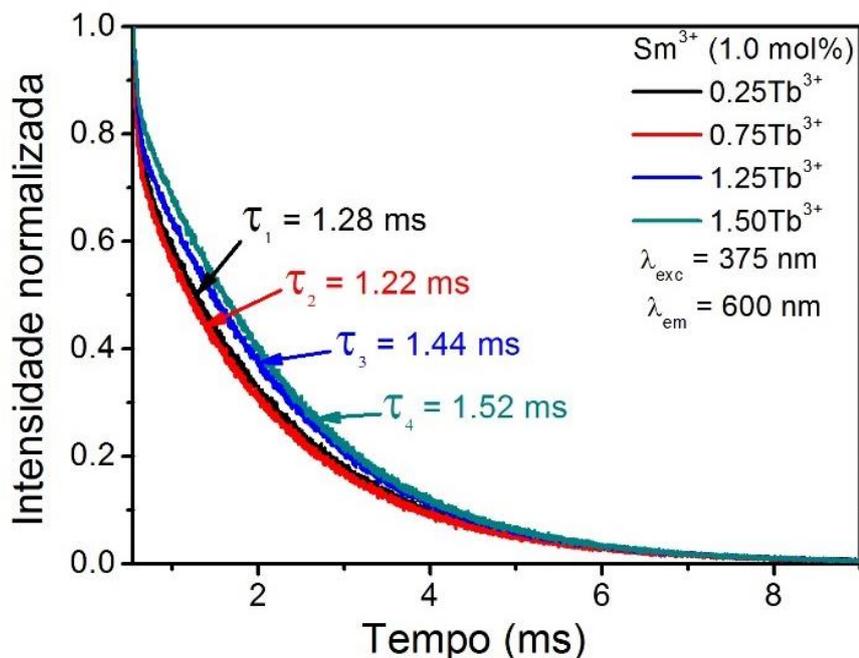
Figura 41: Curvas de decaimento mono-log da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 545 nm do Tb^{3+} .



Um dos principais mecanismos que ocasionam a diminuição da intensidade de luminescência em íons terras raras é o aumento da concentração de dopante que, diminuindo a distância entre os íons, conduz a uma transferência de energia por relaxação cruzada. Esse efeito também foi observado na **Figura 37**, quando as bandas de emissão características do Sm^{3+} começam a estabilizar e não crescem mais.

Estudando o conjunto de amostras que possui a concentração de Sm^{3+} fixo variando a concentração do Tb^{3+} , excitado em 375 nm, focamos a atenção na emissão em 600 nm, emissão característica do Sm^{3+} , correspondente a transição do nível $^4G_{5/2}$. O perfil de decaimento de intensidade de luminescência desse conjunto está representado na **Figura 42** abaixo.

Figura 42: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 600 nm do Sm^{3+} .

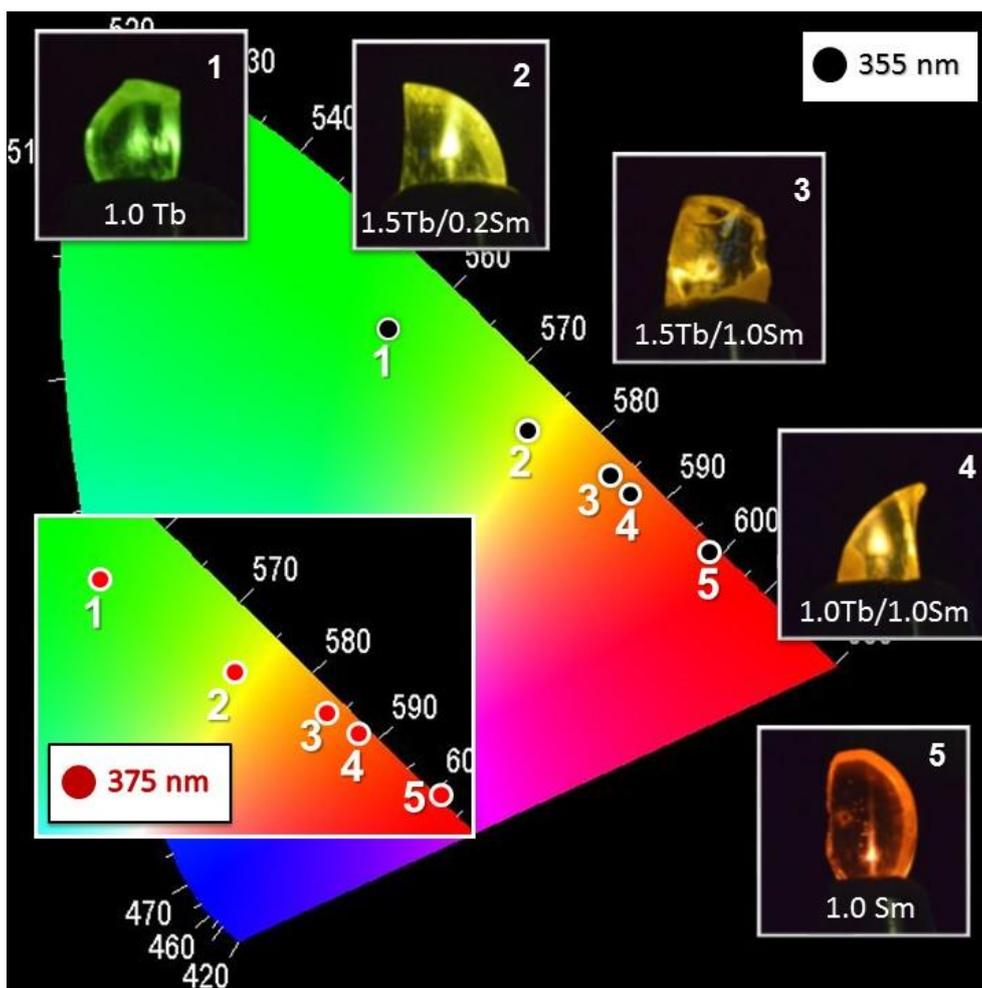


Podemos observar que, à medida que aumenta a concentração do Tb^{3+} o tempo de vida do nível também aumenta. O que significa que está havendo aumento no tempo de população desse nível com o aumento da concentração do Tb^{3+} , ao contrário do comportamento observado no nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} . Esse aumento é esperado e condiz com os resultados apresentados nas *Figura 37* e *Figura 38*.

5.2.3 Diagrama de cromaticidade para Tb^{3+} e Sm^{3+}

As cores que vemos nas amostras estão distribuídas ao longo da *Figura 43*, com as coordenadas dentro do diagrama de cromaticidade e as fotos que a compõem, que são reais e feitas durante as nossas medidas.

Figura 43: Diagrama de cromaticidade CIE das amostras dopadas e codopadas com Tb^{3+} e Sm^{3+} , excitadas em 355 e 375 nm.



Nessa figura, podemos observar que a luz emitida pelas amostras abrange uma região do diagrama de cromaticidade que varia do verde até o vermelho, passando pelo amarelo. Essa variação é proposta no trabalho e corrobora com os nossos resultados. As cores obtidas também variam com a escolha do comprimento de onda de excitação. Na **Tabela 4**, podemos ver que as coordenadas das cores dispostas na **Figura 43**, se ajustam com a concentração dos íons para chegar nos tons esverdeados e avermelhados, que equivalem ao Tb^{3+} e ao Sm^{3+} , respectivamente.

Tabela 4: Coordenadas de cor das amostras dopadas em 355 e 375 nm.

Amostras	$\lambda_{exc} = 355nm$	$\lambda_{exc} = 375nm$
1	1.0 $Tb^{3+}/0.0 Sm^{3+}$ (0.31, 0.57)	(0.31, 0.58)
2	1.5 $Tb^{3+}/0.2 Sm^{3+}$ (0.42, 0.50)	(0.44, 0.48)
3	1.5 $Tb^{3+}/1.0 Sm^{3+}$ (0.49, 0.46)	(0.52, 0.44)
4	1.0 $Tb^{3+}/1.0 Sm^{3+}$ (0.52, 0.43)	(0.53, 0.42)
5	0.0 $Tb^{3+}/1.0 Sm^{3+}$ (0.57, 0.37)	(0.61, 0.37)

Portanto, a partir desses resultados podemos observar que, para o comprimento de onda de excitação de 355 nm, a contribuição do Sm^{3+} nas emissões é produzida principalmente por meio do eficiente mecanismo de transferência de energia do Tb^{3+} para o Sm^{3+} , devido ao fato de que o Sm^{3+} absorve pouca energia dessa fonte de excitação, como vimos ao longo de toda a discussão do trabalho. Além disso, o comprimento de onda de excitação em 355 nm produz uma eficiência melhor quando comparado do 375 nm.

5.2.4 Conclusões

Geramos luminescência sintonizável do verde ao vermelho em vidros fluorogermanato dopados com Tb^{3+} e Sm^{3+} . Foi possível observar geração de luz em torno de 487, 542, 561, 582, 600, 620, 645, 650 e 706 nm nas amostras codopadas, quando excitadas pelos comprimentos de onda 355 e 375 nm. A intensidade relativa das emissões depende do comprimento de onda de excitação, da concentração usada e do mecanismo de transferência de energia do Tb^{3+} para o Sm^{3+} , que se mostrou bastante eficiente. As coordenadas de cromaticidade geradas pela luminescência produzida no material estão na faixa de (0.31; 0.59) a (0.62; 0.37). Outro resultado positivo foram as medidas de tempo de vida que indicaram que o processo de transferência de energia é realmente significativo.

5.3 Luminescência e transferência de energia entre Tm^{3+} e Dy^{3+} em vidros telureto de zinco

A combinação entre os íons Tm^{3+} e Dy^{3+} já foi bastante explorada, quer seja para luminescência ou para o estudo dos processos de transferência de energia [113,114-121]. Porém, pouca ou nenhuma atenção foi dada ao estudo desses íons quando se trata de transferência de energia por via *upconversion*, usando uma fonte de excitação na região espectral do infravermelho próximo [122-129]. Basicamente, os estudos acerca desses íons se mantêm na excitação por via *downconversion* e usam fontes na região de comprimento de onda do UV e do azul.

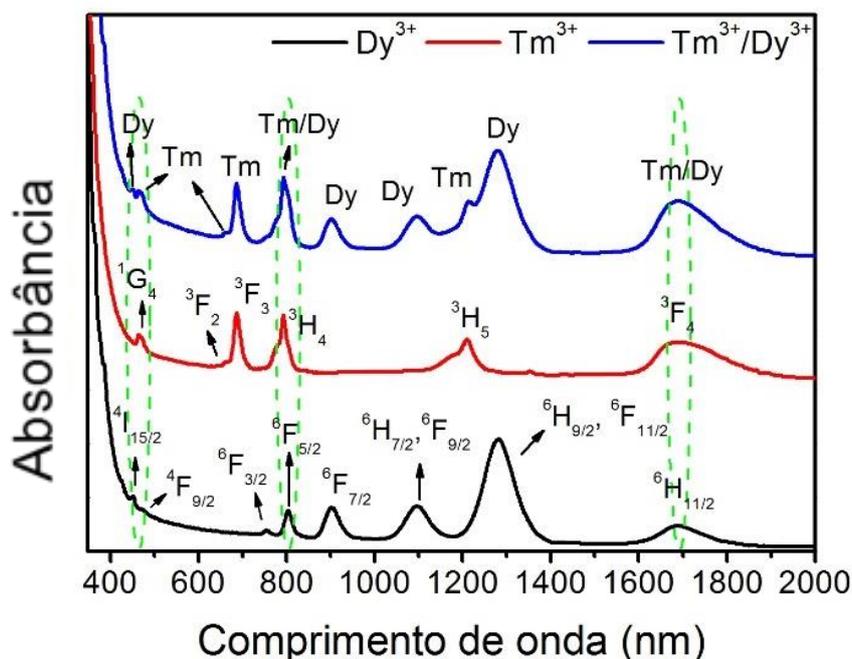
Nesta seção, o objetivo é explorar o processo de transferência de energia e a emissão de luminescência multicolorida do sistema vítreo $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$ dopado com Tm^{3+} e Dy^{3+} gerada via *upconversion* e *downconversion*. Ou seja, os processos serão avaliados pelas duas rotas de excitação, na matriz vítrea $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$ (mol%)

dopada com 1.0 e 2.0 mol% de Tm^{3+} e de Dy^{3+} , codopada com 1.0 $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ($x=0; 1.0$) e $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ($y=0; 0.1; 0.3; 0.5; 1.0; 2.0$) em mol% . .

5.3.1 Luminescência e transferência de energia

Os espectros de absorção das amostras monodopadas e codopadas pode ser visto na **Figura 44** e apresenta as transições características para os íons de Tm^{3+} e Dy^{3+} .

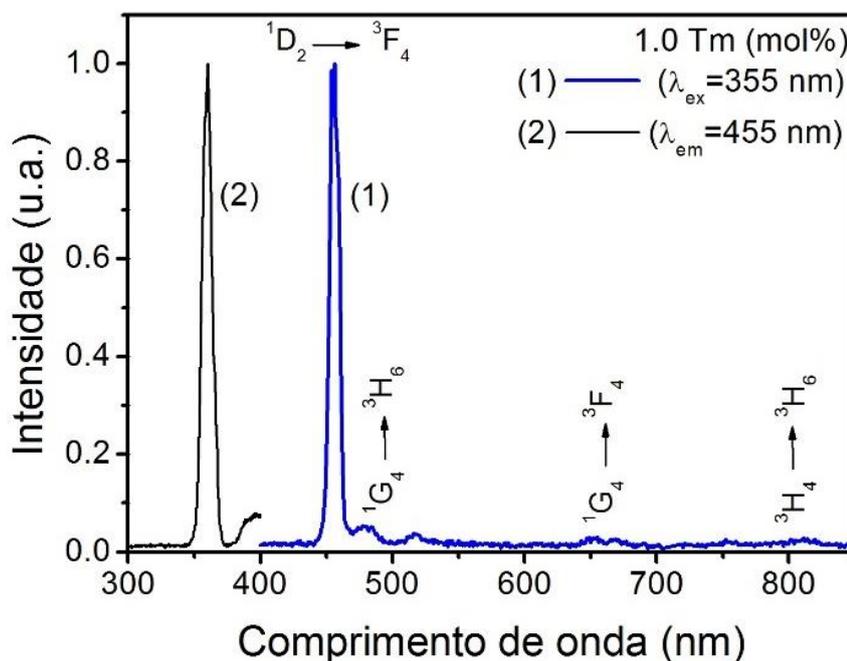
Figura 44: Espectro de absorção das amostras monodopadas Tm^{3+} e Dy^{3+} e codopada com $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$.



Os espectros de absorção exibem as transições que partem do estado fundamental do Tm^{3+} ($^3\text{H}_6$) e do Dy^{3+} ($^6\text{H}_{15/2}$). No espectro de absorção de um conjunto que se pretende estudar os processos de transferência de energia, é importante dar uma atenção a algumas transições, que são possíveis rotas de transferências de energia, devido a superposição, como já discutimos anteriormente e podemos ver na **Figura 44**. Esses espectros apresentam três superposições espectrais (linhas verdes tracejadas) que são tratadas como possíveis rotas de transferência de energia, que são elas: Dy^{3+} : $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$ e $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ e Tm^{3+} : $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$. Ou seja, a superposição indica a possibilidade de interação iônica por mecanismo de transferência de energia em torno desses níveis, que são as bandas em torno de 1700, 800 e 480 nm, respectivamente.

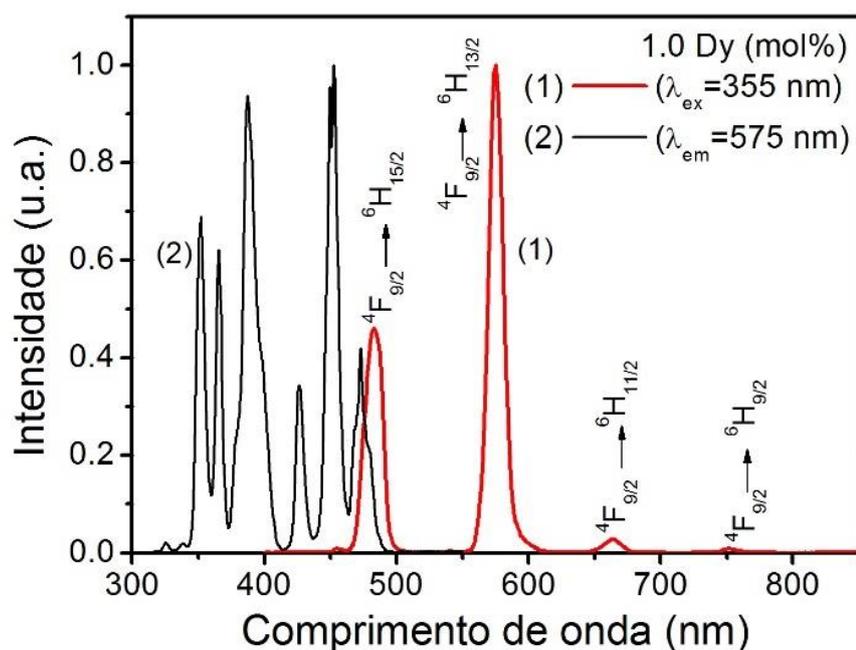
Os espectros de excitação das amostras dopadas com Tm^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 455 \text{ nm}$) e Dy^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 575 \text{ nm}$) foi medido em uma região entre 350 a 500 nm, mostrando as bandas de excitação características de cada íon. Os espectros de emissão das amostras monodopadas foi medido com comprimento de onda de excitação em 355 nm e estão nas **Figura 45** e **Figura 46**. Os espectros de excitação e emissão da **Figura 45** é do íon Tm^{3+} e revelam suas transições energéticas na região espectral estudada.

Figura 45: Espectros de excitação e emissão da amostra de telureto de zinco dopada com Tm^{3+} .



O espectro de excitação monitorado em torno de 455 nm exibe um pico acentuado em torno de 358 nm, que corresponde à transição $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$. O espectro de emissão, na mesma Figura, apresenta linhas características do Tm^{3+} que estão em torno de 455 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), 480 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 660 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$) e 800 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$). Na **Figura 46**, o espectro de excitação e de emissão mostra várias bandas do Dy^{3+} , que é um íon que absorve de maneira eficiente na região espectral UV-azul.

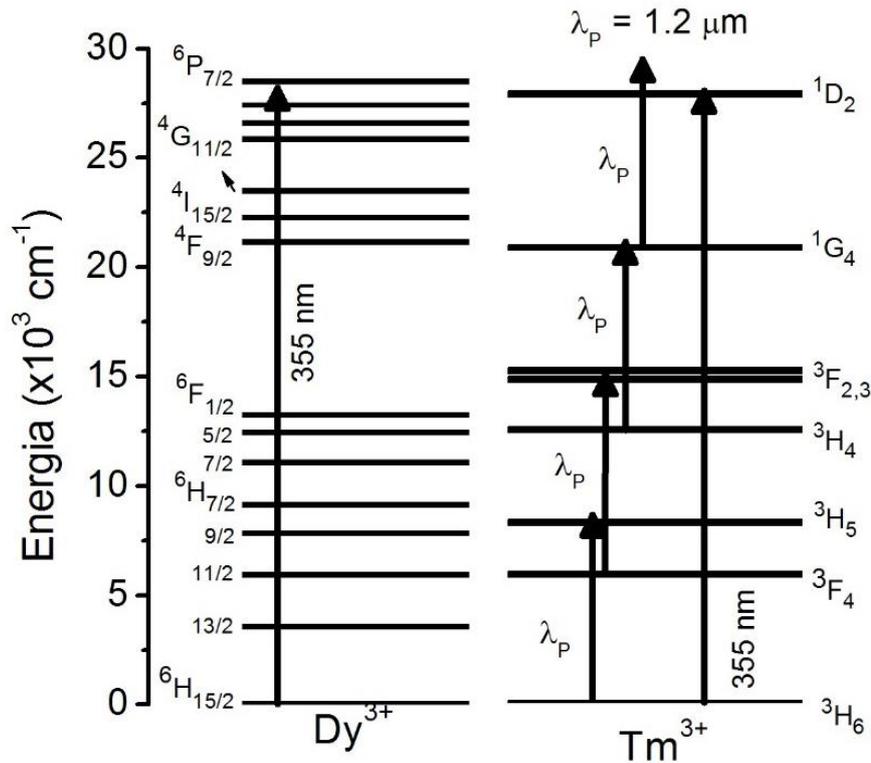
Figura 46: Espectros de excitação e de emissão da amostra de telureto de zinco dopada com Dy³⁺.



O espectro de excitação do Dy³⁺ foi monitorado em 575 nm e apresenta muitas bandas, ou seja, muitos comprimentos de onda que podem ser usados para excitar o Dy³⁺. Já o espectro de emissão apresenta linhas características do Dy³⁺ em torno de 485 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$), 575 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$), 666 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$) e 754 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$).

Neste estudo, dois comprimentos de onda foram propostos como mecanismos de excitação: um por meio de excitação *upconversion* (1200 nm) e outro via *downconversion* (355 nm) e esses mecanismos podem ser visto no diagrama parcial de energia da **Figura 47**.

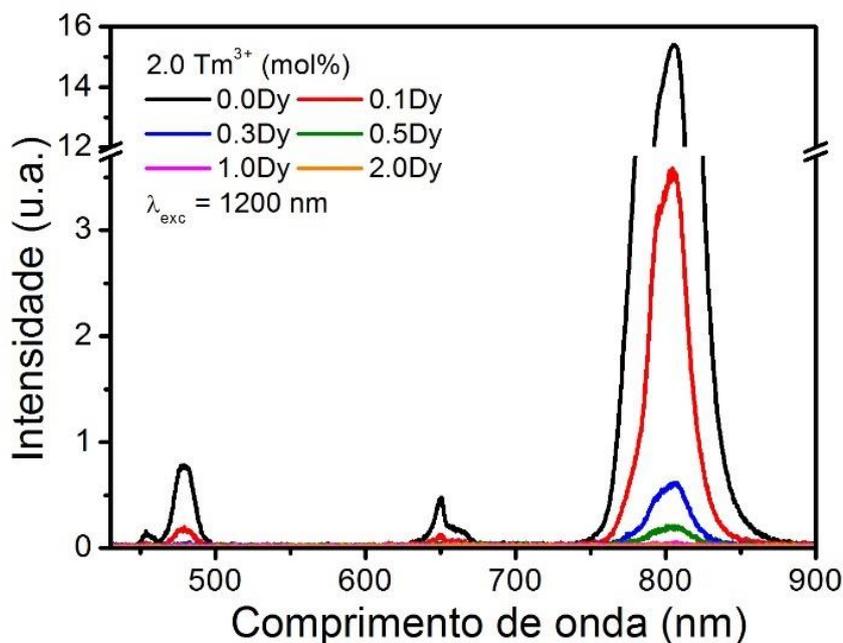
Figura 47: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} e Dy^{3+} com sistemas de excitação propostos.



Como já sabemos, a excitação via CAF em torno de 1200 nm é muito eficiente para o Tm^{3+} [130,131], principalmente com o sistema montado com o auxílio da fibra óptica, como vimos na Seção 3. Enquanto a excitação via CDF, neste caso em 355 nm, excita ambos os íons, apesar de ser muito mais eficiente para o Dy^{3+} , como pode ser visto no espectro de excitação.

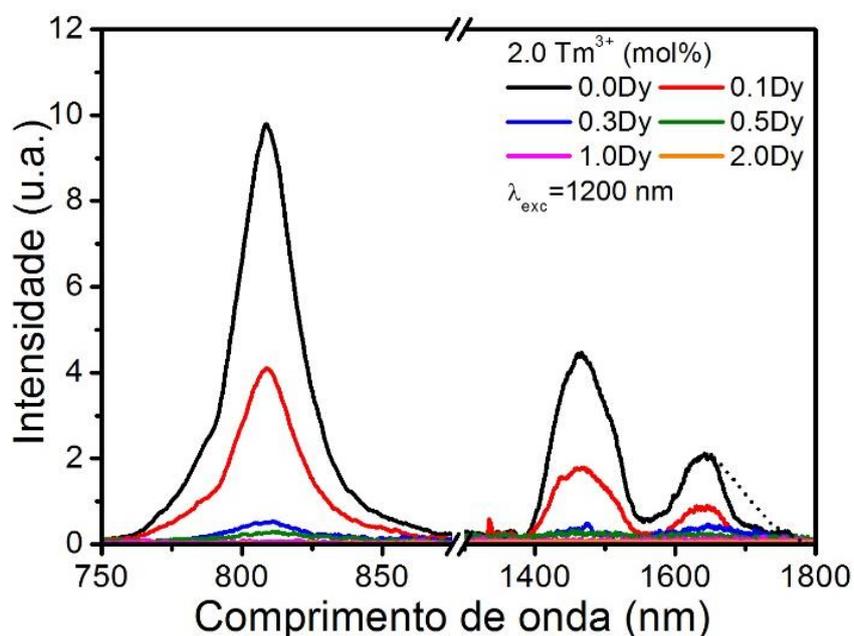
O mecanismo de excitação via CAF explora a eficiente absorção do Stokes gerado dentro da fibra óptica através do espalhamento Raman estimulado como o primeiro passo que conecta o estado fundamental do ${}^3\text{H}_6$ ao estado excitado ${}^3\text{H}_5$. Um relaxamento de multifônons para o primeiro estado excitado ${}^3\text{F}_4$ e uma subsequente absorção de fótons do estado excitado preenchem os níveis ${}^3\text{F}_2$ e ${}^3\text{F}_3$. A partir do relaxamento de multifônons dos níveis ${}^3\text{F}_{2,3}$ para o nível ${}^3\text{H}_4$, ocorre uma absorção dos fótons de bombeamento do estado excitado e preenche o nível ${}^1\text{G}_4$, onde relaxamentos radiativos geram as emissões azul (480 nm) e vermelha (660 nm), que podem ser vistas na **Figura 48**, onde também aparece a emissão em 800 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$).

Figura 48: Espectro de luminescência das amostras de telureto de zinco dopada com Tm^{3+} e Dy^{3+} na região espectral do visível excitado em 1200 nm.



Esse espectro de luminescência é para a região do visível e infravermelho próximo, de 430 a 900 nm e foi excitado em 1200 nm. Essa região apresenta apenas as emissões do Tm^{3+} e podemos ver que, à medida que adicionamos Dy^{3+} , as emissões do Tm^{3+} diminuem. Na **Figura 49**, o espectro de luminescência varre uma região maior do espectro infravermelho, entre 750 e 1800 nm.

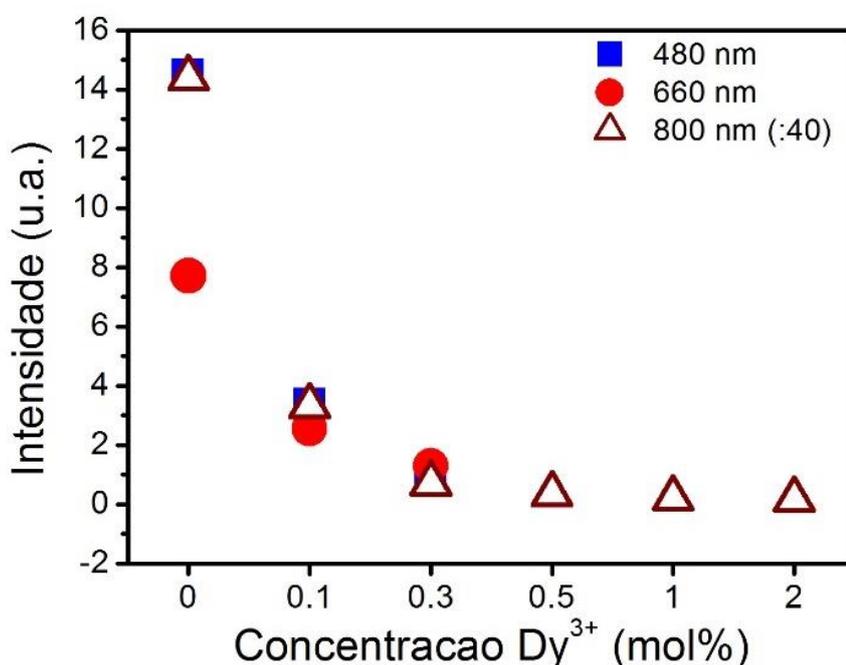
Figura 49: Espectro de luminescência das amostras de telureto de zinco dopado com Tm^{3+} e Dy^{3+} na região espectral do infravermelho próximo excitado em 1200 nm.



Nesse espectro aparecem as emissões em 800 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), 1460 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) e 1640 nm (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), que são características do Tm^{3+} e, semelhante ao que foi observado na Figura 48, não aparecem emissões do Dy^{3+} . O conjunto de amostras é o mesmo, que varia a concentração em 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 e 2.0 mol% de Dy^{3+} e 2.0 mol% de Tm^{3+} fixo. A linha tracejada em torno da banda de 1640 nm corresponde à correção para o espectrômetro, que não varre toda a região de emissão do Tm^{3+} . Essa correção é necessária devido às limitações do aparato experimental na região espectral do infravermelho.

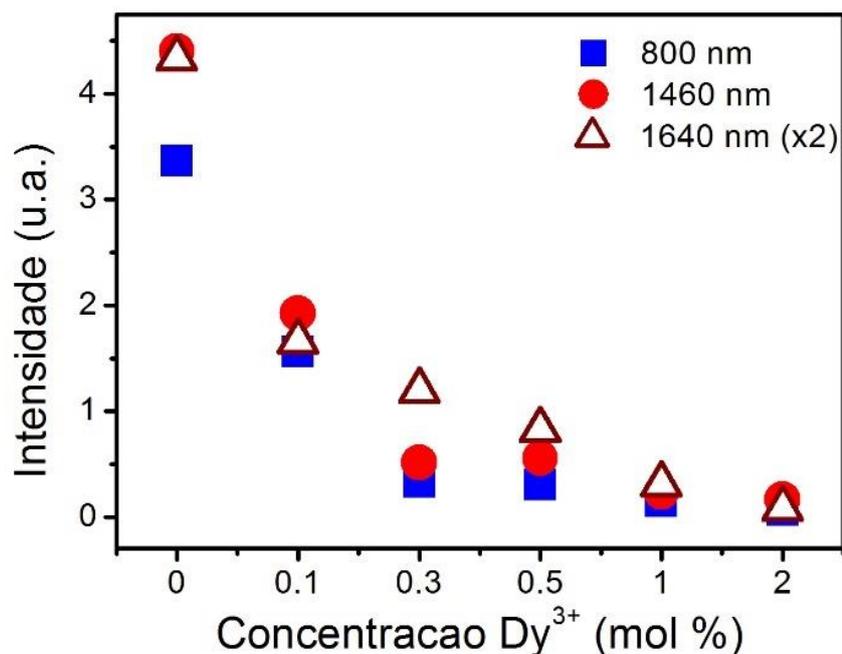
As variações das intensidades das emissões do Tm^{3+} em função da concentração do Dy^{3+} foram estudadas e estão apresentadas nas *Figura 50* e *Figura 51*. Na *Figura 50*, os dados experimentais equivalem a região espectral do visível e mostra o decaimento da intensidade das emissões das bandas em 480, 660 e 800 nm.

Figura 50: Intensidade de emissão do Tm^{3+} em função da concentração de Dy^{3+} .



A *Figura 51*, mostra a variação da intensidade das emissões em 800, 1460 e 1640 nm em função da concentração de Dy^{3+} . Ambas figuras, *Figura 50* e *Figura 51*, mostram o decaimento da intensidade das emissões das amostras codopadas com concentração fixa de Tm^{3+} em função da concentração de Dy^{3+} , sob excitação em 1200 nm.

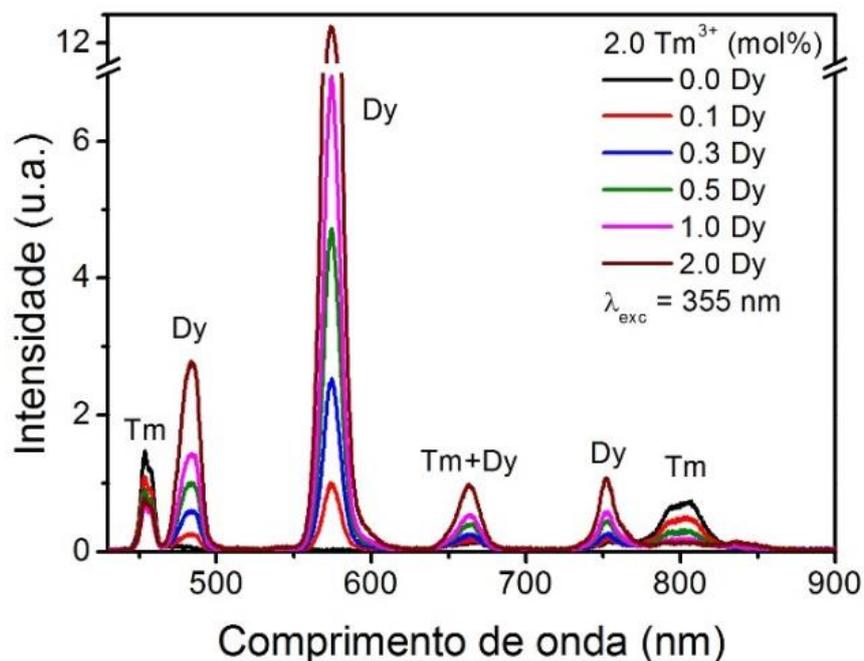
Figura 51: Intensidade de emissão do Tm^{3+} em função da concentração de Dy^{3+} para a região espectral do infravermelho.



Como pode ser deduzido a partir desses resultados, a intensidade das emissões de Tm^{3+} , nas regiões visível e infravermelho, diminui com o aumento da concentração de Dy^{3+} e esse comportamento indica que está havendo transferência de energia do Tm^{3+} para o Dy^{3+} , apesar de nenhuma emissão relacionada ao Dy^{3+} ser observada.

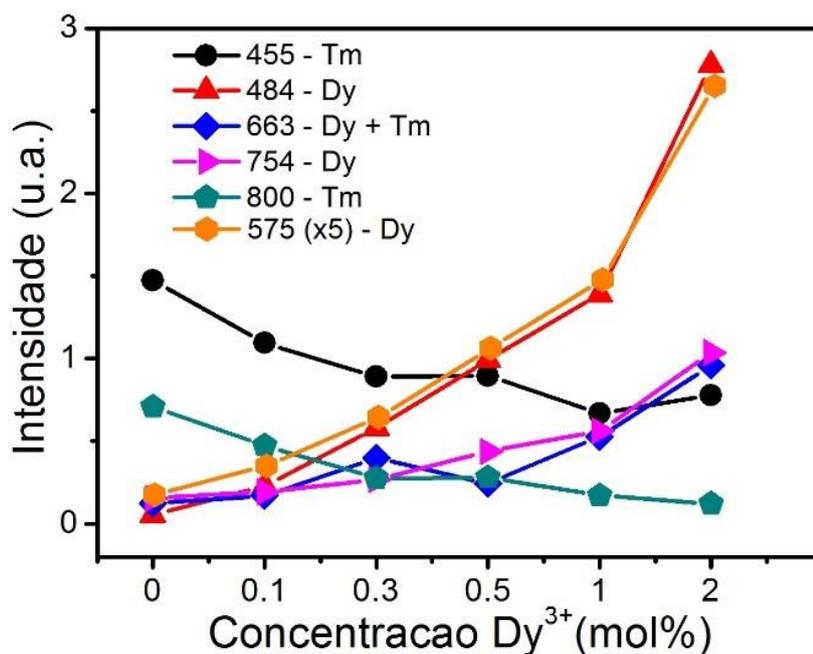
O outro mecanismo de excitação proposto no trabalho é a excitação em 355 nm, comprimento de onda dentro da região espectral UV, considerada *downconversion*. Na **Figura 52**, temos o espectro de luminescência com excitação em 355 nm, para uma concentração fixa de Tm^{3+} e variando a concentração de Dy^{3+} . Neste mecanismo de excitação proposto também foi possível observar a transferência de energia do Tm^{3+} para o Dy^{3+} , com todas as emissões do Dy^{3+} na região espectral do visível.

Figura 52: Espectro de luminescência das amostras de telureto de zinco dopadas com Tm^{3+} e Dy^{3+} sob excitação em 355 nm.



Nesse espectro, com o aumento da concentração do Dy^{3+} , as linhas de emissão do Dy^{3+} aumentam, como é esperado, já que estamos adicionando Dy^{3+} à matriz. No entanto, a intensidade das emissões do Dy^{3+} cresce mais rapidamente do que o comportamento linear esperado à medida que a concentração aumenta, indicando que há ocorrência da transferência de energia. Para evidenciar essa proposta, podemos observar a intensidade das emissões em 455 e 800 nm, que correspondem ao Tm^{3+} , e diminuem à medida que aumenta a concentração do Dy^{3+} . Esse comportamento pode ser visto na **Figura 53**, onde o cálculo de área das intensidades das emissões varia com a concentração do Dy^{3+} .

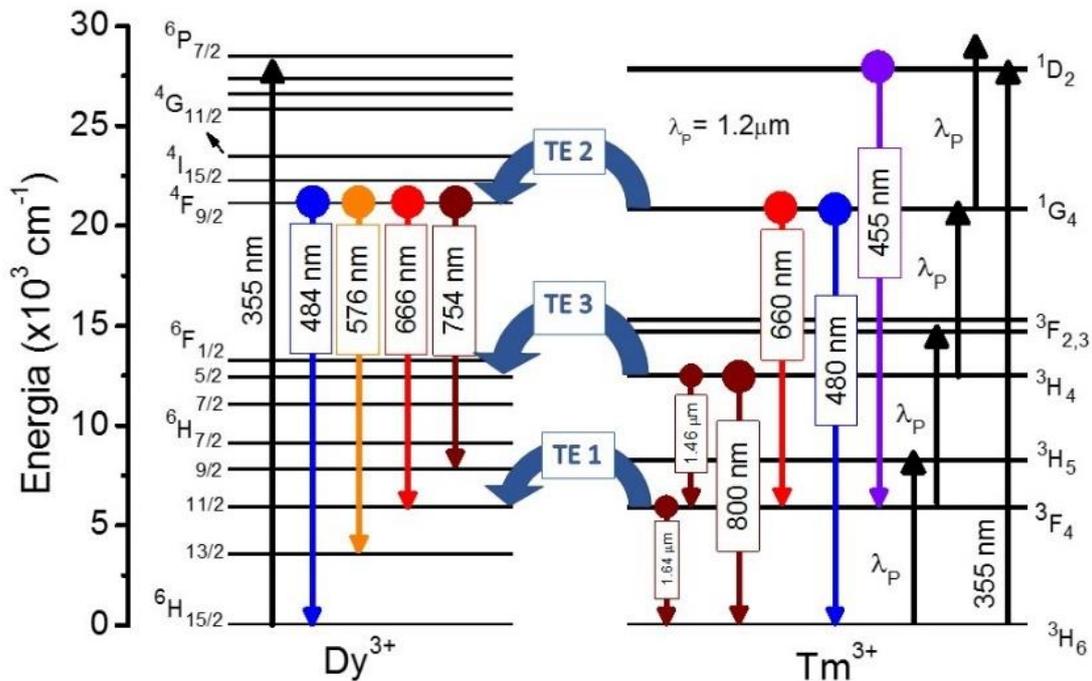
Figura 53: Variação da intensidade de emissão das amostras de telureto de zinco dopadas com Tm^{3+} e Dy^{3+} vs concentração do Dy^{3+} .



Nesse gráfico, as intensidades das emissões características do Tm^{3+} (455 e 800 nm) diminuem, enquanto as do Dy^{3+} aumentam à medida que aumentamos a concentração do Dy^{3+} . Na emissão vermelha (663 nm), que tem contribuição de ambos os íons, a curva oscila dentro de uma pequena margem. Porém, cresce, confirmando a forte contribuição do Dy^{3+} .

O diagrama de níveis de energia da **Figura 54** apresenta as excitações utilizadas no trabalho e as emissões de cada íon, seguido das possíveis rotas de transferência de energia, TE1, TE2 e TE3.

Figura 54: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} e Dy^{3+} .



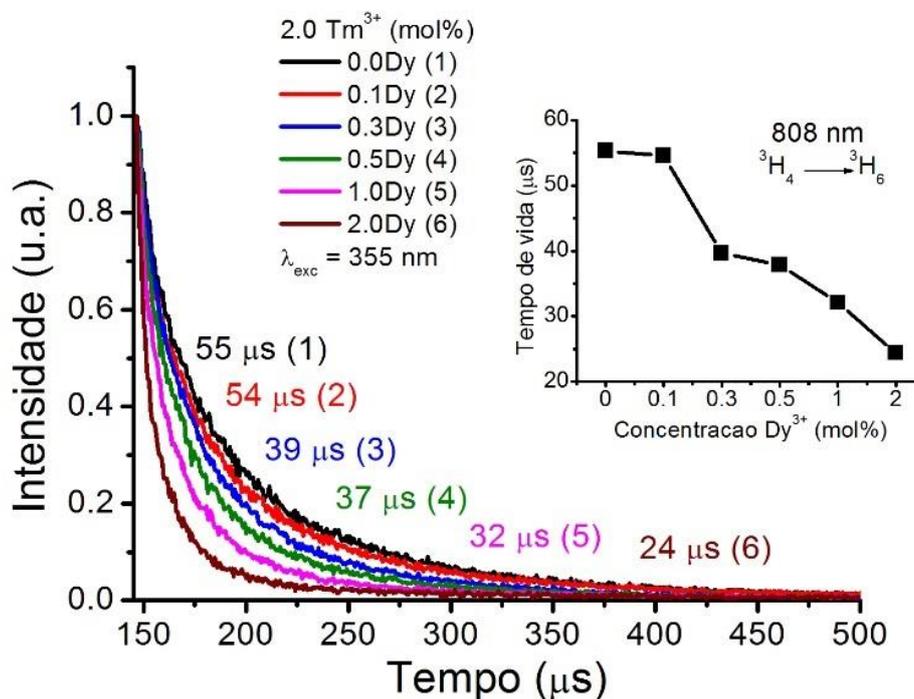
A rota de transferência de energia mais eficiente ocorre na região do infravermelho: $Tm^{3+} [^3F_4] + Dy^{3+} [^6H_{15/2}] \rightarrow Tm^{3+} [^3H_6] + Dy^{3+} [^6H_{11/2}]$, chamada de TE1 no gráfico e a outra rota, menos eficiente das três é $Tm^{3+} [^3H_4] + Dy^{3+} [^6H_{15/2}] \rightarrow Tm^{3+} [^3H_6] + Dy^{3+} [^6F_{5/2}]$, também dentro da região do infravermelho e chamada de TE3. Essas duas rotas são as responsáveis pela ausência de emissões relacionadas ao Dy^{3+} , quando usamos a excitação via *upconversion*, porque o Dy^{3+} decai rapidamente para o seu estado fundamental $^6H_{15/2}$ após transições não radiativas sequenciais e, conseqüentemente, não há emissões. No entanto, como vimos durante o processo de excitação via *downconversion*, existe uma rota de transferência de energia (TE2) possível dentro da região do visível que é $Tm^{3+} [^1G_4] + Dy^{3+} [^6H_{15/2}] \rightarrow Tm^{3+} [^3H_6] + Dy^{3+} [^4F_{9/2}]$. Nessa rota, que é mais eficiente que a TE3 e menos eficiente que a TE1, a excitação em 355 nm que chega ao nível 1D_2 do Tm^{3+} , decai do para o nível 1G_4 e transfere energia para o nível $^4F_{9/2}$ do Dy^{3+} , que é ressonante, gerando as emissões radiativas.

5.3.2 Medida de tempo de vida

A fim de corroborar com as rotas de transferências de energia propostas, foi realizada a medida de tempo de vida da população do nível 3H_4 do Tm^{3+} , nas amostras

com Tm^{3+} fixo aumentando a concentração de Dy^{3+} e este resultado pode ser visto na **Figura 55**.

Figura 55: Curvas de decaimento da intensidade de emissão para obter o tempo de vida do nível 800 nm do Tm^{3+} .



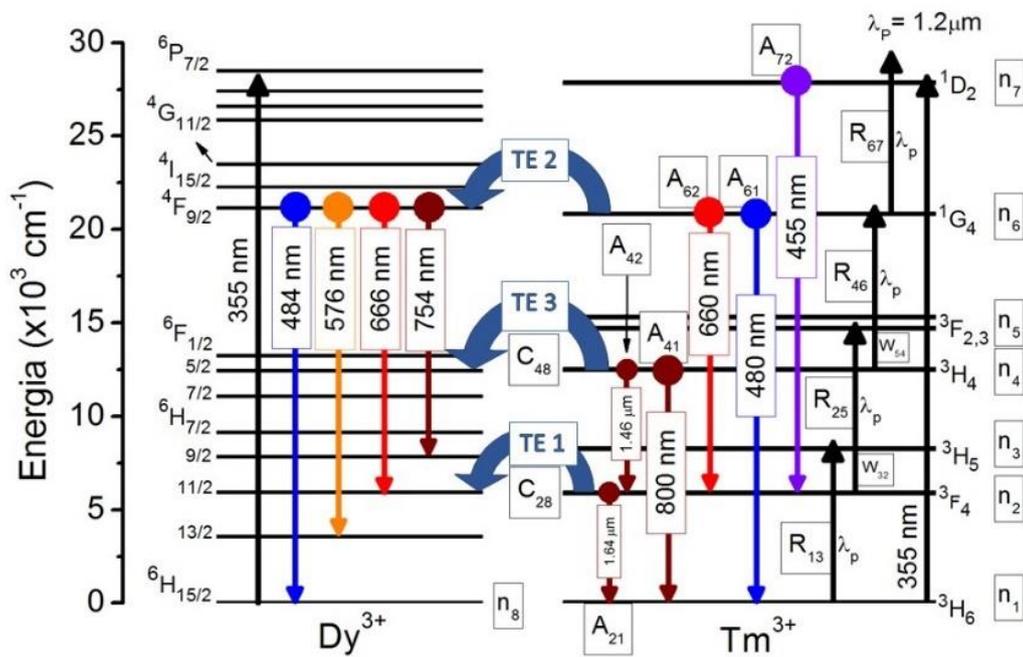
Como pode ser visto, à medida que aumenta a concentração do Dy^{3+} , o tempo de vida no nível ${}^3\text{H}_4$ diminui, confirmando o processo de transferência de energia pela rota TE3, proposta no diagrama de níveis da **Figura 54**. Esse decaimento varia em uma proporção de 45%, aproximadamente, para as curvas (2) e (6), que correspondem as amostras com $2.0 \text{ Tm}^{3+}/0.1 \text{ Dy}^{3+}$ e $2.0 \text{ Tm}^{3+}/2.0 \text{ Dy}^{3+}$, respectivamente. O inset mostra esse padrão não linear do tempo de vida variando com a concentração do Dy^{3+} .

5.3.3 Modelo teórico das equações de taxa

Nesse estudo, propomos um modelo teórico para o cálculo com base nas equações de taxa, com o objetivo de encontrar o comportamento das populações do nível de energia do Tm^{3+} com o aumento da concentração do Dy^{3+} . Esse modelo foi proposto para determinar o comportamento ao invés de determinar numericamente os coeficientes da equação de taxa. No diagrama de níveis de energia da **Figura 56**, os parâmetros seguem o esquema do diagrama, onde os termos que correspondem aos níveis energéticos do Tm^{3+} variam de $n = 1$ a 7 para os níveis ${}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{F}_{2,3}$, ${}^1\text{G}_4$ e ${}^1\text{D}_2$, respectivamente e $n = 8$ para o estado fundamental do Dy^{3+} , que está

relacionado através das rotas de transferência de energia. As emissões estão representadas por A_{21} , A_{42} , A_{41} , A_{62} , A_{61} e A_{72} , que correspondem às emissões em 1640, 1460, 800, 660, 480 e 455 nm, respectivamente. Utilizamos como fonte de excitação um laser de 1064 nm e os Stokes gerados dentro da fibra óptica pelo espalhamento Raman estimulado tem uma largura média de banda em torno de $\Delta\lambda_s \cong 27$ nm. Então, foram consideradas quatro taxas diferentes para o bombeamento quando excitadas em 1200 nm, que estão representadas por R_{13} , R_{25} , R_{46} e R_{67} , que correspondem às ressonâncias aproximadas dos comprimentos de onda $\Delta\lambda_{13} \cong 1210$ nm, $\Delta\lambda_{25} \cong 1050$ nm, $\Delta\lambda_{46} \cong 1230$ nm e $\Delta\lambda_{67} \cong 1490$ nm, respectivamente. As taxas de decaimento não radiativas consideradas foram W_{54} e W_{32} , que valem para os decaimentos não radiativos ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_4$ e ${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$, respectivamente.

Figura 56: Diagrama de níveis de energia com parâmetros usados no modelo teórico das equações de taxa.



Primeiro, por uma questão de simplicidade e, segundo, por já ter provado através da curva de decaimento do tempo de vida que a rota TE2 é eficiente, no modelo escolhemos apenas duas rotas de transferência de energia, TE1 e TE3. Os parâmetros C_{28} e C_{48} estão associados a essas rotas, que são $Tm^{3+} [{}^3F_4] + Dy^{3+} [{}^6H_{15/2}] \rightarrow Tm^{3+} [{}^3H_6] + Dy^{3+} [{}^6H_{11/2}]$ e $Tm^{3+} [{}^3H_4] + Dy^{3+} [{}^6H_{15/2}] \rightarrow Tm^{3+} [{}^3H_6] + Dy^{3+} [{}^6F_{5/2}]$, respectivamente.

Associando cada nível às interações que permeiam sobre ele, podemos apresentar o seguinte conjunto de equações de taxa de decaimento, que varia de (1) a (8):

$$\dot{n}_1 = -R_{13}n_1 + A_{21}n_2 + A_{41}n_4 + A_{51}n_5 + A_{61}n_6 + C_{28}n_2n_8 + C_{48}n_4n_8 \quad (1)$$

$$\dot{n}_2 = -R_{25}n_2 - A_{21}n_2 + W_{32}n_3 + A_{43}n_4 + A_{72}n_7 - C_{28}n_2n_8 \quad (2)$$

$$\dot{n}_3 = R_{13}n_1 - W_{32}n_3 \quad (3)$$

$$\dot{n}_4 = -R_{46}n_4 - A_{42}n_4 + W_{54}n_5 - C_{48}n_4n_8 \quad (4)$$

$$\dot{n}_5 = R_{25}n_2 - W_{54}n_5 \quad (5)$$

$$\dot{n}_6 = R_{46}n_4 - R_{67}n_6 - A_{62}n_6 \quad (6)$$

$$\dot{n}_7 = R_{67}n_6 - A_{72}n_7 \quad (7)$$

$$\dot{n}_8 = C_{28}n_2n_8 + C_{48}n_4n_8 \quad (8)$$

Considerando as equações estacionárias, podemos fazer cada equação de taxa de decaimento igual a zero, ou seja,

$$\frac{d}{dt}n_i = 0 \quad (9)$$

onde $i = 1, \dots, 8$. A solução em estado estacionário para n_2 é dada por:

$$n_2 = \frac{k}{a+bn_8+cn_8^2} n_1 \quad (10)$$

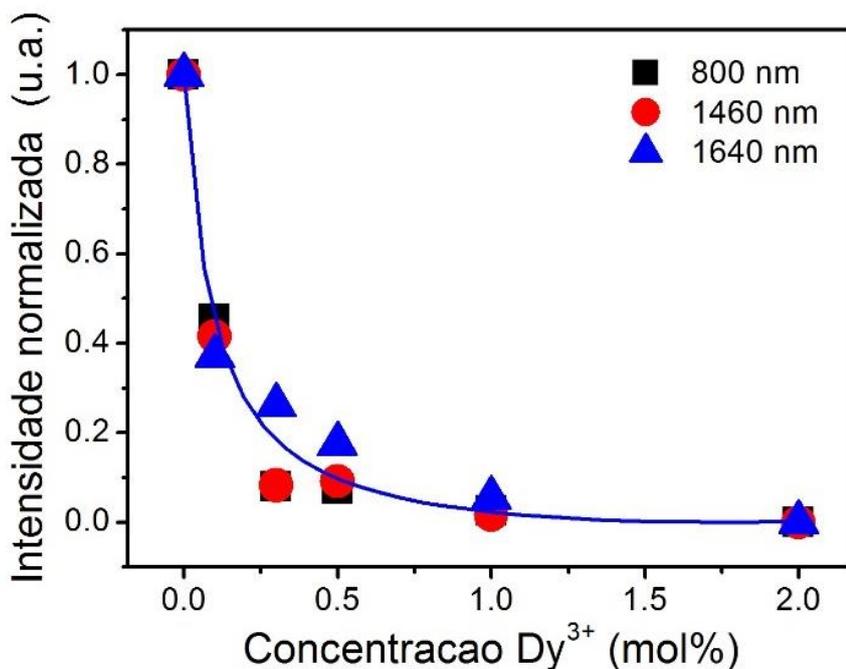
onde n_1 é o estado fundamental do Tm^{3+} , k , a , b e c são constantes definidas em termos dos parâmetros espectroscópicos citados no diagrama de níveis de energia, que equivalem a:

$$k = W_{54}[R_{13}(R_{46} + A_{61}) - A_{42}A_{61}]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a = [R_{13}A_{61}(A_{42} + R_{46})(W_{54} + A_{21} + 2R_{25}) + R_{13}W_{54}R_{25}(R_{46} + A_{61}) - w_{54}R_{25}A_{42}A_{61}] \\ b = R_{13}A_{61}[(W_{54} + R_{25} + A_{42}+R_{46})C_{28} + (A_{21} + R_{25})C_{48}] \\ c = (R_{13}R_{61}C_{28}C_{48}) \end{array} \right.$$

A **Figura 57** mostra a dependência da intensidade das emissões do Tm^{3+} na região espectral do infravermelho variando com a concentração de Dy^{3+} , normalizadas a partir dos dados obtidos da **Figura 51**.

Figura 57: Intensidade das emissões na região do infravermelho vs concentração de Dy^{3+} , onde a linha contínua indica a curva teórica obtida pela eq (10).



A curva normalizada (linha azul) representa a população de n_2 (3F_4) obtida da solução das equações de taxa, eq. 10, plotada para comparação. Qualitativamente, podemos observar que o comportamento das populações obtido a partir das equações de taxa reproduz bastante a intensa extinção de concentração observada nas intensidades emitidas. Observa-se também que as emissões de 800 nm e 1460 nm diminuem mais rapidamente que a curva normalizada plotada de n_2 . Isso é esperado, já que essas duas emissões são originárias do nível de energia 3H_4 (n_4), cuja população é afetada simultaneamente por dois mecanismos de transferência de energia (TE1 e TE3), enquanto n_2 é afetado apenas pelo TE1.

5.3.4 Conclusões

Nesse trabalho, foram observadas bandas de emissão em 455, 480, 580, 655, 750, 800, 1460 e 1640 nm na matriz vítrea apresentada 60TeZn dopada com os íons Tm^{3+} e Dy^{3+} . Essas emissões foram geradas quando excitadas pelos comprimentos de onda 1200 e 355 nm.

Dentro desse conjunto de luminescência, algumas emissões foram possíveis devido ao eficiente processo de transferência de energia observado do Tm^{3+} para o Dy^{3+} . Observamos que as intensidades das bandas de emissão do Tm^{3+} diminuem

lentamente com o aumento em pequenas quantidades da concentração de Dy^{3+} e diminuem mais rapidamente para altas concentrações de Dy^{3+} . A luminescência gerada via *downconversion* usando um laser UV era conhecido e o comportamento encontrado é similar com a literatura.

Três rotas de transferência de energia foram propostas do Tm^{3+} para o Dy^{3+} , no diagrama de níveis de energia, baseado nas superposições espectrais observadas nos espectros de absorção, excitação e de luminescência, nas regiões espectrais do UV, visível e infravermelho próximo. Para tanto, medidas experimentais do tempo de vida confirmam a transferência de energia entre o íon doador Tm^{3+} e o íon aceitador Dy^{3+} . Um modelo teórico para as equações de taxa como solução para o decaimento das intensidades das emissões dos níveis $^3\text{F}_4$ e $^3\text{H}_4$, foi proposto.

5.4 Geração de luz branca e transferência de energia em vidros $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$ dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$

Na busca por uma combinação ideal de matrizes hospedeiras e íons ativos luminescentes para geração de luz branca, tem sido proposto o uso de materiais dopados [138,139] e codopados [136,140] com íons TR^{3+} . Porém, vidros triplamente dopados com íons terras raras [141-144] também foram investigados como alternativa para a geração de LEDs brancos devido à sua versatilidade na combinação de emissão de luz, menor custo de produção, melhor estabilidade térmica e química [134,136].

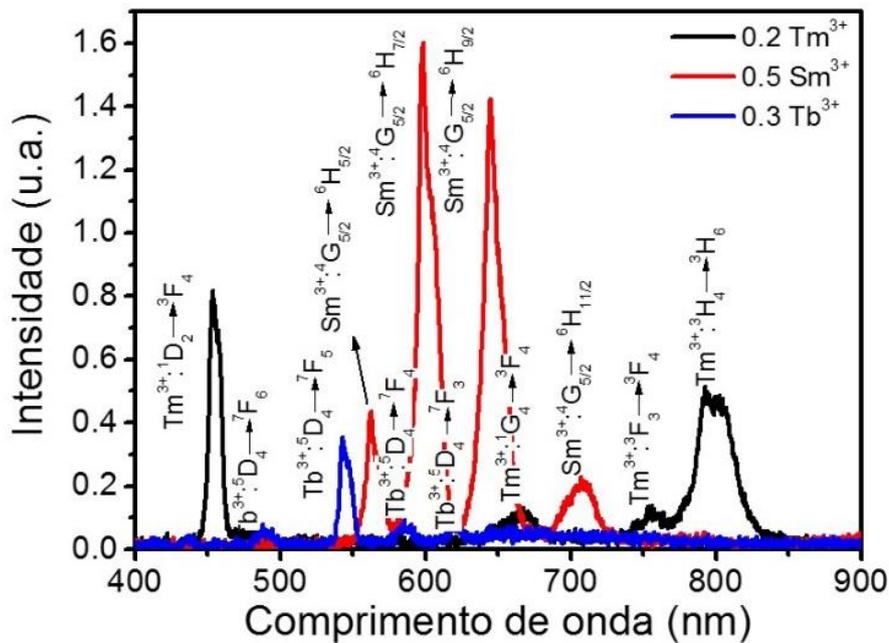
Nesta seção, o objetivo é estudar a geração de luz vermelho-verde-azul varrendo o diagrama de cromaticidade e explorando o mecanismo de transferência de energia no vidro $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$ dopado com 0.2 de Tm^{3+} , 0.3 de Tb^{3+} e 0.5 mol% de Sm^{3+} e tridopado com 0.2 $\text{Tm}^{3+}/0.3 \text{Tb}^{3+}/x \text{Sm}^{3+}$ ($x=0.25; 0.35; 0.5; 1.0$) e 1.0 $\text{Tm}^{3+}/1.0 \text{Tb}^{3+}/y \text{Sm}^{3+}$ ($y=0.05; 0.10; 0.20; 0.25$) em mol%, sob excitação na região espectral UV.

5.4.1 Luminescência e geração de luz branca

Os espectros de emissão das amostras de Tm^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} dopadas individualmente, excitadas em 355 nm estão apresentadas na **Figura 58**. Os espectros de emissão na região 400 a 900 nm apresentam bandas distintas em torno de 455 ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 665 ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 755 ($^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{F}_4$) e 800 ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) nm para Tm^{3+} ; 488 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 542 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 585 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) e 620 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) nm para Tb^{3+} e 562 ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$), 600 ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$), 645 ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$) e 706 ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$) nm para Sm^{3+} . Todos os três íons terras raras podem ser excitados com comprimento de onda de

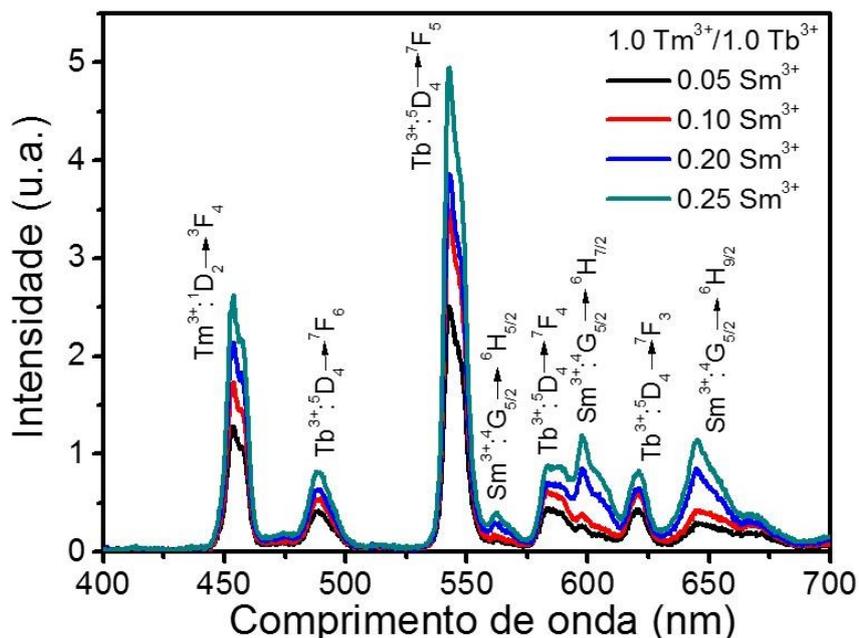
excitação 355 nm, produzindo uma combinação de emissões de azul, verde e vermelho, gerando luz branca, a partir da combinação das concentrações e intensidades de emissão. A intensidade relativa mostra que a fonte de excitação é mais eficiente para o Sm^{3+} do que para o Tm^{3+} e Tb^{3+} . Portanto, variando as concentrações de Sm^{3+} de forma controlada, é possível sintonizar uma região inexplorada do diagrama de cromaticidade [143,145,146].

Figura 58: Espectro de emissão das amostras de vidro telureto de zinco monodopadas com Tm^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} excitadas em 355 nm.



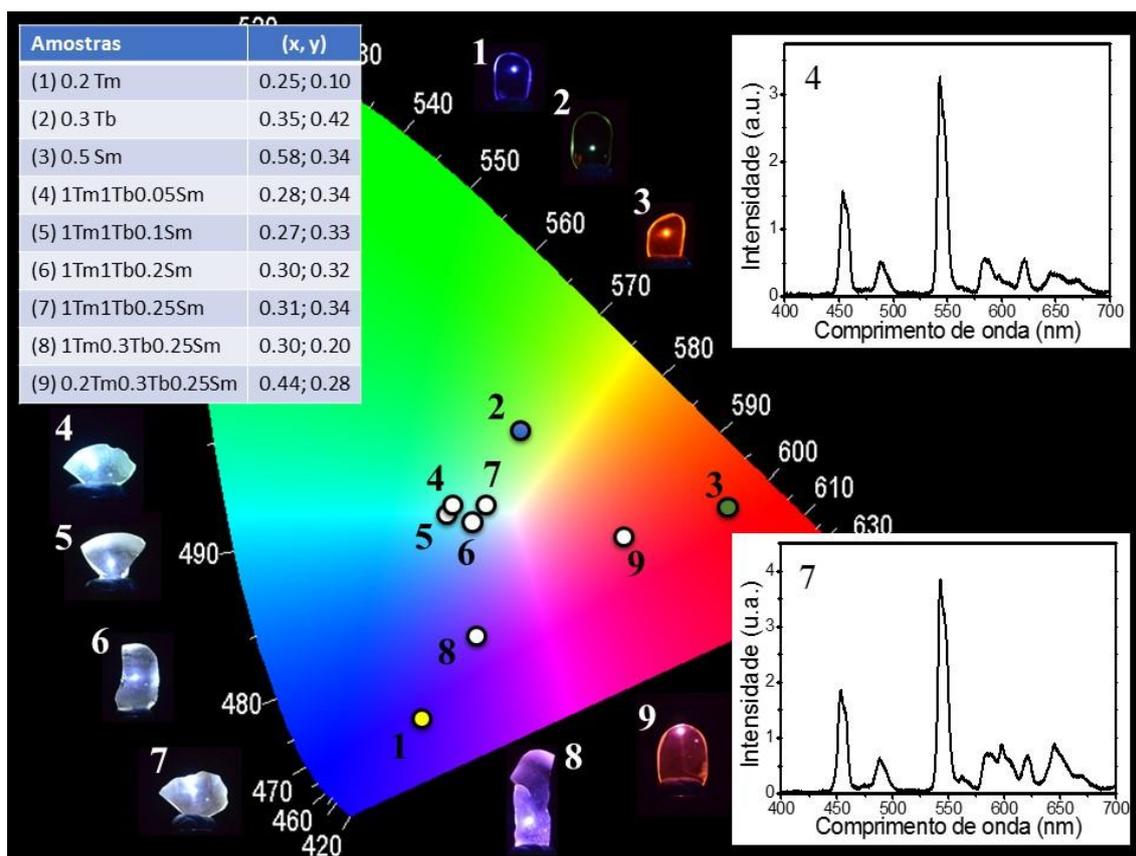
Inicialmente foi estudado um grupo com as amostras dopadas com $1.0 \text{Tm}^{3+}/1.0 \text{Tb}^{3+}/x \text{Sm}^{3+}$ ($x=0.05, 0.1, 0.2, 0.25$) excitados em 355 nm. Os resultados estão dados na **Figura 59**, onde mostra que, com o aumento na concentração de Sm^{3+} , a intensidade das bandas de emissão do Tm^{3+} e Tb^{3+} crescem gradualmente e a luminescência do Sm^{3+} aumenta sem variar à medida que a concentração aumenta. Este comportamento ocorre devido ao fato de a fonte de excitação em 355 nm excitar os três íons simultaneamente. Geralmente, quanto maior a concentração de íons dopantes, mais intensa é a banda de emissão.

Figura 59: Espectro de emissão das amostras de vidro telureto de zinco tridopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$.



As concentrações das amostras foram escolhidas com o objetivo de balancear a intensidade relativa do vermelho-verde-azul (RGB), uma vez que a combinação na intensidade dessas bandas de emissão permite a geração de luz branca quando as amostras são excitadas por comprimentos de onda na região espectral do ultravioleta. Assim, foram consideradas maiores concentrações de Tm^{3+} e Tb^{3+} , que contribuem para a geração de emissão na região do azul e, menores concentrações de Sm^{3+} , que gera as principais emissões na região do vermelho. Desta forma, é possível gerar luz próximo da região do branco, no diagrama de cromaticidade, como podemos ver na **Figura 60**.

Figura 60: Coordenada de cromaticidade, espectro de emissão e coordenadas de cor das amostras sob investigação.



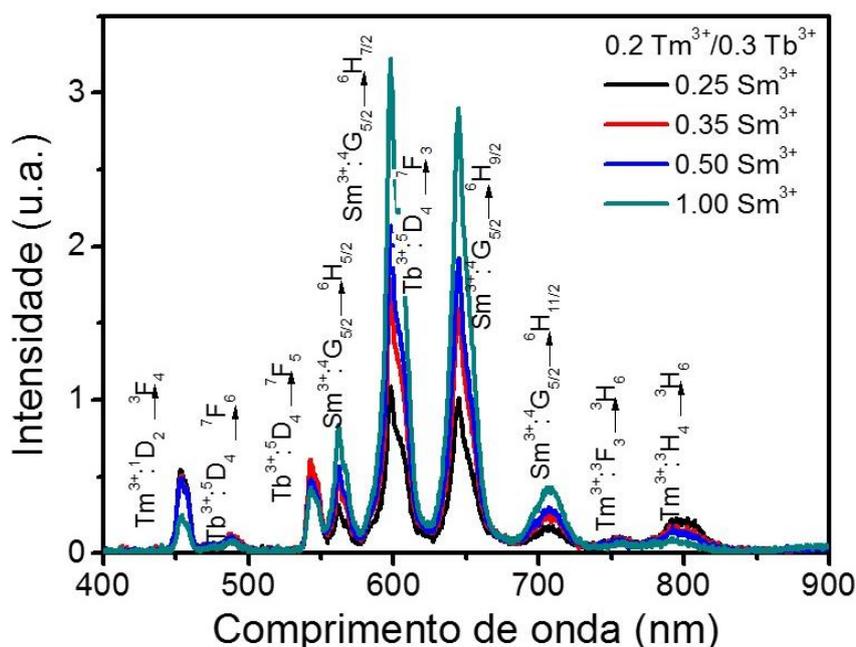
A tabela mostra as coordenadas das cores geradas pelas amostras, acompanhadas das fotos dessas amostras, onde é possível ver que elas estão em torno da região ciano do CIE e à medida que aumenta a concentração de Sm^{3+} , os pontos se aproximam do branco, como é possível ver nos pontos entre 4 e 7, no gráfico. Isso ocorre porque, com o aumento na concentração de samário, a intensidade das bandas de emissão na região vermelha domina e a tonalidade das amostras se aproximam da região do branco. Os dois gráficos dentro da figura mostram o espectro de emissão de amostras com a menor (4:1Tm/1Tb/0.05Sm) e maior (7:1Tm/1Tb/0.25Sm) variação de concentração deste grupo de quatro amostras. Quando a concentração de Tb^{3+} diminui, a coordenada se move para a região azul do diagrama devido à diminuição na intensidade da banda de emissão verde, como pode ver entre as amostras 7 e 8. Por outro lado, a concentração de Tm^{3+} diminui deslocando a coordenada para a região vermelha devido a diminuição da intensidade da banda de emissão do azul do Tm^{3+} , conforme as amostras 8 e 9. Esse efeito ocorre devido à variação da concentração e altera a tonalidade da luz emitida pelas amostras, varrendo parte do diagrama de cromaticidade CIE-1931, como foi proposto.

A Figura 60 também mostra as amostras monodopadas com 0.2 Tm^{3+} , 0.3 Tb^{3+} e 0.5 Sm^{3+} , que no gráfico estão nomeadas com 1, 2 e 3, respectivamente. A principal emissão desses íons aparece nas regiões azul, verde e vermelha e, como podemos ver, a combinação entre esses íons pode permitir a emissão de muitas outras tonalidades de cor no diagrama de cromaticidade, ajustando os elementos e as concentrações [97,149].

5.4.2 Transferência de energia entre $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$

Analisando um segundo grupo de amostras, a fim de estudar o mecanismo de transferência de energia, diminuimos a concentração do Tm^{3+} e do Tb^{3+} e aumentamos a concentração do Sm^{3+} , mantendo o comprimento de onda de excitação em 355 nm. Essas concentrações agora representam $0.2 \text{ Tm}^{3+}/0.3 \text{ Tb}^{3+}$ fixo, variando a concentração de Sm^{3+} em 0.25, 0.35, 0.5 e 1.0 mol%. Com isso, as emissões características do Tm^{3+} e do Tb^{3+} diminuíram com o aumento da concentração de Sm^{3+} e, como esperado, as emissões distintas de Sm^{3+} aumentaram, como pode ser visto na **Figura 61**, acompanhadas por suas respectivas transições eletrônicas.

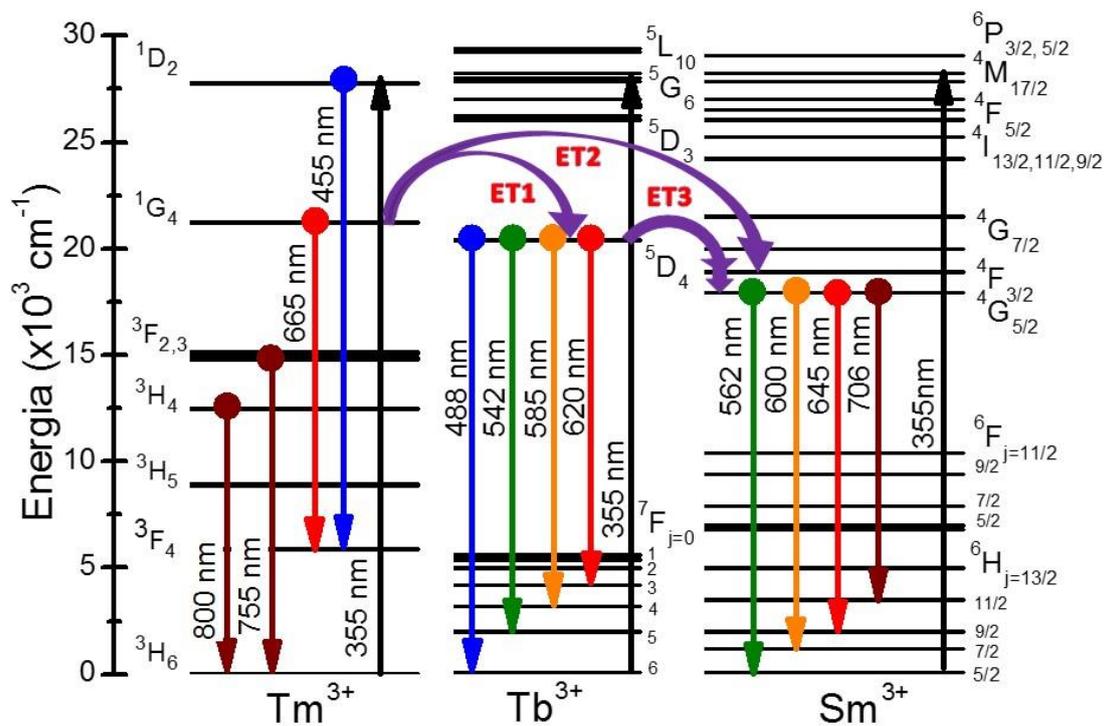
Figura 61: Espectro de emissão das amostras de vidro telureto de zinco tridopadas com $0.2 \text{ Tm}^{3+}/0.3 \text{ Tb}^{3+}$ fixo variando a concentração de Sm^{3+} excitadas em 355 nm.



Como pode ser visto no gráfico, com o aumento da concentração de Sm^{3+} , as intensidades das bandas de emissão do Tm^{3+} e do Tb^{3+} diminuem enquanto as intensidades das bandas de emissão do Sm^{3+} aumentam, apesar deste comprimento de onda de excitação excitar os três íons simultaneamente, sugerindo um processo eficiente

de transferência de energia. Assim, este mecanismo de excitação torna-se mais eficiente para o Sm^{3+} via transferência de energia $\text{Tm}^{3+} [^1\text{G}_4] \rightarrow \text{Tb}^{3+} [^5\text{D}_4]$ e $\text{Tb}^{3+} [^5\text{D}_4] \rightarrow \text{Sm}^{3+} [^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{G}_{9/2}]$, que está representado no diagrama de níveis de energia na Figura 62, onde o processo de excitação para o túlio, térbio e samário é proposto. A transferência de energia desses níveis ressonantes aumenta a população no Sm^{3+} que excita o nível de energia $^4\text{F}_{5/2}$, onde ocorre o processo de relaxamento multifonônico decaindo para os estados $^4\text{G}_{5/2}$ de onde ocorrem as emissões produzindo luminescência.

Figura 62: Diagrama de níveis de energia dos íons Tm^{3+} , Sm^{3+} e Tb^{3+} excitadas em 355 nm.



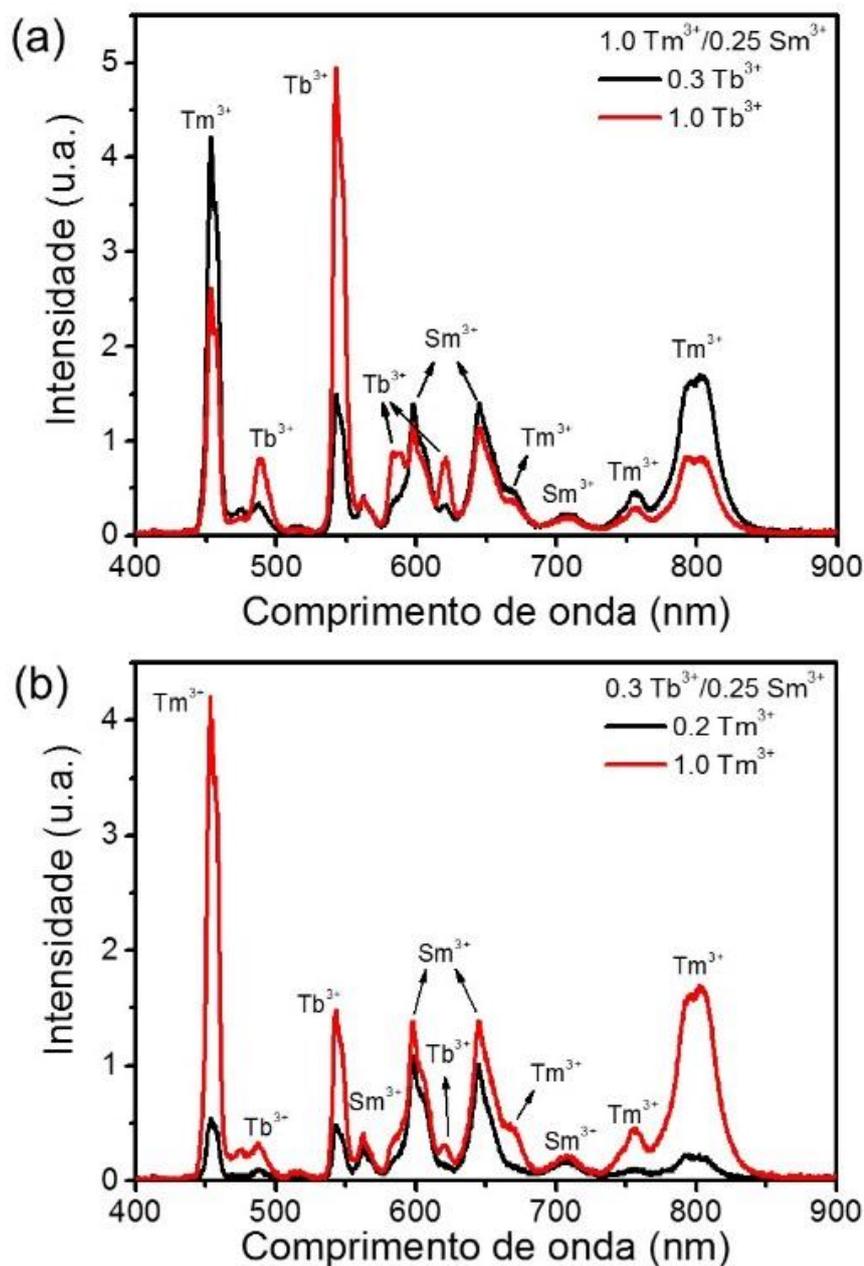
Para a transferência de energia ser possível, a energia entre os íons aceitadores e os doadores deve ser próxima. Neste caso, o mecanismo de excitação é realizado através das rotas de transferência de energia ET1, ET2 e ET3 devido a $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$, respectivamente. A fonte de excitação conecta o estado fundamental do $\text{Tm}^{3+} [^3\text{H}_6]$ ao estado excitado $[^1\text{D}_2]$ gerando emissão azul em 455 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$). A partir do nível $^1\text{D}_2$, a relaxação multifônica ocorre populando os níveis $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_{2,3}$ e $^3\text{H}_4$, gerando emissão vermelha em 665 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) e emissões NIR em 755 ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) e 800 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), respectivamente.

A rota de transferência de energia ET1 do $\text{Tm}^{3+} [^1\text{G}_4] + \text{Tb}^{3+} [^7\text{F}_6] \rightarrow \text{Tm}^{3+} [^3\text{H}_6] + \text{Tb}^{3+} [^5\text{D}_4]$ preenche o nível $^5\text{D}_4$ de onde ocorrem as emissões visíveis do térbio produzindo as emissões de 488, 542, 585 e 620 nm atribuídas ao estado excitado $^5\text{D}_4$ para os estados fundamentais $^7\text{F}_J$ ($J = 3, 4, 5$ e 6), respectivamente.

A segunda rota de transferência de energia (ET2) ocorre do $\text{Tm}^{3+} [^1\text{G}_4] + \text{Sm}^{3+} [^6\text{H}_{5/2}] \rightarrow \text{Tm}^{3+} [^3\text{H}_6] + \text{Sm}^{3+} [^4\text{F}_{3/2}]$. A última rota de transferência de energia ET3 ocorre do $\text{Tb}^{3+} [^5\text{D}_4] + \text{Sm}^{3+} [^6\text{H}_{5/2}] \rightarrow \text{Tb}^{3+} [^7\text{F}_6] + \text{Sm}^{3+} [^4\text{F}_{3/2}]$. Ambas as rotas ET2 e ET3 excitam o Sm^{3+} ao nível $^4\text{F}_{3/2}$, de onde a relaxação multifônica não radiativa decai para o estado excitado $^4\text{G}_{5/2}$ de onde ocorre as emissões visíveis em 562 ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$), 600 ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) e 645 ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$) nm e a emissão NIR em 706 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$).

Essas interações também foram analisadas em pares, como podemos ver na **Figura 63**. Na Figura 63(a), as bandas de emissão de Tm^{3+} diminuem com o aumento da concentração de Tb^{3+} , mostrando o processo de transferência de energia de Tm^{3+} para Tb^{3+} , como foi sugerido anteriormente. Como também pode ser observado, as bandas de emissão de Sm^{3+} diminuem ligeiramente com o aumento da concentração de Tb^{3+} . Essa pequena variação é considerável, uma vez que o Tm^{3+} transfere energia para o Tb^{3+} e para o Sm^{3+} . Já na Figura 60(b), é possível ver que, com o aumento de 5x na concentração de Tm^{3+} , a intensidade das bandas de emissão do Tm^{3+} aumentam significativamente, uma vez que estamos aumentando a sua concentração e a intensidade das bandas de emissão do Tb^{3+} e do Sm^{3+} aumentam também, mostrando dois processos de transferência de energia: Tm^{3+} para ambos (Tb^{3+} e Sm^{3+}) e do Tb^{3+} para Sm^{3+} .

Figura 63: Espectro de emissão das amostras de vidro telureto de zinco tridopadas com (a) $1.0 \text{ Tm}^{3+}/0.25 \text{ Sm}^{3+}$ fixo variando a concentração de Tb^{3+} e (b) $0.3 \text{ Tb}^{3+}/0.25 \text{ Sm}^{3+}$ fixo variando a concentração de Tm^{3+} excitadas em 355 nm.

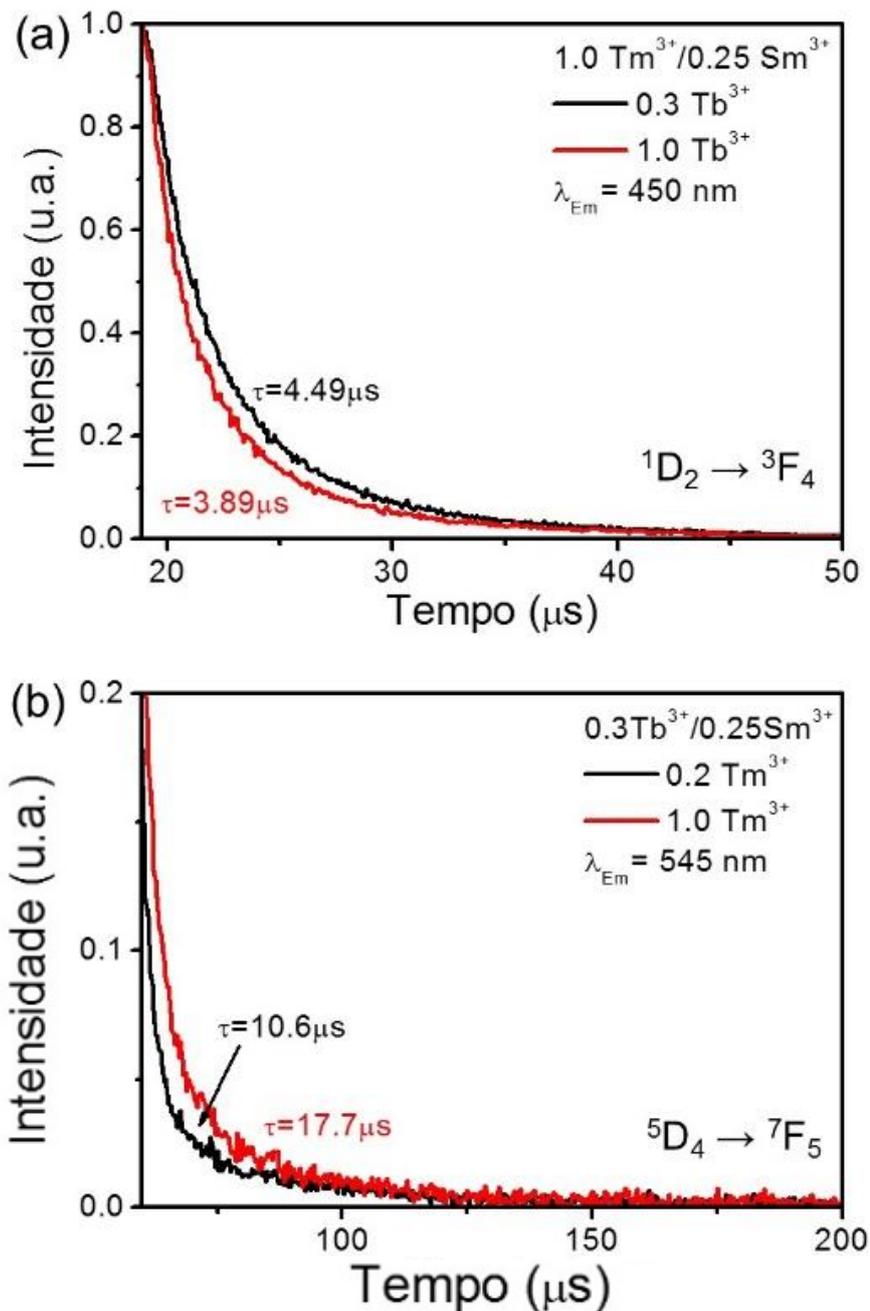


É importante observar o aumento da intensidade das emissões do Sm^{3+} e do Tb^{3+} , apesar de as concentrações de dopagem serem constantes em ambos os vidros tridopados. Isso pode ocorrer devido a transferências de energia de Tm^{3+} para Tb^{3+} e Sm^{3+} , além da já conhecida transferência de energia de Tb^{3+} para Sm^{3+} .

Os mecanismos de transferências de energia propostos foram confirmados pelas medidas de tempo de vida de suas luminescências características. Os tempos de vida foram obtidos usando o tempo de vida efetivo calculado, discutido na seção 4.7. A

Figura 64 mostra as curvas de decaimentos de fluorescência de (a) Tm^{3+} em 450 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$) para amostra de $1,0 \text{ Tm}^{3+} / 0,25 \text{ Sm}^{3+} / x \text{ Tb}^{3+}$ ($x=0,3$ e $1,0$) e (b) Tb^{3+} em 545 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) para amostra de $0,3 \text{ Tb}^{3+} / 0,25 \text{ Sm}^{3+} / x \text{ Tm}^{3+}$ ($x=0,2$ e $1,0$), ambos sob excitação de 355 nm. A taxa de decaimento obtido por tal método dá um valor médio de vida quando a emissão exibe mais de uma função de decaimento exponencial.

Figura 64: Curva de decaimento da intensidade de tempo de vida das amostras vidro telureto de zinco tridopadas com (a) $1.0 \text{ Tm}^{3+}/0.25 \text{ Sm}^{3+}$ fixo variando a concentração de Tb^{3+} e (b) $0.3 \text{ Tb}^{3+}/0.25 \text{ Sm}^{3+}$ fixo variando a concentração de Tm^{3+} excitadas em 355 nm. As bandas de emissão são 450 e 545 nm para Tm^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente.



As medidas de tempo de vida foram realizadas e os resultados indicaram uma diminuição substancial no tempo de vida para transições em 450 nm do Tm^{3+} (de 4,49 para 3,89 μs) com o aumento da concentração de Tb^{3+} , quando mantém a concentração de Sm^{3+} fixa. O comportamento indica um mecanismo eficiente de transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$. Para a transição de Tb^{3+} em 545 nm, o tempo de vida aumenta (de 10,6 para 17,7 μs) com o aumento da concentração de Tm^{3+} para uma concentração fixa de Sm^{3+} . Os resultados corroboram com o mecanismo de excitação proposto e com a transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ indicada no diagrama de nível de energia.

5.4.3 Conclusões

Neste trabalho, foi possível gerar luz branca em vidro telureto de zinco $60\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO}$ triplamente dopado com $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ sob excitação em 355 nm. Sintonizamos as cores através do diagrama de cromaticidade e luz branca foi obtida através da escolha adequada dos íons ativos. Investigamos o mecanismo de transferência de energia do Tm^{3+} para Tb^{3+} e Sm^{3+} e três rotas de transferência de energia foram observadas. Essas rotas se mostraram bastante coerentes e os resultados foram confirmados com a medida da taxa de decaimento do tempo de vida. Com isso, temos resultados que sugerem o vidro 60TeZn como um candidato promissor na geração de luz branca para aplicações em W-LED e *Solid State Lighting*.

Conclusões Gerais

Estudamos nesta tese as propriedades ópticas e a caracterização de materiais vítreos, com o objetivo de gerar luz sintonizável utilizando vidros fluorogermanato ($80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ e $70\text{PbGeO}_3:15\text{PbF}_2:15\text{CdF}_2$) e telureto de zinco ($60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$) dopados com os íons terras raras Tm^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Dy^{3+} .

Inicialmente, investigamos as propriedades ópticas de vidros fluorogermanatos dopados com Tm^{3+} e Ho^{3+} , por excitação via *upconversion*, usando um laser em 1064 nm. Esse estudo explorou o processo de transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} , possibilitando a geração de luz multicolorida azul, verde e vermelha. A banda de emissão azul é devido ao Tm^{3+} , a banda de emissão verde é atribuída ao Ho^{3+} , enquanto os dois íons emitem no vermelho. Contudo, a geração da banda de emissão verde só é possível devido ao processo de transferência de energia que ocorre do Tm^{3+} para o Ho^{3+} . A investigação de vidros fluorogermanatos dopados com Tb^{3+} e Sm^{3+} foi realizada sob excitação em 355 e 375 nm, gerando emissões no azul, laranja, verde e vermelho. Nesse estudo, foi possível observar que a intensidade relativa das emissões depende do comprimento de onda de excitação, da concentração dos dopantes e do processo de transferência de energia do Tb^{3+} para o Sm^{3+} , que se mostrou bastante eficiente. A interação entre os íons Tm^{3+} e Dy^{3+} foi investigada no vidro telureto de zinco e obtivemos bandas de emissão no azul, amarelo, vermelho e infravermelho próximo. Essas emissões foram geradas por excitação via *upconversion* e *downconversion*, excitados pelos comprimentos de onda 1200 e 355 nm, respectivamente. Neste estudo, foram propostas três rotas de transferência de energia, do íon doador túlio para o íon aceitador disprósio, onde uma delas foi demonstrada por um modelo teórico, que analisou as equações de taxa como solução para o decaimento das intensidades das emissões dos níveis do Tm^{3+} . Já o quarto e último estudo apresentado nesta tese, gerou luz branca sintonizável no vidro telureto de zinco dopado com Tm^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} , excitado com o comprimento de onda 355 nm. Além da cor branca, com coordenada de cor próximo a (0,31; 0,34), foi possível sintonizar cor na região do magenta e do vermelho-alaranjado. Essa sintonização de cor no diagrama de cromaticidade é devido ao eficiente processo de transferência de energia entre esses três íons. Observamos a transferência de energia do Tm^{3+} para o Tb^{3+} , do Tm^{3+} para o Sm^{3+} e do Tb^{3+} para o Sm^{3+} .

Esses estudos permitiram varrer uma vasta área do diagrama de cromaticidade, sintonizando cor e variando entre as regiões azul, ciano, magenta, verde, amarelo, alaranjado e vermelho. Isso é possível porque cada íon terra raras apresenta suas bandas de emissão específicas quando excitadas por determinado comprimento de onda. A escolha adequada desses íons e a variação de suas concentrações permitiu ampliar as regiões dentro do diagrama de cromaticidade. Usando duas vias de excitação, *downconversion* e *upconversion*, foi explorado o mecanismo de transferência de energia entre os íons propostos, foram obtidos resultados bastante promissores do ponto de vista de geração de cores e sintonia.

Referências

- 1 Hecht Eugene, *Óptica*, 3ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian
- 2 Bispo-Jr, Airton G., et al. "Phosphor-based green-emitting coatings for circadian lighting." *Journal of Luminescence* (2020): 117298. Han, Ya-jie, et al. "A novel Al³⁺ modified
- 3 Sheu J. K., Chang S. J., Kuo c. H., Su Y. K., White-light emission from near UV InGa_N-Ga_N LED chip precoated with blue/green/red phosphors, Senior Member, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 15(1), 18–20 (2003).
- 4 Bergh A., Craford G., Duggal A., Hartz R., The promise and challenge of solid-state lighting, *Phys. Today* 54(12), 42–47 (2001).
- 5 Craford M. G., Visible LEDs: the trend toward high-power emitters and remaining challenges for solid state lighting, *Proc. SPIE* 4776, 1–8 (2002).
- 6 Kim J. K., Schubert E. F., Transcending the replacement paradigm of solid-state lighting, *Opt. Express* 16(26), 21835–21842 (2008).
- 7 Auzel F., Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer, *Proc. IEEE* 61(6), 758–786 (1973).
- 8 Liu C., Heo Generation of white light from oxy-fluoride nanoglass doped with Ho³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺, *J. Mater. Lett.* 61, 3751–3754 (2007).
- 9 Gouveia-Neto A.S., Bueno L.A., Nascimento R.F., Silva E.A., Costa E.B., Nascimento V.B., White light generation by frequency upconversion in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ codoped fluorolead glass, *Appl. Phys. Lett.* 91 (091114) (2007) 1–3.
- 10 Chen D., Wang Y., Zheng K., Guo T., Yu Y., Huang P., Bright upconversion white light emission in transparent glass ceramic embedding Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺:β-YF₃ nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 91(25), 251903 (2007).
- 11 Chen D., Wang Y., Yu Y., Huang P., Weng F., Novel rare earth ions-doped oxyfluoride nanocomposite with efficient upconversion white-light emission, *J. Sol. State Chem.* 181(10), 2763–2767 (2008).
- 12 Gouveia-Neto A. S., Bueno L. A., Costa E. B., Silva Jr E. A., Ferrari J. L., Lima K. O., Gonçalves R. R., Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders, *J. Appl. Phys.* 107(10), 103539 (2010).
- 13 Amorim H.T., Vermelho M.V.D., Gouveia-Neto A.S., Cassanjes F.C., Ribeiro S.J.L., Messaddeq Y., Red-green-blue upconversion emission and energy-transfer between Tm³⁺ and Er³⁺ ions in tellurite glasses excited at 1.064 μm, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 278–281.
- 14 Li₆CaLa₂Sb₂O₁₂: Mn⁴⁺ far-red-emitting phosphor with garnet structure for plant cultivation." *Journal of Luminescence* 221 (2020): 117031.
- 15 Rego Filho, Francisco de Assis Martins. "Aspectos ópticos e histopatológicos do uso combinado de técnicas cirúrgicas com terapia fotodinâmica." (2013).
- 16 Wang, Wenbo, Xiaoliang Yang, and Siguo Xiao. "Ba₃Y₂WO₉: Mn⁴⁺: A near-UV and yellow-green light excited red phosphor for greenhouse cultivation." *Journal of Luminescence* (2020): 117406.
- 17 Smith, Harry. "Phytochromes and light signal perception by plants—an emerging synthesis." *Nature* 407.6804 (2000): 585-591.
- 18 Huang, Xiaoyong, et al. "Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters." *Chemical Society Reviews* 42.1 (2013): 173-201.

- 19 Wanderley, T. C. A evolução das lâmpadas e a grande revolução dos LEDs, Revista Especialize On-Line IPOG, v.01, 2014.
- 20 Schubert E. F., Kim J. K., Solid-state light sources getting smart, *Science* 308 (5726), 1274–1278 (2005).
- 21 A.S. Gouveia-Neto, L.A. Bueno, R.F. do Nascimento, E.A. da Silva, E.B. da Costa, V.B. do Nascimento, *Appl. Phys. Lett.* 91 (091114) (2007) 1–3.
- 22 A.S. Gouveia-Neto, M.V.D. Vermelho, C. Jacinto, *J. Lumin.* 172 (2016) 275–278.
- 23 <https://pixabay.com/pt/vectors/interse%C3%A7%C3%A3o-mix-cores-rgb-red-154782/> acessado: 14/01/2020
- 24 Feldmann C., Jüstel T., Ronda C., Schmidt P.J., *Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application*, *Adv. Funct. Mater.* 13(7), 511–516 (2003).
- 25 Jang H. S., Jeon D. Y., *Appl. Phys. Lett.* 90(4), 041906 (2007).
- 26 Nakamura S., Mukai T., Senoh M., *Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes*, *Appl. Phys. Lett.* 64(13), 1687–1689 (1994).
- 27 Park J. K., Choi S. Y., *Warm-white-light emitting diode utilizing a single phase full-color Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor*, *Appl. Phys. Lett.* 82(5), 683–685 (2003).
- 28 Park J. K., Choi S. Y., *Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes*, *Appl. Phys. Lett.* 84(10), 1647–1649 (2004).
- 29 D. Chen, Y. Wang, K. Zheng, T. Guo, Y. Yu, P. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2519039)(2007)1–3.
- 30 D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, F. Weng, *J. Sol. State Chem.* 181 (2008) 2763.
- 31 A.S. Gouveia-neto, L.A. Bueno, E.B. da Costa, J.L. Ferrari, K.O. Lima, R.R. Gonçalves, *J. Appl. Phys.* 107 (103539) (2010) 1–4.
- 32 H.T. Amorim, M.V.D. Vermelho, A.S. Gouveia-Neto, F.C. Cassanjes, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 278–281.
- 33 Silva W. F., Eliel G. S. N., Santos P. V., Baesso M.L., *Color tunability with temperature and pump intensity in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation*, *J. Chem. Phys.* 133(3), 034507 (2010).
- 34 Katelnikovas A., Winkler H., Kareiva A., Jüstel T., *Synthesis and optical properties of green to orange tunable garnet phosphors for pcLED*, *Opt. Mater.* 33(7), 992–995 (2011).
- 35 Xie R.-J., Hirosaki N., *Eu²⁺-doped Ca- α -SiAlON: a yellow phosphor for white light-emitting diodes*, *Appl. Phys. Lett.* 84(26), 5404–5406 (2004).
- 36 Lia Y. Q., Steen J. E. J., Krevel J. W. H., Botty G., Delsing A. C. A., DiSalvo F. J., With G., Hintzen H. T., *Luminescence properties of red-emitting M₂Si₅N₈:Eu²⁺ (M = ¼ Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors*, *J. Alloys Compd.* 417(1–2), 273–279 (2006).
- 37 Bandi V. R., Grandhe B. K., Woo H. J., Shin K. J. D. S., S. S. Yi, Jeong J. H., *Luminescence and energy transfer of Eu³⁺ or/and Dy³⁺ co-doped in Sr₃AlO₄F phosphors with NUV excitation for WLEDs*, *J. Alloys Compd.* 538, 85–90 (2012).
- 38 Babu B. H., Kumar R. K., *Warm white light generation in γ -irradiated Dy³⁺, Eu³⁺ codoped sodium aluminoborate glasses*, *J. Lumin.* 169A, 16–23 (2016).
- 39 Du Q., Zhou G., Zhou H., Z Yang, *Novel multiband luminescence of 2Zr₂O₇:Eu³⁺, R³⁺ (R = Ce, Bi) orange-red phosphors via a sol-gel combustion*, *Approach, Opt. Mater.* 35(2), 257–262 (2012).

- 40 Lakshminarayana G., Yang H., Qiu J., White light emission from Tm³⁺/Dy³⁺ co-doped oxyfluoride germanate glasses under UV light excitation *J. Sol. Stat. Chem.* 182(4), 669–676 (2009).
- 41 Yu Y., Song F., Ming C., Liu J., Li W., Liu Y., Zhao H., Color-tunable emission and energy transfer in Tm³⁺/Dy³⁺/Sm³⁺ tri-doped phosphate glass for white light emitting diodes, *Opt. Commun.* 303, 62–66 (2013).
- 42 Sun X. Y., Gu M., Huang S. M., Liu X. L., Liu B., Ni C., Enhancement of Tb³⁺ emission by non-radiative energy transfer from Dy³⁺ in silicate glass *Physica B* 404(1), 111–114 (2009).
- 43 Wan X., Lin Y., Tie S., Shen J., Luminescence and energy transfer in Dy³⁺/Tb³⁺ co-doped CaO – Al₂O₃ – B₂O₃ – RE₂O₃ glass, *J. Non-Crystal. Sol.* 357, 3424–3429 (2011).
- 44 Pisarska J., Kos A., Pietrasik E., Pisarski W. A., Energy transfer from Dy³⁺ to Tb³⁺ in lead borate glass, *Mater. Lett.* 129, 146–148 (2014).
- 45 Caldiño U., Camarillo I., Speghini A., Bettinelli M., Down-shifting by energy transfer in Tb³⁺/Dy³⁺ co-doped zinc phosphate glasses, *J. Lumin.* 161, 142–146 (2015).
- 46 Dwivedi Y., Rai A., Rai S. B., Energy transfer in Er:Eu:Yb co-doped tellurite glasses: Yb as enhancer and quencher, *J. Lumin.* 129 629–633 (2009).
- 47 Dwivedi Y., Rai D. K., Rai S. B., Stokes and anti-Stokes luminescence from Eu/Yb:BaB₄O₇ nanocrystals, *Opt. Mater.* 32(9), 913–919 (2010).
- 48 Luo Q., Qiao X., Fan X., Fu H., Huang J., Sensitized Yb³⁺ luminescence of Eu³⁺/Yb³⁺-codoped fluorosilicate glass ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 95(3), 1042–1047 (2012).
- 49 Dieudonné B., Boulard B., Alombert-Goget G., Up-and down-conversion in Yb³⁺ – Pr³⁺ codoped fluoride glasses and glass ceramics, *J. Non-Cryst Solids* 377, 105–109 (2013).
- 50 Silva, G. H., Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons Eu³⁺, Universidade Federal de Juiz de Fora, Tese de doutorado, 2014.
- 51 ZARZYCKI, Jerzy. *Glasses and the vitreous state*. Cambridge University Press, 1991.
- 52 <http://www.quimica.seed.pr.gov.br/modules/galeria/detalhe.php?foto=1885&evento=5#menu-galeria>; acessado em 10/12/2019.
- 53 Bueno L. A., *Vidros e vitrocerâmicas em sistemas oxifluoretos*. Tese de doutorado, UNESP-Araraquara, 225f, 2003.
- 54 Souza, W. S., Domingues, R.O., Bueno, L.A., Costa, E.B., Gouveia-Neto, A. S., Color tunable green-yellow-orange-red Er³⁺/Eu³⁺ - codoped PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass phosphor for application in white-LED technology. *Journal of Luminescence*, v. 144, p. 87-90, 2013.
- 55 Zachariasen, W. H., The atomic arrangement in glass, *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3841, 1932.
- 56 S. J. Litchitika *New Research on Optical Materials*, Nova Science Pub Inc; UK ed. Edition, 2006
- 57 Silva, A. O., Gouveia-Neto, A., Bueno, L. A., Frequency upconversion luminescence in Yb³⁺-sensitized Re³⁺ - and Pr³⁺ - codoped PbGeO₃:PbF₂:xF₂ (x = Mg ou Ba) glass, *Optical Engineering*, 55 (1), 017101, 2016.
- 58 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*, v. 410, p. 151-154, 2015.
- 59 Souza, S. R., *Propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea*. Tese de Doutorado, USP, São Carlos, 2010.

- 60 Rocio, M. A. R., Silva, M. M., Carvalho, P. S. L. Terras-raras: situação atual e perspectivas, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 2012
- 61 Kassab L. R. P., Almeida R., Silva D. M., Assumpção T. A. A., Araújo C. B., Enhanced luminescence of Tb³⁺/Eu³⁺ doped tellurium oxide glass containing silver nanostructures, *Journal of Applied Physics* 105, 103505 (2009);
- 62 Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Koltashev V.V., Dianov E.M., Grishin I.A., Churbanov M.F., Raman band intensities of tellurite glasses, *Opt. Lett.* 30 (2005) 1156–1158.
- 63 Atkins, P. W.; Jones, L., *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman. 965 p., 2006.
- 64 Sousa Filho, Paulo C. de, Ayla RBS Galaço, and Osvaldo A. Serra. "terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações." *Química Nova* 42.10 (2019):1208-1224.
- 65 Tabela Periódica: Disponível em: <https://www.tabelaperiodicacompleta.com/>, acessado em 07/11/19.
- 66 Sousa Filho, P. C., Lima, J. F., Serra, O. A., From lighting to photoprotection: fundamentals and applications of rare earth materials, *J. Braz. Chem. Soc.*, V 26, 2015.
- 67 Hufner S., *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Academic Press, Germany, 1978.
- 68 T. Brown, H. E. Leway, B. E. Bursten, *Química: a ciência central*. 9 ed., Prentice-Hall, 2005.
- 69 JUDD, B.R., Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Physics Review*, v 127, 1962.
- 70 OFELT, G. S., Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *The Journal of Chemical Physics*, V 37, 1962.
- 71 Vleck, J.H.V., The puzzle of rare – earth spectra in solids. *J. Chem. Phys.*, v. 41, p. 67.
- 72 Broer, L. J. F., Goerter, C. J., Hoogschangen, J, On the intensities and the multipole character in the spectra of rare earth ions. *Physica*, v. 11, p 231 (1945).
- 73 ALEXIOU, ANAMARIA DP, et al. "Química forense sob olhares eletrônicos." (2014).
- 74 Schubert, E. F., Kim J. K., Solid-State Light Sources Getting Smart, *Science* 308, 1274 (2005).
- 75 Valeur, B. Berberan-Santos, M., A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. *Journal of Chemical Education*, v. 88, n. 6, p. 731-738, 2011.
- 76 Honda C. C. R., *Luminescence: from theory to applications*, Wiley – VCH Verlag, 2008.
- 77 Gouveia-Neto, A S., Light emission properties of lanthanide-doped novel optical glasses for application in photonic devices. In: Sherman J. Litchitika. (Org.). *New Research on Optical Materials*. 1ed. Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, Inc., 2007, v. 01, p. 185-216.
- 78 Reiseberg, L.A., Moos, H.W., Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. *Phys. Rev.*, v. 174, p. 429, 1968.
- 79 Auzel, F., Upconversion processes in coupled ion systems. *J. Lumin.* V. 45, p. 341 (1990).
- 80 Feofilov, P. P., Ovsyabkin, V. V., cooperative luminescence of solids, *Appl. Opt.* V. 6, p. 1828 (1967).
- 81 Henderson, B. Imbusch, G. F., *Optical spectroscopic of inorganic solids*, Oxford University Press, 1989.

- 82 Layne, C.B., Lowdermilk, W. H., Weber, M. J., Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glass, *Phys. Rev. B*, v. 16, p, 3259, 1977.
- 83 Duarte, J.L., Castro Neto, J.C. de., Processos de transferência de energia em sólidos. *Semana: Ciências Exatas/Tecnol.*, Londrina, v. 14/16, n. 4, p. 377-382, dez. 1993/dez. 1994.
- 84 Dexter, D. L., Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity, *Physical Review* 1957, 108, 630.
- 85 Dexter, D. L., A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.* V. 21, p. 836, 1953.
- 86 C.M. Trindade, R.T. Alves, F. de, A.M.G. Rego-Filho, A.S. Gouveia-Neto, *J. Sol. State Chem.* 255 (2017) 13.
- 87 A.S. Gouveia-Neto, M.V.D. Vermelho, E.A. Gouveia, L.A. Bueno, C. Jacinto, *Appl. Phys. Lett.* 107 (211103) (2015) 1–4.
- 88 A.S. Gouveia-Neto, J.F. Silva, M.V.D. Vermelho, A.S.L. Gomes, C. Jacinto, *Appl. Phys. Lett.* 109 (261108) (2016) 1–4.
- 89 X. Zou, H. Toratani, *J. Non-Cryst. Sol.* 195 (1996) 113.
- 90 S. Tanabe, H. Hayashi, T. Hanada, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 839.
- 91 L.A. Bueno, A.S.L. gomes, Y. Messaddeq, C.V. Santilli, J. Dexpert-Ghys, S.J.L. Ribeiro, *J. Non-Cryst. Sol.* 351 (2005) 1743.
- 92 D. Wang, Y. Guo, G. Sun, J. Li, L. Zhao, G. Xu, *J. Alloy. Compd.* 451 (2008) 122.
- 93 R. Praveena, V. Sravani-Sameera, P. Babu, Ch Basavapoornima, C.K. Jayasankar, *Opt. Mater.* 72 (2017) 666.
- 94 A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, *Opt. Mater.* 26 (2004) 271.
- 95 A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, P.V. dos Santos, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 5678.
- 96 R.H. Stolen, E.P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 276–278.
- 97 F.G. Rego-Filho, N.O. Dantas, A.C.A. Silva, M.V.D. Vermelho, C. Jacinto, A.S. Gouveia-Neto, *Opt. Mater.* 73 (2017) 1–6.
- 98 C. Jacinto, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes, J.D. Myers, M.J. Myers, T. Catunda, *Phys. Rev. B* 73 (2006) (125107-1-125107-125109).
- 99 J.A. Caird, A.J. Ramponi, P.R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991) 1391–1403.
- 100 Trindade C.M., Alves R.T., F. de, Rego-Filho A.M.G., Gouveia-Neto A.S., White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency upconversion in Tm³⁺/Er³⁺ codoped glass, *J. Sol. State Chem.* 255 (2017) 13.
- 101 Lakshminarayana G., Yang R., Qiu J. R., Brik M. G., Kumar G. A., I. V. Kityk, White light emission from Sm³⁺/Tb³⁺ codoped oxyfluoride aluminosilicate glasses under UV light excitation, *J. Phys. D* 42, 015414 (2009).
- 102 Caldino U., Speghini A., Berneschi S., Bettinelli Optical spectroscopy and waveguide fabrication in Sm³⁺/Tb³⁺ doped zinc–sodium–aluminosilicate glasses, *M., Opt. Mater.* 34(7), 1067–1071 (2012).
- 103 Schubert E.F., Kim J.K., Solid-state light sources getting smart, *Science* 308 (2005) 1274–1278.
- 104 Feldmann C., Jüstel T., Ronda C.R., Schmidt, *Inorganic luminescent materials: 100 Years of research and application*, Schmidt P.J., *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 511–516.

- 105 Jang H.S., Jeon D.Y., Yellow-emitting Sr₃SiO₅:Ce³⁺,Li⁺ phosphor for white-light emitting diodes and yellow-light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007).
- 106 Nakamura S., Mukai T., Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes, Senoh M., *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1687–1689.
- 107 Park J.K., Lim M.A., Kim C.H., Park H.D., Park J.T., Choi S.Y., White light-emitting diodes of GaN-based Sr₂SiO₄:Eu and the luminescent properties, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 683–685.
- 108 Park J.K., Kim C.H., Park S.H., Park H.D., Choi S.Y., Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1647–1649.
- 109 Sheu J.K., Chang S.J., Kuo C.H., Su Y.K., Wu L.W., Lin Y.C., Lai W.C., Tsai J.M., Chi G.C., Wu R.K., White-light emission from near UV InGaIn-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **15** (2003) 18–20.
- 110 Bergh A., Graford C., Duggal A., Haitz R., The promise and challenge of solid-state lighting, *Phys. Today* **54** (2001) 42–47.
- 111 Craford M.G., Visible LEDs: the trend toward high-power emitters and remaining challenges for solid state lighting, *Proc. SPIE* **4776** (2002) 1–9.
- 112 Kim J.K., Schubert E.F., Transcending the replacement paradigm of solid-state lighting, *Opt. Express* **16** (2008) 21835–21842.
- 113 Lakshminarayana G., Yang H., Qiu J., White light emission from Tm³⁺/Dy³⁺ codoped oxyfluoride germanate glasses under UV light excitation, *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 669–676.
- 114 Tian Y., Xu R., Guo Y., Li M., Hu L., Zhang J., Mid-infrared luminescence and energy transfer of Dy³⁺/Tm³⁺ doped fluorophosphate glass, *J. Lumin.* **132** (2012) 1873–1878.
- 115 Sasikala T., Moorthy L.R., Babu A.M., Rao T.S., Effect of co-doping Tm³⁺ ions on the emission properties of Dy³⁺ ions in tellurite glasses, *J. Solid State Chem.* **203** (2013) 55–59.
- 116 Yu Y., Song F., Ming C., Liu J., Li W., Liu Y., Zhao H., Color-tunable emission and energy transfer in Tm³⁺/Dy³⁺/Sm³⁺ tri-doped phosphate glass for white light emitting diodes, *Opt. Commun.* **303** (2013) 62–66.
- 117 Chen G-h, Yao L-q, Zhong H-j., Cui S-c., Luminescent properties and energy transfer behavior between Tm³⁺ and Dy³⁺ ions in co-doped phosphate glasses for White LEDs, *J. Lumin.* **178** (2016) 6–12.
- 118 Gao S., Xu S., Wang Y., Tu C., Spectral characteristics and white emission of Dy³⁺/Tm³⁺-BaLaGa₃O₇ phosphors, *J. Lumin.* **178** (2016) 282–287.
- 119 Wang J., Li R., Feng Y., Liu H., Color-tunable luminescence and energy transfer properties of Ba₃Y_{1-x}M_x(PO₄)₃ (M= Dy, Tm) phosphor with UV light excitation, *J. Lumin.* **188** (2017) 497–503.
- 120 Zhao L., Meng D., Li Y., Zhang Y., Wang H., Tunable emitting phosphors K₃Gd (PO₄)₂: Tm³⁺-Dy³⁺ for light-emitting diodes and field emission displays, *J. Alloy. Comp.* **728** (2017) 564–570.
- 121 Górny A., Soltys M., Pisarska J., Pisarski W.A., Spectroscopy and energy transfer in lead borate glasses doubly doped with Tm³⁺ and Dy³⁺ ions, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **192** (2018) 140–145.
- 122 Auzel F., Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer, *Proc. IEEE* **61** (1973) 758–786.
- 123 Liu C., Heo J., Generation of white light from oxy-fluoride nano-glass doped with Ho³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺, *Mater. Lett.* **61** (2007) 3751–3754.

- 124 Gouveia-Neto A.S., Bueno L.A., Nascimento R.F., Silva E.A., Costa E.B., Nascimento V.B., White light generation by frequency upconversion in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺-codoped fluorolead germanate glass, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 091114.
- 125 Chen D., Wang Y., Zheng K., Guo T., Yu Y., Huang P., Bright upconversion white light emission in transparent glass ceramic embedding Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺: β -YF₃ nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 251903.
- 126 Chen D., Wang Y., Yu Y., Huang P., Weng F., Novel rare earth ions-doped oxyfluoride nanocomposite with efficient upconversion white-light emission, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2763–2767.
- 127 Gouveia-Neto A.S., Bueno L.A., Costa E.B., Ferrari J.L., Lima K.O., Gonçalves R.R., Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders, *J. Appl. Phys.* 107 (2007) 103539.
- 128 Amorim H.T., Vermelho M.V.D., Gouveia-Neto A.S., Cassanjes F.C., Ribeiro S.J.L., Messaddeq Y., Red–green–blue upconversion emission and energy-transfer between Tm³⁺ and Er³⁺ ions in tellurite glasses excited at 1.064 μ m, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 278–281.
- 129 Silva W.F., Eliel G.S.N., Santos P.V., Araujo M.T., Vermelho M.V.D., Udo P.T., Astrath N.G.C., Baesso M.L., Jacinto C., Color tunability with temperature and pump intensity in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 034507.
- 130 Trindade C.M., Alves R.T., F., Rego-Filho A.M.G., Gouveia-Neto A.S., White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency upconversion in Tm³⁺/Er³⁺-codoped glass, *J. Solid State Chem.* 255 (2017) 13–16.
- 131 Trindade C.M., Rego-Filho F.G., Astrath N.G.C., Jacinto C., Gouveia-Neto A.S., UV–visible-NIR light generation through frequency upconversion in Tm³⁺-doped low silica calcium aluminosilicate glasses using multiple excitation around 1.2 μ m, *J. Solid State Chem.* 260 (2018) 147–150.
- 132 E.F. Schubert, *Light Emitting Diodes*, second ed., 2006.
- 133 C. Jacinto, M.V. Vermelho, M.T. de Araujo, P.T. Udo, N.G. Astrath, A.C. Bento, T. Catunda, M.L. Baesso, Thermal lens study of energy transfer in Yb³⁺/Tm³⁺-co-doped glasses, *Optic Express* 15 (2007) 9232.
- 134 H. Zuo, Y. Liu, J. Li, X. Shi, S. Ma, M. Zhao, Enhancement of red emission in KLa(MoO₄)₂:Eu³⁺, Bi³⁺ phosphor for WLEDs, *Ceram. Int.* (2015).
- 135 Y. Xia, Y. Huang, Q. Long, S. Liao, Y. Gao, J. Liang, J. Cai, Near-UV light excited Eu³⁺, Tb³⁺, Bi³⁺ co-doped LaPO₄ phosphors: synthesis and enhancement of red emission for WLEDs, *Ceram. Int.* (2015).
- 136 Y. Wang, G. Zhu, S. Xin, Q. Wang, Y. Li, Q. Wu, C. Wang, X. Wang, X. Ding, W. Geng, Recent development in rare earth doped phosphors for white light emitting diodes, *J. Rare Earths* (2015).
- 137 F. Qian, R. Fu, S. Agathopoulos, X. Gu, X. Song, Synthesis and luminescence properties of a broad-band red phosphor Ca₃Si₂O₇:Eu²⁺ for warm white lightemitting diodes, *J. Lumin.* 132 (2012) 71–75.
- 138 Z. Chen, W. Wang, S. Kang, W. Cui, H. Zhang, G. Yu, T. Wang, G. Dong, C. Jiang, S. Zhou, J. Qiu, Tailorable upconversion white light emission from Pr³⁺ single-doped glass ceramics via simultaneous dual-lasers excitation, *Adv. Opt. Mater.* 6 (2018) 1–9.
- 139 L. Mishra, A. Sharma, A.K. Vishwakarma, K. Jha, M. Jayasimhadri, B.V. Ratnam, K. Jang, A.S. Rao, R.K. Sinha, White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses, *J. Lumin.* 169 (2016) 121–127.

- 140 D. Tu, Y. Liang, R. Liu, D. Li, Eu/Tb ions co-doped white light luminescence Y₂O₃ phosphors, *J. Lumin.* 131 (2011) 2569–2573.
- 141 C.J. Zhao, J.L. Cai, R.Y. Li, S.L. Tie, X. Wan, J.Y. Shen, White light emission from Eu³⁺/Tb³⁺/Tm³⁺ triply-doped aluminoborate glass excited by UV light, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 604–608.
- 142 H. Zhong, G. Chen, L. Yao, J. Wang, Y. Yang, R. Zhang, The white light emission properties of Tm³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ triply doped SrO-ZnO-P₂O₅ glass, *J. Non-Cryst. Solids* 427 (2015) 10–15.
- 143 H.J. Zhong, G.H. Chen, S.C. Cui, J.S. Chen, Y. Yang, C.R. Zhou, C.L. Yuan, Luminescence and energy transfer of tm/tb/mn tri-doped phosphate glass for white light-emitting diodes, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 8130–8135.
- 144 M. Mungra, F. Steudel, B. Ahrens, S. Schweizer, Tm/Tb/Eu triple-doped lithium aluminoborate glass for white light generation, *J. Lumin.* 192 (2017) 71–76.
- 145 C. Zhu, X. Liang, Y. Yang, G. Chen, Luminescence properties of Tb doped and Tm/Tb/Sm co-doped glasses for LED applications, *J. Lumin.* 130 (2010) 74–77.
- 146 W. Zhao, S. An, B. Fan, S. Li, Luminescence properties of Na₃YSi₃O₉:M³⁺ (M = Sm, Tb, Tm) glass ceramics, *J. Alloys Compd.* 566 (2013) 142–146.
- 147 R.T. Alves, F.G. Rego-Filho, F.P.S. Santos, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, M.V.D. Vermelho, A.S. Gouveia-Neto, Luminescence and Tm³⁺-to-Dy³⁺ energy transfer in TeO₂:ZnO glass under NIR/UV excitation, *J. Lumin.* 215 (2019) 116706.
- 148 C.M. Trindade, R.T. Alves, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, Tunable greenish to reddish luminescence and two-way energy transfer in Ho³⁺ and Pr³⁺ doped TeO₂:ZnO glass, *Opt. Mater.* 99 (2020) 109574.
- 149 C.M. Da Silva, L.A. Bueno, A.S. Gouveia-Neto, Er³⁺/Sm³⁺ and Tb³⁺/Sm³⁺ doped glass phosphors for application in warm white light-emitting diode, *J. Non-Cryst. Solids* 410 (2015) 151–154.
- 150 A. Bahadur, Y. Dwivedi, S.B. Rai, Enhanced luminescence and energy transfer study in Tb:Sm codoped lead fluorotellurite glass, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 118 (2014) 177–181.

Anexos

Artigos publicados durante o Doutorado

1. TRINDADE, C. M. ; **ALVES, R. T.** ; SILVA, A.C.A. ; DANTAS, N.O. ; Gouveia-Neto, A. S. . *Tunable greenish to reddish luminescence and two-way energy transfer in Ho³⁺ and Pr³⁺ doped TeO₂:ZnO glass*. **OPTICAL MATERIALS**, v. 99, p. 1-6, 2020.
2. **ALVES, R.T.**; TRINDADE, C.M. ; SILVA, A.C.A. ; DANTAS, N.O. ; GOUVEIA-NETO, A.S. . *White light generation and energy transfer in Tm³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ -doped 60TeO₂. 40ZnO glasses*. **JOURNAL OF LUMINESCENCE**, v. 227, p. 117543-1, 2020.
3. TAKAMORI, DANTE YUGO ; **ALVES, RAFAELA TEIXEIRA** ; GOUVEIA-NETO, ARTUR DA SILVA ; BUENO, LUCIANO AVALLONE ; MANZANI, DANILO ; MOLINA, CELSO ; MARTINS, TEREZA SILVA . *Synthesis and luminescence investigation of SBA-15/NaYF₄:Yb/Er composites*. **JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 96, p. 1, 2020.
4. **ALVES, R.T.**; SILVA, A.C.A. ; DANTAS, N.O. ; GOUVEIA-NETO, A.S. . *Raman and Optical Spectroscopy Studies in Tm³⁺/Dy³⁺ -Codoped Zinc Tellurite Glasses*. **JOURNAL OF LUMINESCENCE**, v. 231, p. 117738, 2020.
5. **ALVES, RAFAELA T.**; BUENO, LUCIANO A. ; GOUVEIA-NETO, ARTUR DA S. . *Tunable greenish-to-reddish light generation via energy transfer in Tb³⁺/Sm³⁺-codoped PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass under UV excitation*. **OPTICAL ENGINEERING**, v. 58, p. 1, 2019.
6. SOUSA, J.F. ; **ALVES, R.T.** ; REGO-FILHO, F.G. ; GOUVEIA-NETO, A.S. . *Erbium-to-dysprosium energy-transfer mechanism and visible luminescence in lead-cadmium-fluorogermanate glass excited at 405 nm*. **CHEMICAL PHYSICS LETTERS**, v. 723, p. 28-32, 2019.
7. **ALVES, R.T.**; REGO-FILHO, F.G. ; SANTOS, F.P.S. ; SILVA, A.C.A. ; DANTAS, N.O. ; VERMELHO, M.V.D. ; GOUVEIA-NETO, A.S. .

- Luminescence and Tm³⁺-to-Dy³⁺ energy transfer in TeO₂:ZnO glass under NIR/UV excitation.* **JOURNAL OF LUMINESCENCE**, v. 215, p. 116706, 2019.
8. GOUVEIA-NETO, ARTUR S. ; ALVES, RAFAELA T. ; TRINDADE, CAMYLA M. . *Tunable reddish to magenta upconversion luminescence in Tm³⁺-doped glass.* **OPTICAL ENGINEERING**, v. 57, p. 1, 2018.
 9. TRINDADE, C.M. ; ALVES, R.T. ; REGO-FILHO, F. DE A.M.G. ; GOUVEIA-NETO, A.S. . *White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency upconversion in Tm³⁺/Er³⁺-codoped glass.* **JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY**, v. 255, p. 13-16, 2017.
 10. ALVES, R.T.; SOARES, A.C.C. ; REGO-FILHO, F.G. ; BUENO, L.A. ; GOUVEIA-NETO, A.S. . *Visible upconversion luminescence mediated by energy transfer in fluorogermanate glass doped with Tm³⁺ and Ho³⁺.* **JOURNAL OF LUMINESCENCE**, v. 196, p. 146-150, 2017.
 11. TRINDADE, C. M. ; SALES, T. O. ; ALVES, R. T. ; JACINTO, C.; GOUVEIA-NETO, A. S. . *Multicolor light emission in Dy³⁺ /Tb³⁺ -codoped LaF₃ nanocrystals under UV excitation.* **OPTICAL ENGINEERING**, v. 56, p. 047101, 2017.
 12. ALVES, RAFAELA T.; TRINDADE, C. M. ; SANTOS, W. Q. ; GOUVEIA-NETO, A. S. ; BUENO, L. A. ; MATHIAS, C. F. ; NALIN, M.. *Dy³⁺ /Tb³⁺ -codoped tunable warm light-emitting fluorogermanate glass phosphor.* **OPTICAL ENGINEERING**, v. 55, p. 117103-1, 2016.

Artigos Submetidos

ALVES, R.T.; TRINDADE, C.M.; SILVA, A.C.A. ; DANTAS, N.O. ; GOUVEIA-NETO, A.S. *Structural disorder analysis via Raman spectroscopy in Ho³⁺/Pr³⁺ doped zinc tellurite glasses.* **JOURNAL OF LUMINESCENCE**.