

INTRODUÇÃO

Os fluoretos apresentam propriedades ópticas de grande importância para o mundo moderno. Suas aplicações são inúmeras, entre as quais podemos citar: conversão de energia, transmissão de sinais, displays, armazenagem de dados e fontes de radiação laser sintonizável a temperatura ambiente. Fluoretos que possuem metais de transição como impurezas substitucionais (dopantes) podem apresentar largas bandas de emissão e absorção, no visível e no infravermelho próximo. As redes hospedeiras utilizadas são formadas por íons de camadas fechadas, que para palmilhar necessitam de excitação ultravioleta, portanto fora da região de interesse. As matrizes mais apropriadas devem apresentar um íon de mesma valência e raio atômico com o valor próximo ao íon dopante, para facilitar a substituição. Porém não é incomum a utilização de hospedeiros que não satisfaçam essas exigências. Neste caso ocorrem arrumações na rede durante o processo de síntese do composto, para compensar a diferença de valência e maiores deformações no sítio de ocupação causadas pela diferença nos raios iônicos. Quando o íon dopante é inserido na rede hospedeira, os seus níveis de energia são desdobrados e muitos destes novos estados dependem fortemente do potencial gerado pela vizinhança (campo cristalino). Esta dependência, associada com as pequenas diferenças estruturais nos sítios de ocupação do dopante, originam as largas bandas vibrônicas, observadas.

O principal objetivo deste trabalho foi utilizar técnicas da fotoluminescência, absorção e excitação óptica no estudo das propriedades ópticas da elpasolita K_2LiAlF_6 , contendo 1 % de Cr^{3+} nas temperaturas de 300 K, 77 K e 4 K. As técnicas propostas permitem caracterizar a coordenação do sítio de ocupação do dopante na rede cristalina, determinar os níveis eletrônicos, as transições e os parâmetros de energia e fornecer informações sobre interações elétron-fônon, probabilidade de transição, decaimento radiativo e eficiência quântica, dentre outras propriedades do sistema.

No capítulo I apresentaremos um resumo das transições ópticas e da teoria do campo cristalino, que serão utilizados na análise dos espectros ópticos de sólidos iônicos luminescentes.

Descrevemos brevemente, no capítulo II, todo o aparato experimental utilizado nos experimentos de fotoluminescência, absorção e de excitação assim como toda metodologia experimental aplicada.

No capítulo III escrevemos sobre as mais importantes características cristalográficas do $K2LiAlF_6$ contendo 1% de Cr^{3+} , abordaremos ainda a teoria de Tanabe-Sugano e o deslocamento de Stokes. O acoplamento do íon dopante com a rede cristalina será visto através do parâmetro Huang-Rhys.

No capítulo IV discutiremos os resultados experimentais dos espectros da fotoluminescência, absorção e a excitação da elpasolita ($K2LiAlF_6$), com as devidas conclusões e perspectivas.

1 CONCEITOS BÁSICOS DAS TRANSIÇÕES ÓPTICAS

Neste capítulo abordaremos, de maneira breve, as principais características das transições ópticas, como as emissões espontâneas e estimulada e a absorção da luz. Abordaremos também a luminescência em sólidos e os principais conceitos da teoria do campo cristalino.

1.1 Transições Ópticas

Os espectros eletrônicos de íons e complexos de metais de transição são observados nas regiões do visível e do infravermelho. Os espectros de absorção mostram a intensidade da luz absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente. A energia absorvida promove um elétron de um determinado nível de energia para um de energia mais elevada.

Os espectros de emissão exibem a intensidade da luz emitida em cada comprimento de onda. A energia é emitida quando um elétron retorna de nível mais excitado para um menos excitado. Transições cujos elétrons são do nível mais externo, estão na faixa de números de onda de 1000000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} (10 a 2000 *nm*), mas a maioria das transições ocorre na faixa de 50000 a 10000 cm^{-1} (200 a 1000 *nm*). Os espectros [1] fornecem descrições dos níveis de energia dos átomos e moléculas e as suas respectivas transições de energia.

1.1.1 Emissão espontânea

Os átomos emitem fótons na presença ou não de um campo eletromagnético aplicado externamente, como no caso da emissão espontânea [2]. A eletrodinâmica quântica mostra que a emissão espontânea se dá porque existe sempre algum campo eletromagnético presente na vizinhança do átomo, mesmo quando não existe um campo diretamente aplicado. A razão é que existe sempre alguma vibração eletromagnética presente que pode induzir oscilações de cargas, o que leva o átomo a irradiar espontaneamente.

Considere um sistema com dois níveis de energia, E_1 e E_2 , no qual E_2 é maior do que E_1 (Fig.1.1). Quando o átomo decai do nível mais energético para o menos energético, ocorre

a emissão de radiação (fótons), aos quais podemos associar uma onda ou pacote de ondas eletromagnéticas. A frequência ν da emissão de fótons é dada pela bem conhecida equação:

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h} \quad (1.1)$$

onde h é a constante de Planck. A taxa de decaimento do nível E_2 para o nível E_1 é dada por:

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{esp} = -A_{21}N_2 \quad (1.2)$$

onde N_2 é o número de átomos por unidade de volume no nível E_2 e o coeficiente A_{21} é a probabilidade de emissão espontânea ou coeficiente de Einstein [3]. No processo de emissão espontânea a população N_2 diminui cerca de 37% de seu valor inicial de equilíbrio em um intervalo de tempo τ_{esp} , aumentando assim o número N_1 de átomos no nível E_1 . A constante de tempo τ_{esp} é denominada como o tempo de vida da emissão espontânea do nível de energia E_2 . O tempo de vida τ_{esp} é inversamente proporcional à probabilidade de transição, ou seja, transições de baixa probabilidade, como por exemplo, entre estados de multiplicidade de spin diferentes, têm um tempo de vida longo (da ordem de 10^{-3} s).

$$\tau_{esp} = \frac{1}{A_{21}} \quad (1.3)$$

onde o valor numérico de A depende particularmente do tipo de transição envolvida.

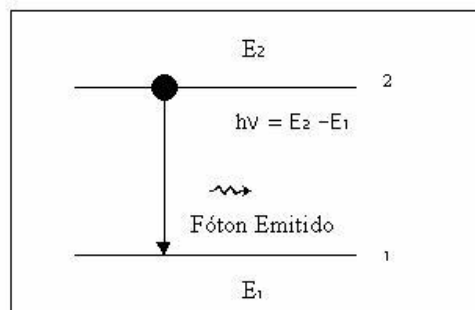


Figura 1.1 - Emissão Espontânea

1.1.2 Emissão estimulada

A emissão de fótons por átomos, sob a influência dos fótons que compõem o campo eletromagnético aplicado ao átomo, constitui um fenômeno denominado emissão estimulada (Fig.1.2). A taxa de transição para a emissão estimulada será proporcional a intensidade do campo eletromagnético aplicado. Considerando novamente um sistema de dois níveis, teremos a taxa de transição:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{est} = -W_{21}N_2 \quad (1.4)$$

onde o átomo do nível mais energético para o nível menos energético é dada pela equação (1.4) assim W_{21} é a probabilidade de transição estimulada. O tempo de vida τ_{est} também é inversamente proporcional à probabilidade de transição estimulada, logo:

$$\tau_{est} = \frac{1}{W_{21}} \quad (1.5)$$

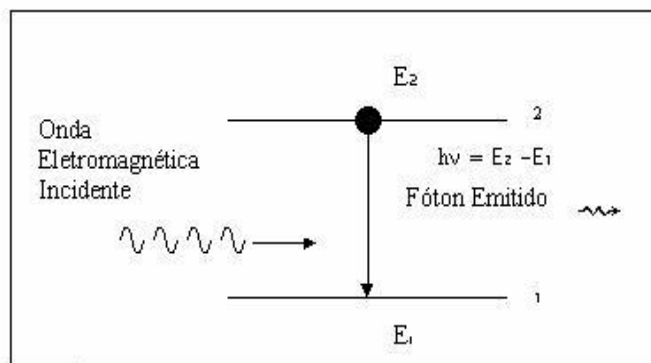


Figura - 1.2 Emissão Estimada

Assim como no caso da emissão espontânea, o tempo de vida τ_{est} é da ordem de alguns *ms* (*milissegundos*) quando a transição é proibida por spin e de alguns μs (*microsegundos*) quando a transição é entre estados de mesma multiplicidade de spin.

1.1.3 Absorção

A absorção ocorre quando radiação incidente com energia ressonante com uma transição recai sobre o átomo. A energia do fóton incidente é transferida para o átomo que passa do nível fundamental para o nível excitado E_2 (Fig.1.3) ou ainda de um estado excitado para outro ainda superior. Ao interagirem com o campo de radiação ressonante, N_1 átomos no estado E_1 absorvem fótons e são excitados para o estado de energia E_2 . A taxa com que esses átomos absorvem energia é proporcional a N_1 , que sofre uma diminuição de aproximadamente 37 % de seu valor inicial de equilíbrio, assim a taxa de absorção é dada pela equação:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{abs} = -B_{21}N_1 \quad (1.6)$$

onde a constante da taxa de absorção é definida como:

$$1/\tau_{abs} = B_{12} \quad (1.7)$$

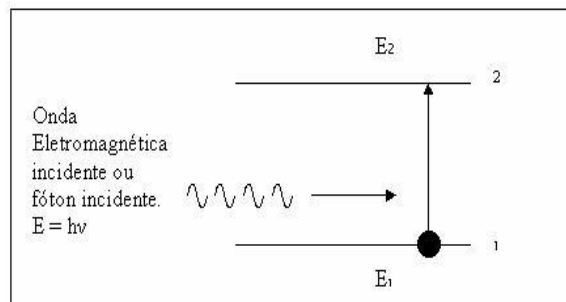


Figura - 1.3 Absorção

Um ponto importante na espectroscopia é o conhecimento da radiação (fótons) absorvido com mais intensidade pelo sistema. Estes serão os comprimentos de onda utilizados para o processo de emissão estimulada.

1.1.4 Luminescência em sólidos

Uma onda eletromagnética interagindo com a matéria terá uma parte de sua energia absorvida e transformada em energia interna pela coleção de átomos e moléculas absorvedoras. Esta energia será liberada pelos átomos após um certo intervalo de tempo e a liberação poderá ocorrer por meio de emissão de radiação (transição radiativa), não radiativa (calor), ou processos químicos por exemplo. Esta emissão radiativa é à base da luminescência [4].

Na maioria dos sólidos inorgânicos, a luminescência ocorre devido à transição entre níveis de energia eletrônicos-vibracionais de íons magnéticos inseridos como impurezas na sua estrutura, em substituição a uma de suas partículas primitivas. Ao dopante, ou íon impureza, estará também associada às bandas de absorção óptica do sólido. Em alguns sistemas, os elétrons quando excitados (por absorção no visível ou no ultravioleta), não voltam ao nível fundamental diretamente (emitindo radiação com frequência igual à absorvida), mas sim passando por níveis de energias intermediários e emitindo fótons com frequências inferiores [5]. Esta emissão pode ser fluorescente ou fosforescente: Na fluorescência a emissão luminescente cessa quando a radiação incidente cessa na fosforescência. A luminescência persiste mesmo após a radiação incidente ser removida.

1.2 Teoria do Campo Cristalino

Os íons num cristal adquirem propriedades individuais que dependem do tipo de íon, do número e do arranjo dos outros íons que o envolvem. Na teoria do campo cristalino os íons são tratados como cargas pontuais, que criam um potencial eletrostático no ponto ocupado por um íon específico (chamado impureza ou dopante). Um sistema luminescente é formado pelo cátion impureza, chamado de íon central, e os íons que o envolvem (os ânions) que são chamados de ligantes. Os níveis de energia dos íons com subcamadas incompletas, como por exemplo, os íons de configuração d , são fortemente afetados pelo potencial eletrostático. Por isso, na análise desses sistemas utilizamos a teoria do campo cristalino. Neste item descreveremos brevemente a teoria do campo cristalino.

1.2.1 Modelo de campo cristalino

Em sólidos iônicos cristalinos, cada íon está localizado em uma vizinhança de partículas de cargas opostas à sua, denominada ligantes. Estas partículas distribuem-se, geralmente, de forma regular e ordenada, segundo uma certa direção no espaço. A distribuição dos íons varia com as direções e suas ligações se caracterizam por forças coulombianas de atração.

O modelo do campo cristalino, uma aproximação válida somente para cristais iônicos, considera que o íon impureza está imerso em um campo puramente eletrostático, com simetria bem definida e externa ao íon. O estado do sistema físico formado pelo íon dopante (ou impureza) ligado à rede cristalina é descrita pela hamiltoniana [6]:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\vec{p}_i}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} + \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i \right] + H_{cc} \quad (1.8)$$

onde n : número de elétrons na camada incompleta do íon impureza.

m : massa do elétron de carga e .

Z : número atômico do íon.

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: distância média entre os elétrons i e j .

\vec{l}_i, \vec{S}_i : momento angular orbital e de spin do i -ésimo elétron

$\xi(\vec{r}_i)$: parâmetro de acoplamento spin-órbita do i -ésimo elétron.

O primeiro termo no somatório em i na equação (1.8) é a energia cinética dos n elétrons, o segundo é a interação coulombiana entre os n elétrons e o núcleo (sendo r_i a distância média entre o i -ésimo elétron e o núcleo). A soma destes dois primeiros termos representa o hamiltoniano de um sistema de n elétrons na aproximação de campo central (H_0), o terceiro termo é a repulsão coulombiana entre os elétrons (H_{ee}) e o quarto termo é o

acoplamento spin-órbita (H_{LS}). A soma destes quatro termos é a hamiltoniana do íon livre (não-perturbado). A interação do íon na rede é dada pelo campo cristalino eletrostático definido por:

$$H_{CC} = eV(r, \theta, \phi) \quad (1.9)$$

Para o campo cristalino puramente eletrostático, temos que

$$\vec{E} = - \vec{\nabla} V \quad (1.10)$$

onde V é o potencial elétrico.

Como consideramos que as cargas dos outros íons (ligantes) não penetram na região ocupada pelo íon impureza, podemos escrever a lei de Gauss na forma:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (1.11)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} V = 0 \quad (1.12)$$

$$\nabla^2 V = 0 \quad (1.13)$$

A equação (1.13) é a equação de Laplace, e a solução geral para o potencial cristalino que perturba o íon é [7]

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.14)$$

onde as A_l^m são constantes determinadas pelas condições da distribuição espacial de carga e Y_l^m são os esféricos harmônicos normalizados.

O hamiltoniano do íon pode ser escrito [8], substituindo-se a equação (1.9) na equação (1.8) como:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} + \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_{i,S_i} + eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \right] \quad (1.15)$$

O desdobramento dos níveis de energia do íon provocado pelo campo cristalino, que perturba a simetria esférica original dos orbitais, pode ser avaliado quantitativamente a partir da equação (1.15). O parâmetro do campo cristalino Dq é que determina o desdobramento do termo de energia do íon livre pelo campo cristalino (H_{CC}); ξ é relacionado com o desdobramento nos níveis de energia do íon provocado pela interação entre o momento orbital e o spin (H_{LS}). Os parâmetros de repulsão inter-eletrônica B e C chamados de parâmetros de Racah [9], definem a separação entre os termos de energia devido à repulsão coulombiana dos elétrons e são derivados da H_{ee} . Os níveis de energia dos íons de configuração eletrônica d^n (metais de transição) podem ser calculados e os seus espectros ópticos explicados a partir do modelo do campo cristalino. A hamiltoniana agora será representada por:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{CC} \quad (1.16)$$

$\downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow$
 $B, C \quad \quad \xi \quad \quad Dq$

A intensidade do campo cristalino Dq é determinada pela carga efetiva dos ligantes, pelo raio médio r do orbital d , assim como pela distância R entre o metal e os ligantes. O parâmetro do campo cristalino é dado por [10]:

$$Dq = \left[\frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle_{3d}}{6(4\pi\epsilon_0)R^5} \right] \quad (1.17)$$

No caso dos lantanídeos ($4f^n$) e dos actinídeos ($5f^n$) o campo cristalino é menor do que as interações spin-órbita e a repulsão coulombiana entre os elétrons (H_{ee} , H_{LS} , H_{CC}), neste caso o campo cristalino não sofre influência dos átomos vizinhos, logo o campo cristalino é chamado de campo fraco. Quando o campo cristalino maior do que a interação spin-órbita e

menor do que a repulsão coulombiana entre os elétrons (H_{ee})/ H_{CC} / H_{LS}), o campo é chamado de médio devido a pouca influência que sofre dos átomos vizinhos. É o caso dos metais de transição do grupo do ferro ($3d^n$). Sendo o campo cristalino maior do que as outras duas interações (H_{cc} / H_{ee} / H_{LS}) o campo é chamado de forte por causa da grande influência que sofre dos átomos vizinhos. Os íons correspondentes neste caso são do grupo do paládio ($4d^n$) e da platina ($5d^n$). Os termos de energia cinética e campo central (H_o) são sempre maiores do que os outros, e não serão considerados na comparação com demais interações. Simetria de orbitais atômicos em campos cristalinos

A distribuição espacial dos ligantes em torno da impureza dará a simetria do campo cristalino, que pode ser cúbica, tetragonal, ortorrômbica, hexagonal, monoclínica, triclínica ou trigonal. Podemos considerar a simetria do sistema como sendo cúbica, mas na realidade a distribuição dos ligantes não é perfeitamente simétrica, apresentando distorções. Tratamos estas distorções como potenciais de simetria mais baixa que perturbam o campo cúbico. Considerando a aproximação de primeira ordem, podemos ter dois tipos de sítios para a ocupação do dopante: octaédrico, onde seis ligantes distribuem-se em torno do íon formando um octaedro e o tetraédrico, em que a impureza se localiza no interior de um tetraedro formado pelos ligantes (Fig.1.4). Quando o sítio apresenta uma distorção, esta diminuição da simetria provoca um desdobramento adicional nos níveis de energia do íon em campo cúbico, e o potencial total é, desta forma, representado pela soma do potencial octaédrico ou tetraédrico com o potencial de mais baixa simetria.

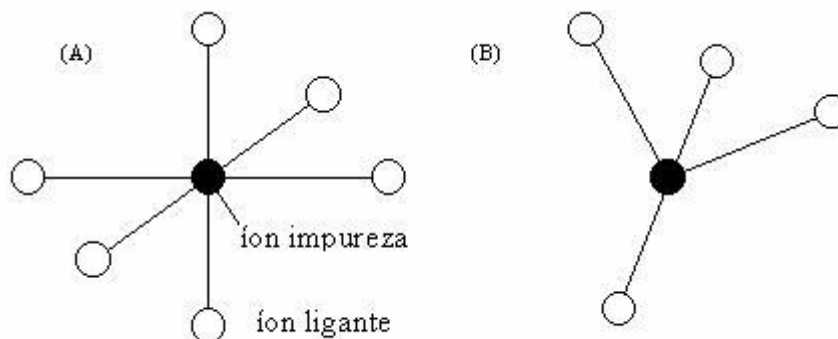


Figura 1.4 (A) Sítio octaédrico (B) Sítio tetraédrico.

Os orbitais d de um íon livre possuem cinco níveis degenerados (i.e. há um único nível de energia que corresponde a cinco orbitais d com energias idênticas). No interior do octaedro a degenerescência é em parte removida e surgem dois níveis de energia. O mais baixo possui três níveis de degenerescência, que são os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} . E o mais alto possui somente dois níveis de degenerescência, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} .

O núcleo do íon dopante está na origem de um sistema de eixos cartesianos x, y e z (que aqui coincidem com a direção do metal-ligante). Os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} possuem quatro lobos cada um. O orbital d_{xy} fica entre os eixos x e y (no plano xy), d_{yz} entre os eixos y e z (no plano yz), d_{xz} entre os eixos x e z (no plano xz). Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} apontam para os ligantes e estão dispostos ao longo das coordenadas cartesianas, respectivamente, ao longo do eixo x e y, e ao longo do eixo z (Fig.1.5). Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} sofrem maior repulsão pelos ligantes do que os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} [11].

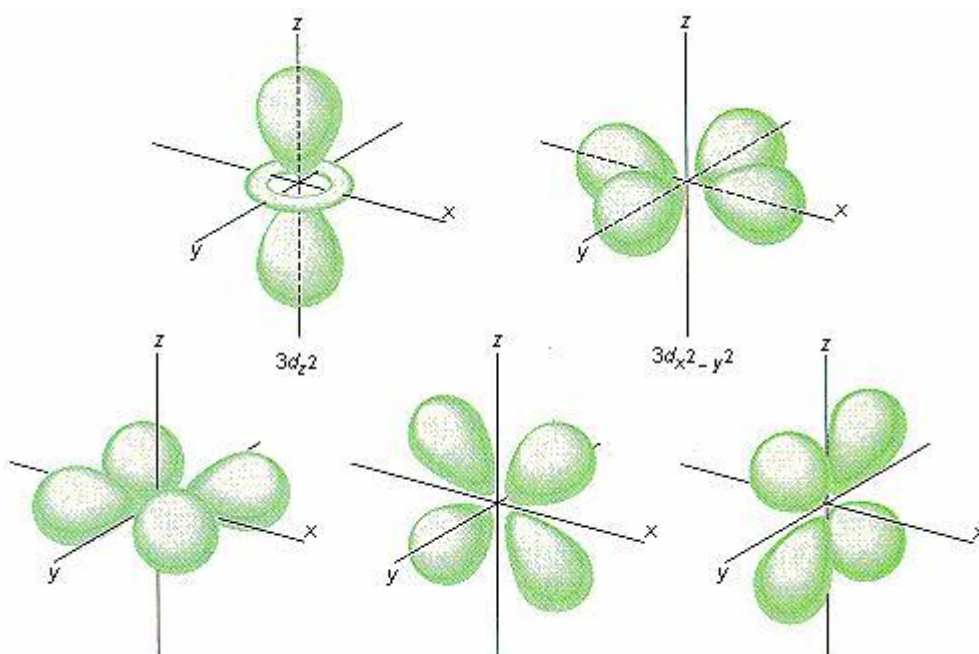


Figura 1.5 - Os sistemas de eixos cartesianos dos orbitais d.¹

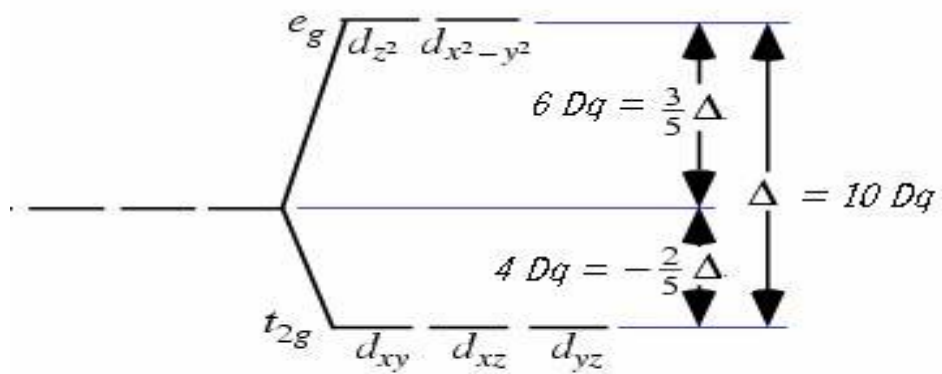


Figura 1.6 – Os níveis degenerados dos orbitais d em sítio de coordenação octaédrico.²

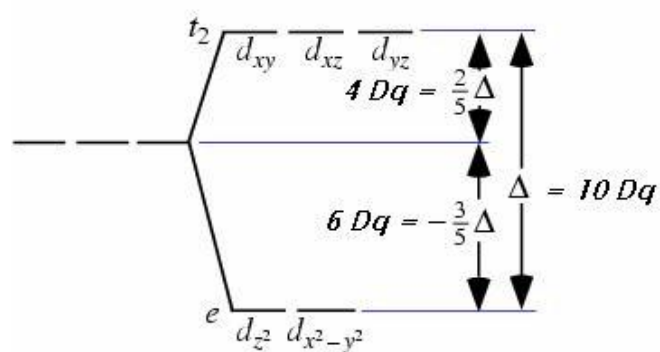


Figura 1.7 - Os níveis degenerados dos orbitais d do tetraedro.³

No sítio tetraédrico, os ligantes estão mais próximo do eixo dos orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} (t_2). Estes orbitais estarão, portanto, sofrendo uma repulsão pelas cargas negativas dos ligantes, e possuindo assim um nível energético mais alto do que os outros dois orbitais (e), $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 . Para o campo tetraédrico (Fig.1.7) abolimos o subscrito g , que indica a paridade par¹ da função de onda dos elétrons d em relação ao seu centro de simetria, por que não há centro de simetria no tetraedro, somente no octaedro.

Os íons do grupo do ferro mais interessantes, por apresentarem luminescência são: d^3 (Cr^{3+}); d^5 (Fe^{3+}); d^8 (Ni^{2+}) e d^7 (Co^{2+}): Alguns desses íons ocupam preferencialmente sítios octaédricos, como por exemplo o Cr^{3+} e o Ni^{2+} . Outros têm a ocupação mais provável em sítios tetraédricos como o Co^{2+} e o Fe^{3+} . No capítulo 3 desta tese veremos que existem transições cuja energia depende fortemente do parâmetro Dq enquanto outras transições independem deste valor.

¹a paridade da função de onda é o produto da paridade de cada um dos n elétrons. O subscrito g significa paridade par,

enquanto u significa paridade ímpar. A paridade de n elétrons l , é $P = \prod_{k=1}^n (-1)^{l_k}$

Capítulo 2

Métodos Espectroscópicos

Neste capítulo descreveremos todo aparato experimental (Fig.2.1) utilizado nas medidas de luminescência, excitação e absorção a temperatura ambiente, a 77K e a 4K da elpasolita K_2LiAlF_6 contendo a fração de 0,01 de Cr^{3+} em sítios de Al^{3+} . As medidas de luminescência, excitação e absorção foram realizadas no laboratório de espectroscopia do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, IF-UFRJ, (Fig. 2.1).



Figura 2.1 – Laboratório de espectroscopia óptica do IF-UFRJ.

2.1 Aparato Experimental

2.1.1 Monocromadores

O monocromador de rede de difração é um instrumento óptico usado para coletar espectros de luz e selecionar apenas uma faixa do espectro da luz, obtendo-se assim uma luz quase monocromática [12]. O monocromador (Fig. 2.2) utilizado nesta tese possui um desenho óptico do tipo Czerny-Turner, com dois espelhos B e F a 45° relativamente aos planos das fendas de acesso. A capacidade de entrada de luz de uma fenda é expressa em termos da razão f/D , onde f é a distância focal e D o diâmetro de abertura das fendas de acesso, ambos expressos em *nm* (nanômetro), portanto $f/7$ é a abertura focal do monocromador. Na câmara de focalização existem dois conjuntos de espelhos. A luz que incide na fenda A é coletada pelo espelho de colimação C. O feixe colimado proveniente deste espelho incide então sobre a rede de difração D e é disperso em feixes com comprimentos de ondas distintos (cores). Cada comprimento de onda deixa a rede com um ângulo diferente e é focalizado sobre a fenda de saída G por meio do espelho E.

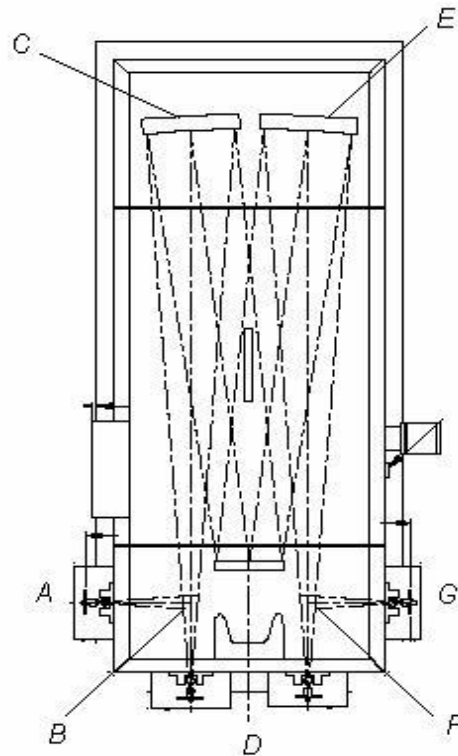


Figura 2.2 - Esquema do monocromador.4

Cada comprimento de onda que incide sobre a fenda do monocromador entra em uma posição horizontal diferente, só o comprimento de onda na posição da fenda pode passar através desta. Variando a largura das fendas de entrada e de saída varia-se a largura de banda espectral do sistema. A varredura em comprimento de onda é feita girando-se a rede de difração. A iluminação monocromática resultante pode ser usada para iluminar uma amostra ou, se usado um detector, pode-se medir a intensidade da radiação em função de comprimento de onda individual [13].

O modelo de monocromador utilizado nas medidas de fotoluminescência foi o Mac Pherson 2061 A [14] com uma abertura focal de $f/7$ cujas especificações são:

Distância focal	1,0 m				
Ângulo entre a entrada e os feixes da saída	0,90 ou 180 graus				
Intervalo de comprimento de onda	185 nm				
Rede	120 milímetros x 140 milímetros				
Resolução	± 0,05 nm				
Número de ranhuras da rede por mm	2400	1800	1200	600	300
Escala do comprimento de onda de 185 a	650 _{nm}	860 _{nm}	1; 3 _{µm}	2; 6 _{µm}	5; 2 _{µm}
Dispersão (nm / mm)	0,416	0,555	0,833	1,66	3,33

2.1.2 Amplificador - retificador de fase sensível, “Lock-in”

Outro aparelho utilizado nas medidas foi o “lock-in” (detector síncrono _EGG 5209), cuja função é detectar e amplificar sinais *AC* (corrente alternada) muito pequenos. Um amplificador “lock-in” pode fazer medidas acuradas de pequenos sinais, mesmo quando estes sinais vem acompanhados por ruídos que mascarem o sinal de interesse. Basicamente, um “lock-in” é um filtro com uma largura de banda muito estreita que é sintonizado na frequência de repetição do sinal. Como um filtro ele rejeitará todos os sinais que não apresentem uma frequência específica (frequência de referência). Além da filtragem, um amplificador lock-in fornece um ganho, isto é, amplifica o sinal de entrada. Por exemplo, um sinal de 10 nV pode ser amplificado de modo a reproduzir uma saída de 10 V – um ganho de 10⁹.

As medidas com o “lock-in” utilizam alguns poucos princípios básicos. A técnica requer que o experimento seja modulado em uma frequência fixada em um valor relativamente sem excitação do espectro. O “lock-in” utiliza esta frequência de modulação como referência para detectar a resposta do experimento em uma largura de banda muito estreita. Por exemplo, a frequência de rede, 60 Hz, e seus harmônicos introduzem uma série de ruídos em medidas de sinais elétricos. Neste caso pode-se escolher uma frequência de 538 Hz para a modulação do sinal. Assim o ruído dentro da rede de alimentação é descartado.

2.1.3 Fotomultiplicadora

O detector usado para medir a fluorescência da amostra foi uma fotomultiplicadora da marca RCA, tipo 31034 alimentada com - 1,5kV. As fotomultiplicadoras são tubos de vidro ou quartzo, com interior em vácuo, contendo um foto-catodo (negativo), recoberto por material que absorvendo a luz emite elétrons, que são acelerados em direção a um ânodo (positivo) [15]. As fotomultiplicadoras são largamente utilizadas para fazer medições na região espectral entre o ultravioleta e o infravermelho próximo. Basicamente o processo de funcionamento de uma fotomultiplicadora consiste num feixe de energia radiante que incide num foto-catodo opaco onde os fótons absorvidos produzem uma foto-emissão. Campos eletrostáticos guiam e aceleram os elétrons provenientes do foto-catodo para sucessivas superfícies secundárias (dinodos). Ganhos de 10^9 (elétrons no anodo por foto-elétrons) podem ser conseguidos nestes dispositivos para pulsos de luz de curta duração temporal. Ganhos para luz contínua estão na faixa mais baixa, 10^7 ; um limite imposto pela capacidade dos dinodos finais (de uma seqüência de dinodos) suportaremos calor produzido pelo impacto contínuo de elétrons. Devido ao seu alto ganho, uma fotomultiplicadora pode gerar, por exemplo, com um pulso de $2ns$ contendo 10^9 elétrons produzidos por um único foto elétron, um pulso com tensão de 4 V, através de 50 W. Este fato, acoplado com seu baixo ruído, torna as fotomultiplicadoras os detectores mais e.cientes de que se pode dispor.

2.1.4 Filtros ópticos

Os filtros ópticos podem ser usados para bloquear a transmissão da luz através de um sistema óptico, em uma parte do espectro. Este bloqueio pode ser uniforme ao longo do espectro, como em filtros de densidade neutra e polarizadores ou, como é o caso dos filtros coloridos e interferenciais, pode ocorrer apenas em um determinado intervalo. A função principal dos filtros ópticos no experimento é evitar que a luz de excitação se sobreponha à emissão da amostra. Os filtros utilizados foram da marca Corning, dos tipos CS2-63 e CS3-67.

2.1.5 Moduladores de amplitudes “chopper”

O “chopper”, modelo PAR 191, é um modulador eletromecânico de feixe luminoso, com velocidade ajustável, que tem como objetivo variar entre zero e seu valor máximo a amplitude de um feixe luminoso. Quando o “chopper” é utilizado, a luz é bloqueada com uma frequência pré-estabelecida, e assim sendo, a amplitude de luz sofre uma variação periódica, fazendo com que todos os sinais que estejam modulados pela frequência do “chopper” sejam aqueles amplificados pelo “lock-in”.

2.1.6 Criostato

Em temperatura ambiente (300K) temos os modos normais de vibração da rede cristalina. Em baixas temperaturas estes modos vibracionais (fônons) sofrem uma diminuição significativa, eliminando grande parte da interação íons-rede. Para obtermos os efeitos desejados em baixas temperaturas, utilizamos um criostato de fluxo contínuo (Fig.2.3), modelo Super Tran Continuons Flow Systems ST-100, da Janis Research Company, que permite um rápido resfriamento com a utilização de hélio líquido. O criostato de fluxo contínuo possui uma entrada para o hélio líquido (*A*) e uma saída para uma bomba de vácuo (*B*) que “puxa” o hélio líquido para o criostato e ainda uma válvula (*C*) ligada ao sistema bomba mecânica + bomba difusora que serve para “evacuar” a cavidade aonde fica a amostra. A bomba mecânica desse sistema tem a finalidade de abaixar a pressão interna do criostato até 10^{-3} torr .

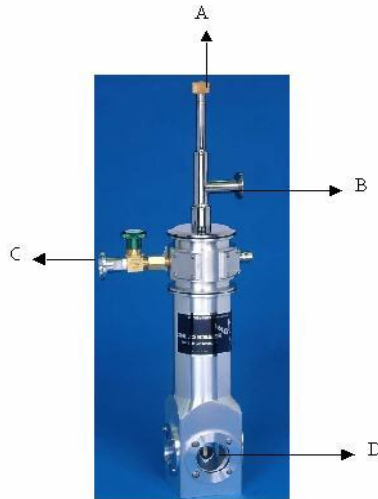


Figura 2.3 - Dispositivo criogênico.5

Depois de fechado o tubo que liga a bomba mecânica com o criostato, abre-se o duto que liga a mesma com a bomba difusora com a finalidade de “evacuar” a bomba difusora. A bomba difusora também possui um duto que se liga ao criostato que, quando aberto, ocasiona uma redução da pressão na ordem de 10^{-6} torr. A bomba difusora possui um sistema de refrigeração a água, dentro dela existem moléculas de óleo em estado de vapor, quando essas moléculas se encontram com as moléculas de ar existentes no criostato ocorre uma combinação entre elas e o conjunto “cai” de volta para o óleo. Portanto teremos uma diminuição significativa de pressão dentro do criostato. A cavidade do criostato de fluxo onde fica a amostra possui janelas de quartzo (*D*).

2.2 Fotoluminescência

Na figura 2.4 temos a representação esquemática do diagrama do sistema experimental para as medidas de fotoluminescência. A fonte de excitação utilizada para as medidas de fotoluminescência, ou foi uma lâmpada (de luz branca) ou um laser de Ar⁺. A luz é focalizada pela lente na fenda de entrada do monocromador, que seleciona um determinado comprimento de onda dentre aqueles incidentes, através da manipulação da rede de difração que é controlada pelo controlador do monocromador. A luz que emerge do monocromador (luz quase monocromática) passa pelo “chopper”, que tem a finalidade de bloquear a luz em uma frequência pré-estabelecida, com uma variação periódica de amplitude. Quando a luz chega então ao criostato de “dedo frio”, teremos a excitação da amostra. Após a excitação, a amostra

emitirá luz e esta emissão será direcionada para o segundo monocromador (monocromador inter-faceado), que será responsável pela “leitura” da radiação emitida, juntamente com a fotomultiplicadora. A rede do monocromador gira de modo que cada comprimento de onda que é coletado na fotomultiplicadora fornece uma amplitude de sinal eletrônico.

O “lock-in” tem a finalidade de “filtrar” todos os sinais que não apresentem uma frequência específica (pré-estabelecida), ou seja, utiliza uma frequência de modulação como referência para detectar a resposta do experimento em uma largura de banda muito estreita. O espectro de emissão é um gráfico da amplitude deste sinal em função do comprimento de onda emitido pela amostra.

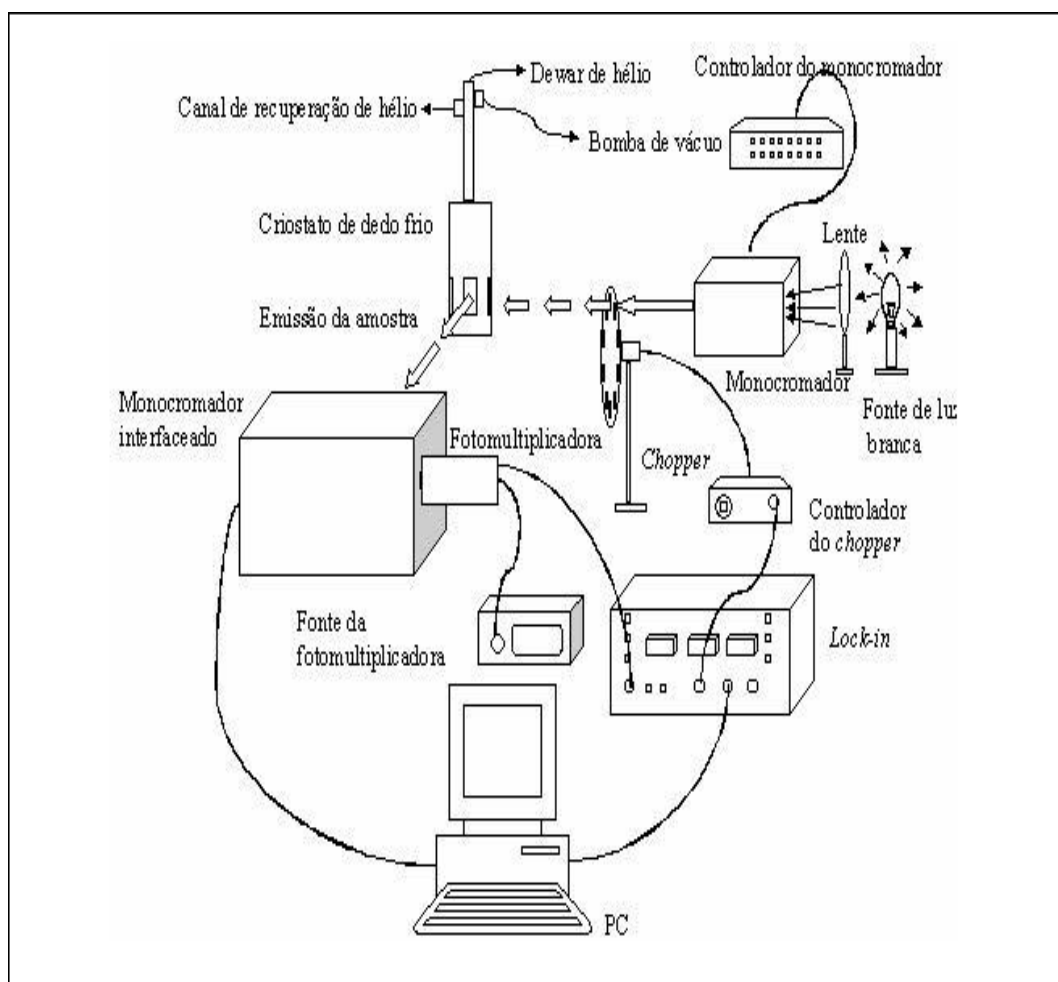


Figura 2.4 - Diagrama do sistema experimental da fotoluminescência e excitação.

2.2.1 Tempo de vida da luminescência

O tempo de vida da fluorescência foi obtido nesta tese pelo método de deslocamento de fase. Neste método o espectrômetro é fixado no comprimento de onda que corresponde ao baricentro da banda de luminescência (que é excitada pelo comprimento de onda que fornece um sinal intenso). Procuramos no amplificador “lock-in”, a fase (ϕ) que maximiza o sinal e anotamos esse valor. Depois disso mudamos a posição da rede de difração do espectrômetro até que a luz de excitação espalhada pela amostra seja detectada pela fotomultiplicadora. Variamos a fase no amplificador “lock-in” até que o sinal seja maximizado. Esta fase (ϕ_0) corresponde a um tempo de decaimento zero (luz direta). Com estes dados experimentais e com a frequência de modulação da amplitude da luz (f), que é idêntica para a medida de ϕ e de ϕ_0 ; podemos obter o tempo de vida τ ; ou tempo de decaimento do estado luminescente, a partir da equação [16]:

$$\tau = \frac{\text{tg}\phi - \phi_0}{2\pi f} \quad (2.1)$$

Esta metodologia nos permite também separar bandas luminescentes que aparecem superpostas no espectro, desde que tenham tempos de vida diferentes. Esta superposição pode ser causada por contaminação da amostra por impureza indesejada ou pela existência de sítios de diferentes simetrias ocupados pelos íons emissores.

2.2.2 Excitação

Na representação esquemática do sistema experimental para as medidas de excitação (Fig.2.4), temos a luz da fonte de excitação (lâmpada) que será focalizada pela lente, até a fenda de entrada do monocromador. A luz de excitação percorrerá toda cavidade óptica do monocromador e depois passará pelo “chopper”, saindo dele modulada em amplitude até chegar ao criostato de “dedo frio”, aonde se encontra a amostra. A luz emitida pela amostra segue em direção à fenda de entrada do segundo monocromador (monocromador interfaceado). A banda de excitação é selecionada pela fixação do primeiro monocromador em um comprimento de onda que não pertença à região espectral, em que a emissão da amostra é

provável, e pela colocação de um filtro óptico sobre a fenda de entrada do segundo monocromador, para evitar que a luz da fonte de excitação se sobreponha à fluorescência. O comprimento de onda de excitação é variado com a mudança da posição da rede de difração do primeiro monocromador. Portanto o monocromador inter-faceado faz a varredura no intervalo espectral de interesse. Acoplada ao monocromador está a fotomultiplicadora cuja finalidade é fazer medições nas regiões espectrais entre o ultravioleta e o infravermelho. O “lock-in” compara o pulso de referência (fornecido pelo “chopper”) com o sinal da fotomultiplicadora, se os dois tiverem a mesma frequência serão retificados e amplificados. O espectro de excitação é a intensidade da luz emitida pela amostra em função do comprimento de onda da radiação incidente na amostra.

2.2.3 Absorção

A figura 2.5 representa o sistema experimental para as medidas de absorção, aonde uma fonte de luz branca (lâmpada) será focalizada por uma lente em direção ao “chopper”. A luz modulada em amplitude que sai do “chopper” vai em direção ao criostato de “dedo frio”, onde a luz que incide sobre a amostra será parcialmente absorvida. O monocromador através da variação da posição da rede de difração fará a varredura na região do visível e para cada comprimento de onda transmitida um sinal será gerado na fotomultiplicadora. Com isso teremos um gráfico de amplitude de sinal de luz transmitida (I_1) em função do comprimento de onda incidente. O espectro é corrigido pela intensidade de emissão da lâmpada para cada comprimento de onda I_0 : Portanto a intensidade absorvida normalizada I_{abs} será dada por:

$$I_{abs} = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \quad (2.2)$$

na qual o valor de I_0 em função do comprimento de onda é obtido pela medida da luz incidente diretamente na fenda de entrada do monocromador.

O “lock-in” desempenha o mesmo “papal” já descrito nos casos anteriores comparando o pulso de referência com o sinal da fotomultiplicadora, tendo a mesma frequência o sinal será retificado e amplificado. O espectro de absorção é a intensidade da luz transmitida pela amostra em função do comprimento de onda.

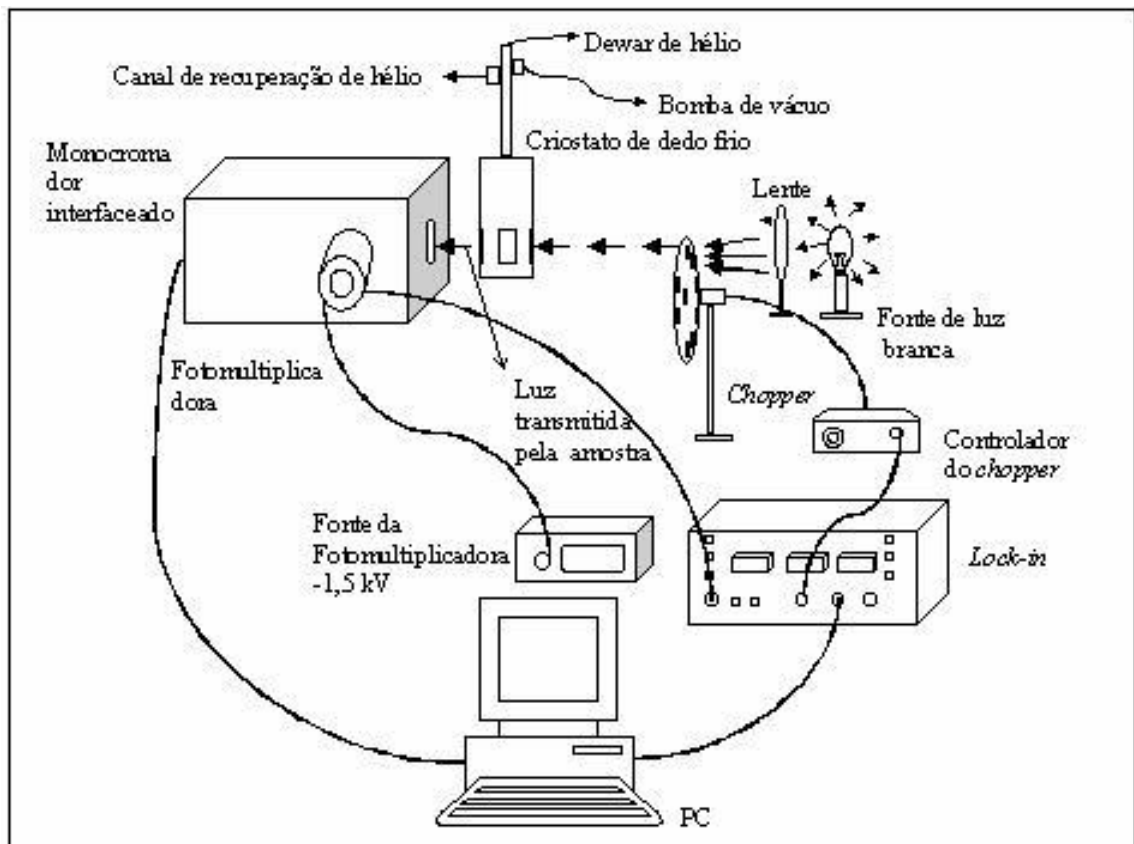


Figura 2.5 - Diagrama do sistema experimental da absorção.

Capítulo 3

Sistema Físico

Neste capítulo iremos descrever a estrutura cristalográfica do K_2LiAlF_6 (elpasolita), pertencente ao grupo $R\bar{3}m$, as propriedades ópticas do Cr^{3+} e a teoria de Tanabe-Sugano com seus respectivos diagramas e matrizes da configuração d^3 .

3.1 Propriedades Cristalográficas do K_2LiAlF_6

3.1.1 A estrutura do K_2LiAlF_6

Na figura 3.1 temos a estrutura cristalográfica do K_2LiAlF_6 que corresponde a um sistema hexagonal (tipo 12R), ou seja, pertencente ao grupo $R\bar{3}m$: A estrutura em questão pode ser descrita como conjuntos com composição AlF_3 ao longo do eixo c . Estes grupos são conectados uns com outros através de octaedros AlF_6 que compartilham suas faces e através dos átomos de Flúor (Fig.3.2). Os átomos de Li e Al são ordenados de forma que fiquem na posição central ou ambos ocupem posições externas dentro da estrutura cristalográfica. Ocorre permutação dentro da estrutura cristalográfica entre os átomos de Li e Al ; ou seja, quando um átomo sai da sua posição original outro entra em seu lugar (p.ex. Cr^{3+}), ocasionando assim todo um reestruturamento da rede cristalina. Os parâmetros da rede da estrutura são: $a = 5,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$ e $c = 27,62 \pm 0,01 \text{ o \AA}$; sendo que o ângulo das arestas fica entre $71,0^\circ$ e $101,3^\circ$ [17].

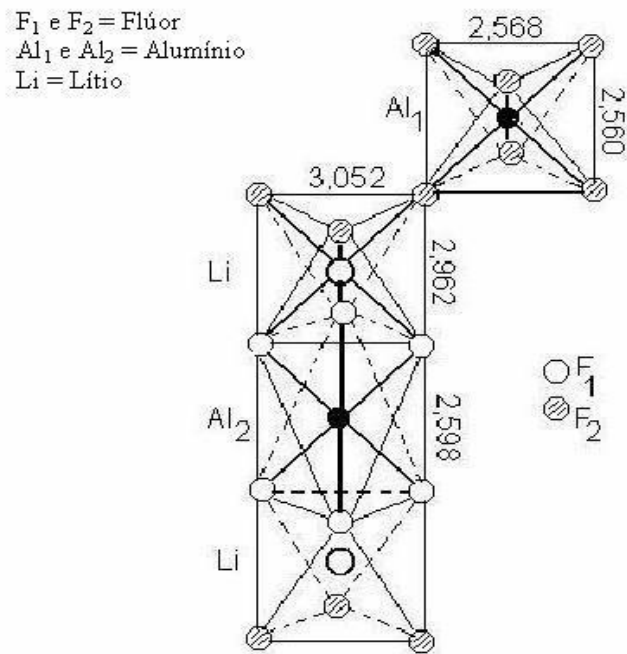


Figura 3.1 - Sítio para ocupação do Cr^{3+} em substituição ao Al^{3+} .

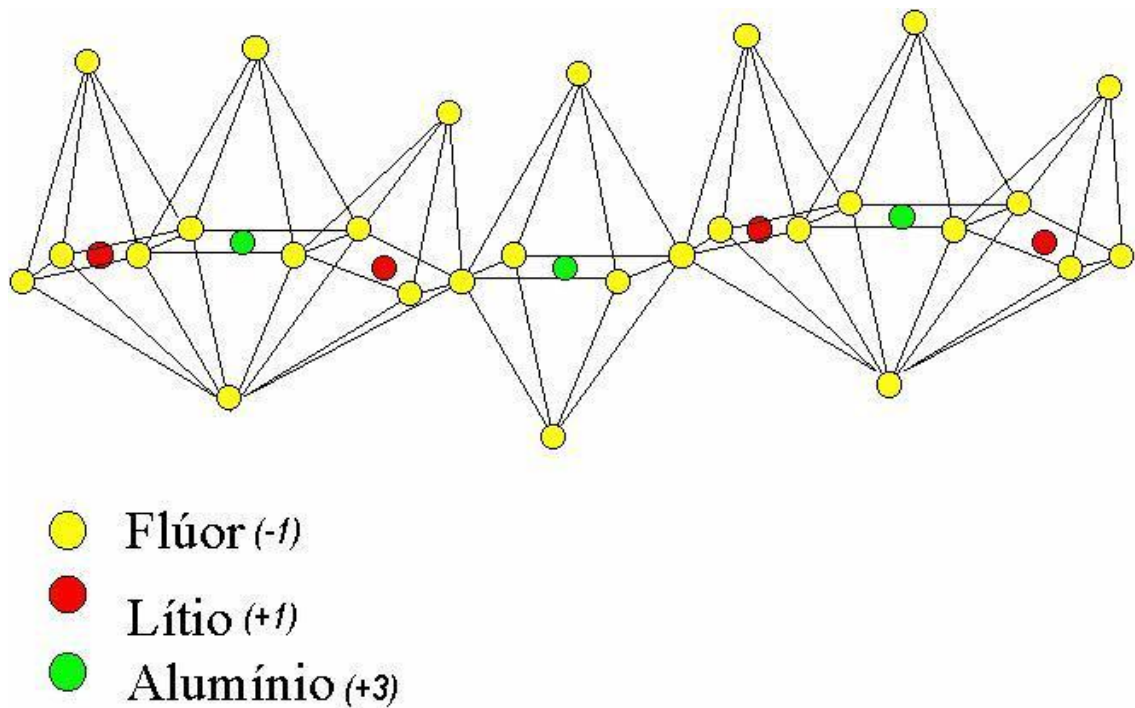


Figura 3.2 - Grupos de octaedros AlF_6 compartilhando suas faces.

3.2 Propriedades Ópticas do Íon Cr^{3+}

Conforme a teoria do campo cristalino, cada estado da valência do íon do metal de transição origina diferentes espectros ópticos com suas respectivas bandas de absorção, as quais também se relacionam com a natureza dos ligantes e com as distorções dos sítios. A energia de excitação de um elétron com um sub-nível energético $3d$ corresponde à uma energia definida, presente na região espectral do visível, ou seja, a energia de desdobramento pelo campo cristalino é igual à radiação absorvida. Iluminado pela luz branca, o composto de metal de transição da camada incompleta d terá uma coloração que é característica do estado de valência do íon e da simetria do sítio de ocupação. Em nosso caso, o composto $K_2\text{LiAlF}_6$ (elpasolita) contendo a fração de 0,01 de Cr^{3+} tem uma coloração esverdeada, associada com a presença do dopante em sítio de coordenação octaédrica. As matrizes de energia para os sistemas d^N em simetria octaédrica foram obtidos por Tanabe e Sugano [18], e todos os espectros observados neste trabalho são analisados usando-se o modelo de campo cristalino aplicado às configurações d^3 .

3.3 Teoria de Tanabe-Sugano

3.3.1 Diagramas de Tanabe-Sugano

Os diagramas completos dos níveis de um campo cúbico para todos os termos derivados das configurações d^N são mostrados pelos diagramas de Tanabe-Sugano. Estes diagramas são representações gráficas em níveis de energia do campo cristalino (em unidades de E/B) em função do parâmetro do campo cristalino $10Dq$ (em unidades de Dq/B). A configuração eletrônica do Cr^{3+} é $3d^3$, e neste estado o íon é encontrado, mais facilmente, em sítios octaédricos. No diagrama de níveis de energia para a configuração d^3 (Fig.3.3) vemos, à esquerda, os termos do íon livre: o 4F , que de acordo com a regra de Hund [19] é o termo fundamental, e os termos excitados 4P , 2P , 2G , 2D , 2H e 2F . Quando o íon está ligado em um campo cristalino, os valores dos parâmetros de Racah B e C sofrem uma redução e os termos de energia são comprimidos (a diferença em energia entre os termos diminui) e desdobrados em níveis correspondentes à simetria.

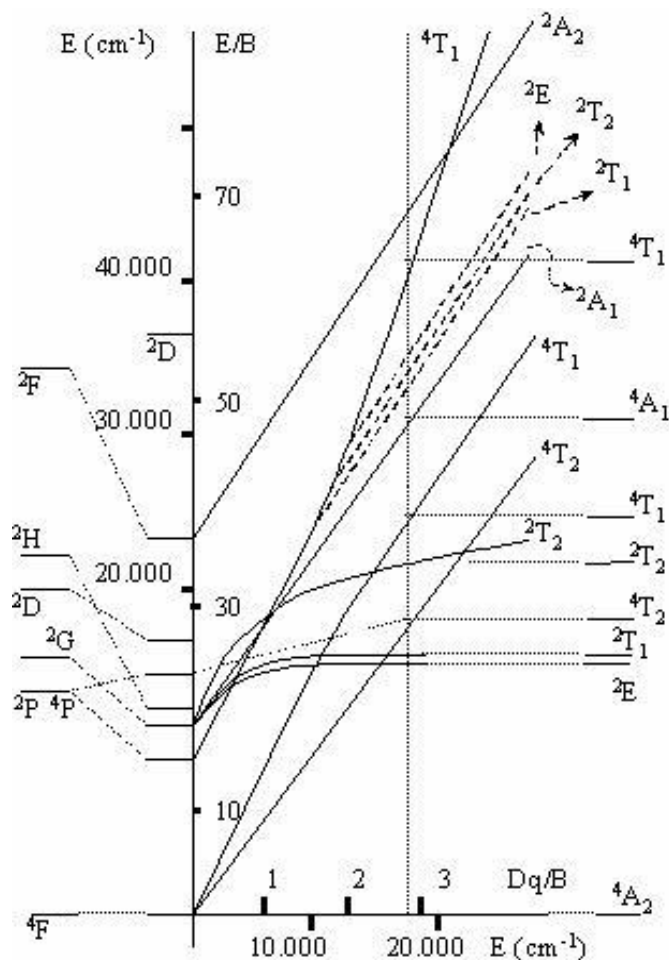


Figura 3.3 - Diagrama de energia para configuração d^3 .

O diagrama do sistema d^3 mostra o desdobramento dos termos de mais baixa energia no campo cristalino octaédrico como função de Dq/B . O estado fundamental no campo octaédrico é o 4A_2 e os estados excitados formados a partir do desdobramento do termo fundamental 4F são o 4T_2 e 4T_1 . O primeiro termo excitado, 4P , se transforma em 4T_1 .

No capítulo 1 vimos que os orbitais d de um íon livre são cinco níveis degenerados. O nível energético mais baixo possui três níveis de degenerescência, que são os orbitais d_{xy} , d_{yz} , e d_{xz} chamados t_{2g} , e o mais alto tem somente dois níveis de degenerescência, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} denominados de e_g . As transições entre os estados de mesma multiplicidade de spin, a partir do estado fundamental ${}^4A_{2g}$ (t_{2g}^3) ocorrem justamente nos desdobramentos dos orbitais d em campo octaédrico. O termo t_{2g}^3 do estado fundamental significa que existem três elétrons

no estado t_{2g} . O termo do estado ${}^2E_{2g} (t^3_{2g})$ também significa que existem três elétrons no estado t_{2g} , o mesmo valendo para os estados ${}^2T_{1g} (t^3_{2g})$ e ${}^2T_{2g} (t^3_{2g})$. Os estados especificados pela configuração eletrônica t^m_{2g} e e^n_g são: ${}^4T_{2g} (t^2_{2g}e_g)$, ${}^4T_{1g} (t^2_{2g}e_g)$, ${}^4A_{1g} (t^2_{2g}e_g)$, ${}^4T_{1g} (t_{2g}e^2_g)$ e ${}^2A_{2g} (t^2_{2g}e_g)$. Sendo que o termo $t^2_{2g}e_g$, significa dois elétrons no estado t_{2g} e um elétron no estado e_g . Para os termos $t_{2g}e^2_g$, temos um elétron no estado t_{2g} e dois elétrons no estado e_g . [20].

3.3.2 Matrizes de energia da configuração d^3

As matrizes de energia para elétrons d em campo cúbico foram obtidas por Tanabe-Sugano e são a base para análise dos espectros de luminescência e excitação de metais de transição em matrizes isolantes. Os elementos das matrizes de Tanabe-Sugano são obtidos em função dos parâmetros Dq , B e C . As transições têm a energia dada pelas equações abaixo [21].

$$d^3 ({}^4F) : {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 = \Delta, \quad (3.1)$$

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 = 7,5B + 1,5\Delta - (b^-), \quad (3.2)$$

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P) = 7,5B + 1,5\Delta + (b^-), \quad (3.3)$$

$${}^4T_1 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P) = 2(b^-). \quad (3.4)$$

Onde Δ representa o valor do parâmetro do campo cristalino ($\Delta = 10 Dq$); $(b^-) = 1/2 [(9B-\Delta)^2 + 144B^2]^{1/2}$.

Nos espectros de absorção identificamos as posições em energia das bandas observadas, que são atribuídas às transições entre os níveis definidos no diagrama de Tanabe-Sugano.

Com as matrizes de Tanabe-Sugano, (3.1) a (3.4), calculamos os parâmetros Dq , B e C . Com isso determinamos a coordenação do sítio de ocupação do íon e estimamos a covalência da ligação íon-ligante. O parâmetro de Racah B , é calculado através da relação entre Dq e ΔE (diferença em módulo entre as energias de 4T_2 e 4T_1), onde [22]:

$$\frac{B}{Dq} = \frac{(\Delta E / Dq)^2 - 10(\Delta E / Dq)}{15(\Delta E / Dq - 8)} \quad (3.5)$$

O parâmetro C é obtido através da relação com B , assumida na literatura como:

$$C = 4B \quad (3.6)$$

O espectro é obtido em função de comprimento de onda. No espectro são localizados os máximos em intensidade e para esse máximo convertemos λ em energia (em cm^{-1}). Pela região de localização da banda identificamos a transição. Utilizamos a matriz correspondente aquela transição e pelo valor da energia calculamos o parâmetro de campo cristalino. Por exemplo, a partir da transição ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_2 ({}^4F)$ dada pela equação (3.1) podemos calcular o parâmetro do campo cristalino, Dq e através dos respectivos comprimentos de onda λ convertemos em energia e substituímos na equação (3.5), e obtemos os parâmetro de Racah B e C (Eq.3.6).

3.4 Eficiência Quântica de uma Transição

Na temperatura ambiente (300K) a rede possui vibrações intensas, é quando uma onda eletromagnética incide sobre a amostra parte dela será absorvida e transformada em energia de vibração da rede. A outra parte da energia será liberada após certo intervalo de tempo, por meio de emissão de radiação (fotoluminescência). A rede vibra com menor intensidade em baixa temperatura (4K), logo a energia absorvida pela rede será bem menor quando uma onda eletromagnética incide sobre amostra, ocasionando assim um maior tempo de vida da fluorescência. Define-se eficiência quântica (γ) [23] como sendo a relação entre o tempo de vida da fluorescência na temperatura ambiente e o tempo de vida da fluorescência a 4K :

$$\gamma = \frac{\tau_{300K}}{\tau_{4K}} \quad (3.7)$$

A eficiência quântica, sendo uma relação entre dois tempos de vida da fluorescência, é um número puro, ou seja, não tem unidade. Como $\tau_{300K} > \tau_{4K}$, teremos sempre uma eficiência quântica menor que 1 ($\gamma < 1$). A eficiência quântica calculada a partir dos resultados experimentais é 0,58.

3.5 O Deslocamento de Stokes

Na figura 3.4 vemos duas parábolas, representando o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Comparando as transições de energia da absorção e a emissão, teremos o diagrama de coordenadas configuracionais, em que a energia potencial do sistema pode ser representada por uma função quadrática. As transições vibrônicas são descritas sobre estas curvas de potencial em função das coordenadas configuracionais.

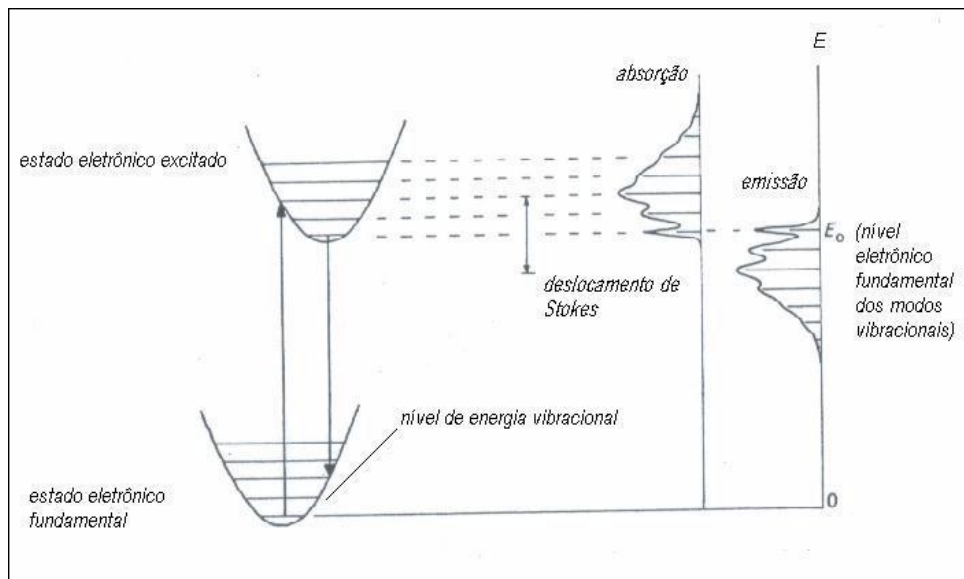


Figura 3.4: O deslocamento de energia entre as bandas de absorção e a emissão. 6

Quando os elétrons de valência da impureza sofrem transição do estado fundamental para o estado eletrônico excitado, a sua distribuição em torno do núcleo é alterada, influenciando a interação da impureza com os ligantes, e tornando a configuração instável. Uma parte da energia absorvida pela impureza será então cedida à rede para que os ligantes ocupem novas posições de equilíbrio. A relaxação do íon ocorrerá sob esta nova configuração, e o estado fundamental será alcançado somente após uma recomposição dos íons da rede em direção à configuração original. Conseqüentemente mais uma vez o íon impureza cede energia à rede, tornando a emissão menos energética do que a absorção. Esta diferença de energia é chamada de deslocamento de Stokes [24], portanto:

$$\Delta E = E_{\text{absorção}} - E_{\text{emissão}} \quad (3.8)$$

3.6 O Parâmetro de Huang-Rhys

As transições vibracionais (Fig.3.5) são representadas através do modelo de coordenadas configuracionais, no qual as curvas de energia potencial são representadas por duas funções quadráticas (parábolas) nos estados eletrônicos a (fundamental) e b (excitado) de um íon opticamente ativo em uma rede com vibração, conforme a figura 3.4. Quando um sistema é excitado a partir de uma configuração eletrônica fundamental para uma configuração eletrônica excitada, a mudança na distribuição dos elétrons provoca uma rearrumação dos íons ligantes (nesta amostra do $K_2LiAlF_6 : Cr^{3+}$, os íons F^-). Isto ocorre porque os íons F^- sofrem uma variação em resposta à mudança na densidade de carga dos elétrons d do cátion impureza (nessa amostra, Cr^{3+}) como resultado o sistema após a excitação perde uma quantidade de energia igual a $S\hbar\omega$, onde S é o fator de Huang-Rhys e $\hbar\omega$ é a energia do fônon local. A diferença nos valores médios de Q , $(Q_o^{(b)} - Q_o^{(a)})$, mostrado na figura 3.4, surge por causa da diferença no acoplamento entre o íon opticamente ativo e a rede (acoplamento elétron-rede) nos estados a e b , portanto o parâmetro de Huang-Rhys [25], S , pode ser definido como:

$$S = \frac{M\omega}{2\hbar} (Q_o^{(b)} - Q_o^{(a)})^2 \quad (3.9)$$

onde M é a massa iônica efetiva, \hbar é a constante de Planck e ω é a frequência vibracional. O parâmetro de Huang-Rhys pode ser calculado através do seguinte formalismo matemático [26]:

$$e^{-S} = \frac{I_{ZPL}}{I} \quad (3.10)$$

onde I_{ZPL} é a intensidade integrada da linha zero-fônon e I é a intensidade integrada total da banda de emissão. Quando $S > 1$ o acoplamento do íon dopante com a rede é forte, com a linha zero-fônon tendo muita pouca intensidade, logo o estado emissor é 4T_2 . Para $S < 1$ o acoplamento do íon dopante com a rede (acoplamento elétron-rede) é fraco, o espectro apresentará uma linha zero-fônon intensa e uma banda vibrônica de pequena intensidade, devido principalmente às transições de um fônon, e o estado emissor é o 2E .

$E_0^{(a)}$ e $E_0^{(b)}$ = energias dos estados eletrônicos a e b

$$E_{\text{dis}} = S\hbar\omega$$

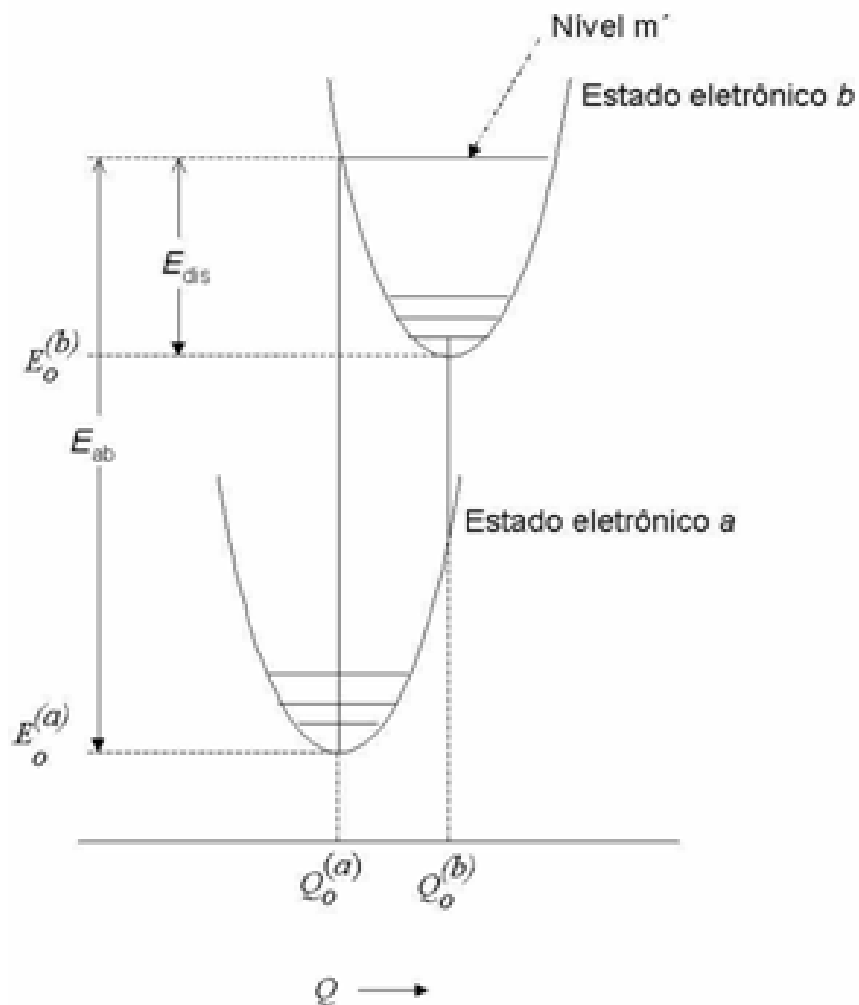


Figura 3.5 - Diagrama de coordenadas configuracionais.

As transições de absorção e de emissão entre os estados eletrônicos a e b podem ser analisadas usando-se o diagrama de coordenadas configuracionais. A forma dos espectros depende fortemente da diferença no acoplamento elétron-rede entre os dois estados.

Capítulo 4

Resultados Experimentais e

Conclusões

Neste capítulo apresentaremos os espectros de fotoluminescência, absorção e excitação a temperatura ambiente, a $77K$ e a $4K$ do K_2LiAlF_6 contendo a fração de 0,01 de Cr^{3+} em sítio Al^{3+} . Através dos espectros da fotoluminescência foram investigados os tempos de vida para as diferentes temperaturas (ambiente, $77K$ e $4K$), nos espectros de absorção e excitação foram calculados os parâmetros de campo cristalino Dq e de Racah B e C : No final deste capítulo (Conclusões) discutiremos todos os resultados experimentais obtidos e a eficiência quântica da transição.

4.1 Resultados Experimentais do $K_2LiAlF_6 : (1\%) Cr^{3+}$

4.1.1 Espectro da fotoluminescência do $K_2LiAlF_6 : (1\%) Cr^{3+}$ a temperatura ambiente

A figura 4.1 mostra o espectro da fotoluminescência do K_2LiAlF_6 contendo 1% de Cr^{3+} a temperatura ambiente, excitada com a linha $488nm$ do laser de Ar^+ modulado a 148 Hz.

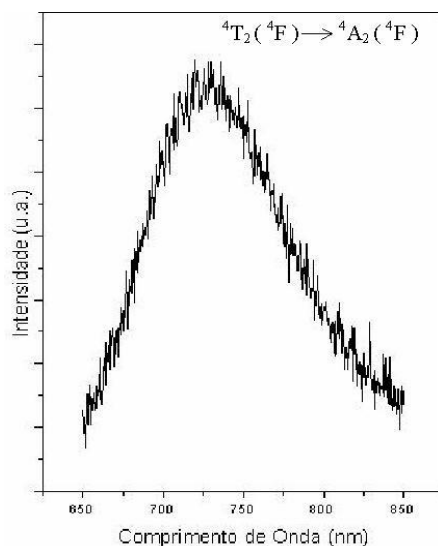


Figura 4.1 - Espectro da fotoluminescência a temperatura ambiente.

Podemos observar uma banda larga que varia entre 650nm e 850nm , com o máximo de intensidade localizado em 734nm . Esta emissão é atribuída à transição permitida por spin ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do íon Cr^{3+} em sítio coordenado octaédricamente, uma vez que o estado inicial da transição, ${}^4T_2({}^4F)$ tem uma configuração $t_2^2 e$ e o estado ${}^4A_2({}^4F)$ tem configuração t_2^3 com uma banda larga. Utilizando a equação (2.1) teremos o tempo de vida (τ_{300K}) a temperatura ambiente, igual a $0,57\text{ms}$.

4.1.2 Espectro da fotoluminescência do $K_2LiAlF_6 : (1\%) Cr^{3+}$ a 77K

O espectro a 77K (Fig.4.2), excitado com a linha 488nm do laser de Ar^+ modulado a 148Hz; está localizado entre 650nm e 850nm e apresenta uma linha estreita em 708nm e uma rica estrutura de fônons. Esta banda é também atribuída às transições ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$. O tempo de vida radiativo obtido para esta emissão foi de 0,60ms.

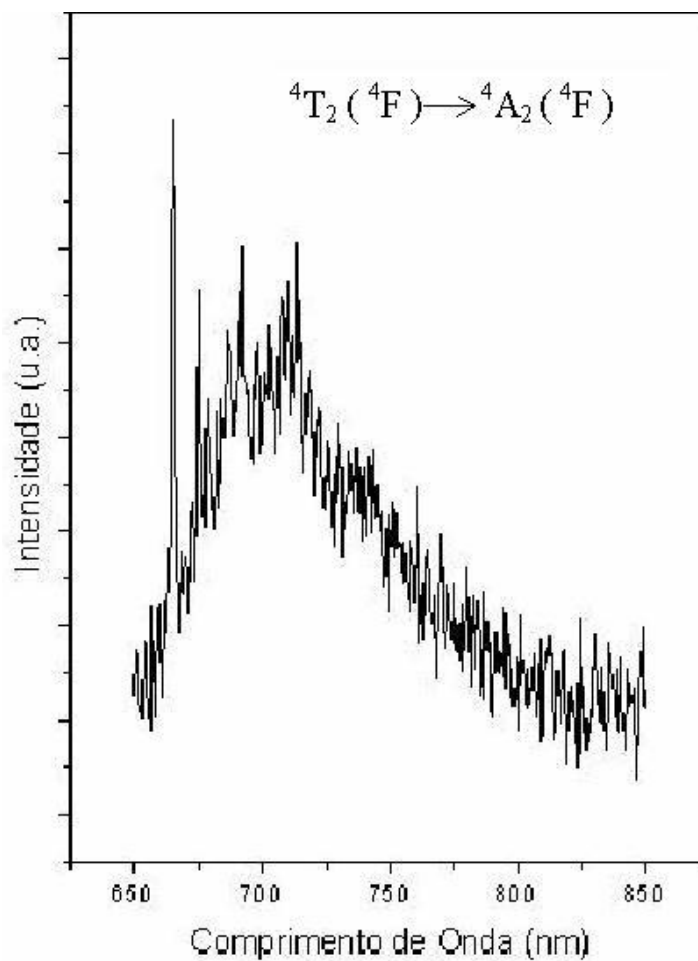


Figura 4.2 - Espectro da fotoluminescência a 77K.

4.1.3 Espectro da fotoluminescência do $K_2LiAlF_6 : (1\%) Cr^{3+}$ a 4K

O espectro a 4K (Fig.4.3), excitado com a linha 488nm do laser de Ar^+ modulado a 148 Hz; apresenta uma linha de zero-fônon em 665nm sobreposta à uma banda localizada entre 650 e 850nm. Este espectro possui a mesma transição permitida por spin dos espectros anteriores (300K e 77K). O tempo de vida da linha zero-fônon é 0,98ms valor que tempo de vida não mudou com o comprimento de onda utilizado no método. Isto mostra que ou existem somente um sítio de ocupação do Cr^{3+} e um tipo de transição ou que existem dois sítios muito parecidos para ocupação de Cr^{3+} . Utilizando uma área sob a linha zero-fônon e a intensidade integrada total da banda de emissão (Eq.3.9), podemos calcular o parâmetro S de Huang-Rhys. O valor obtido para S é 2,4. Podemos observar que o valor numérico de S é maior que 1; ou seja, $S > 1$, portanto teremos o acoplamento forte do íon dopante com a rede, característica da emissão a partir do estado 4T_2 (4F). A eficiência quântica obtida a partir dos resultados experimentais é 0,58.

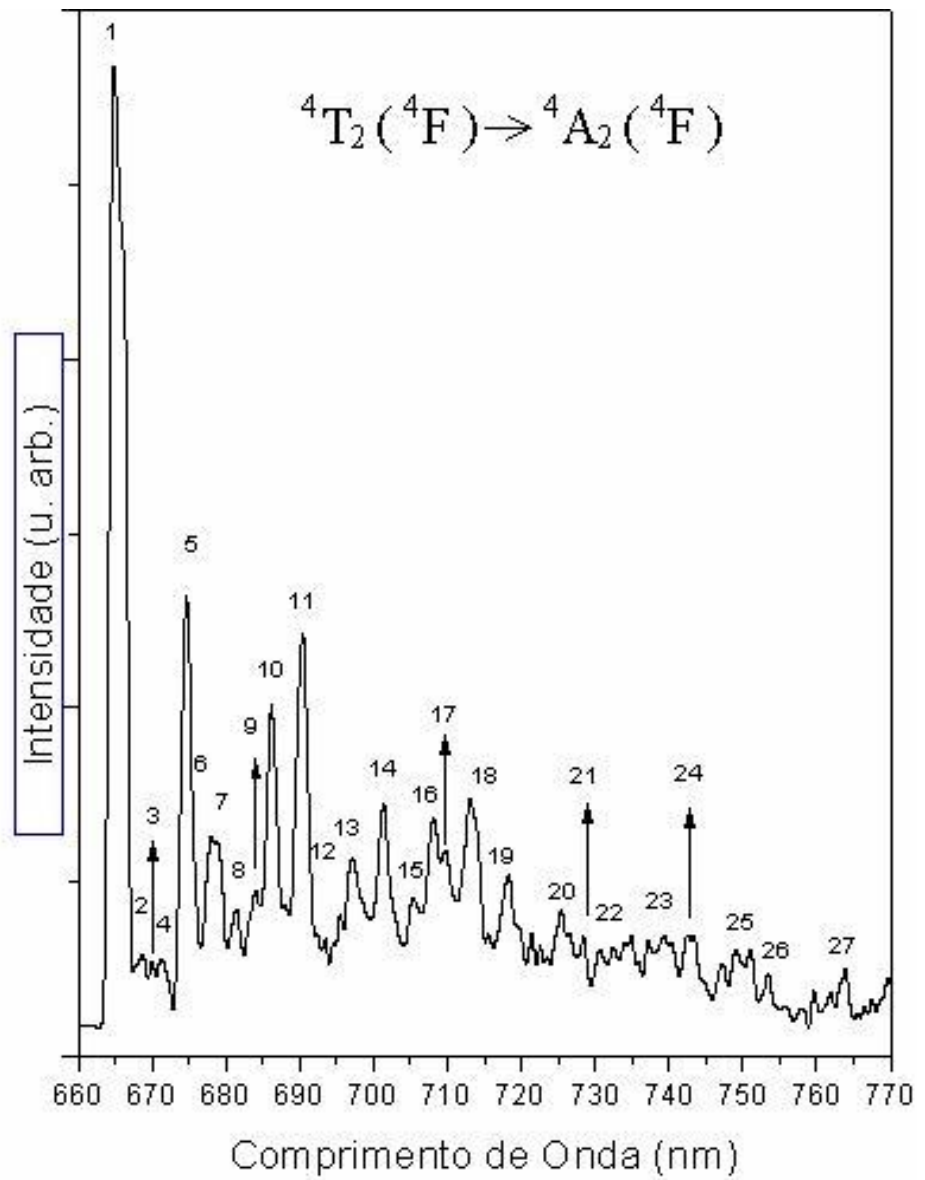


Figura 4.3 - Espectro da fotoluminescência a 4K.

Tabela I: Modos vibracionais mais intensos do $K_2LiAlF_6 : (1\%)Cr^{3+}$ a 4K

Linha	$\lambda(nm)$	$E(cm^{-1})$	$\Delta E(cm^{-1})$	modo de vibração
1	664,7	15044	0	linha zero - fônnon
2	668,6	14957	87	fônnon de rede
3	670,1	14923	121	fônnon de rede
4	671,3	14896	148	fônnon de rede
5	674,7	14821	223	$t_{2u}(\pi)$
6	676,2	14788	256	$t_{2g}(\pi)$
7	678,3	14743	301	$t_{1u}(\pi)$
8	681,5	14674	370	$t_{2u}(\pi) + 148$
9	684,1	14618	426	$t_{1u}(\pi) + 120$
10	686,2	14573	471	$e_g(\sigma)$
11	690,4	14484	560	$a_{1g}(\sigma)$
12	692,2	14447	597	$t_{1u}(\sigma)$
13	697,1	14345	699	$t_{2u}(\pi) + e_g(\sigma)$
14	701,4	14257	787	$t_{2u}(\pi) + a_{1g}(\sigma)$
15	705,3	14178	866	$t_{2u}(\pi) + a_{1g}(\sigma) + 87$
16	708,1	14122	922	$t_{2u}(\pi) + a_{1g}(\sigma) + 148$
17	709,8	14088	956	$t_{2u}(\pi) + e_g(\sigma) + t_{2g}(\pi)$
18	713,1	14023	1021	$e_g(\sigma) + a_{1g}(\sigma)$
19	718,2	13924	1120	$2a_{1g}(\sigma)$
20	725,2	13789	1255	$2e_g(\sigma) + t_{1u}(\pi)$
21	728,4	13729	1315	$t_{2u}(\pi) + 2a_{1g}(\sigma)$
22	732,8	13646	1398	$3e_g(\sigma)$
23	739,0	13532	1512	$2e_g(\sigma) + t_{1u}(\pi) + t_{2g}(\pi)$
24	742,8	13462	1582	$e_g(\sigma) + 2a_{1u}(\sigma)$
25	749,3	13346	1698	$3a_{1g}(\sigma)$
26	753,4	13273	1771	$3a_{1g}(\sigma) + 87$
27	763,9	13091	1953	$3a_{1g}(\sigma) + t_{2g}(\pi)$

Na tabela I, λ é o comprimento de onda em nm , E é a energia em cm^{-1} , ΔE é a diferença de energia entre linha N e a linha 1. Na figura 4.4 temos os modos vibracionais mais intensos do K_2LiAlF_6 contendo 1% de Cr^{3+} a 4K. Na tabela II temos a comparação entre os modos vibracionais principais de alguns compostos de fluoretos dopados com Cr^{3+} em sítio octaédrico cuja transição zero-fônon é a ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$.

Tabela II : Modos vibracionais dos compostos de fluoretos dopados com Cr^{3+} :

<i>Modo de vibração</i>	K_2LiAlF_6	Cs_2NaScF_6	K_2NaScF_6	$KMgF_3$
$t_{2u}(\pi)$	223	224	207	213
$t_{1u}(\pi)$	288	302	316	310
$e_g(\sigma)$	375	405	449	457
$a_{1g}(\sigma)$	460	506	572	567
$t_{1u}(\sigma)$	545	584		582

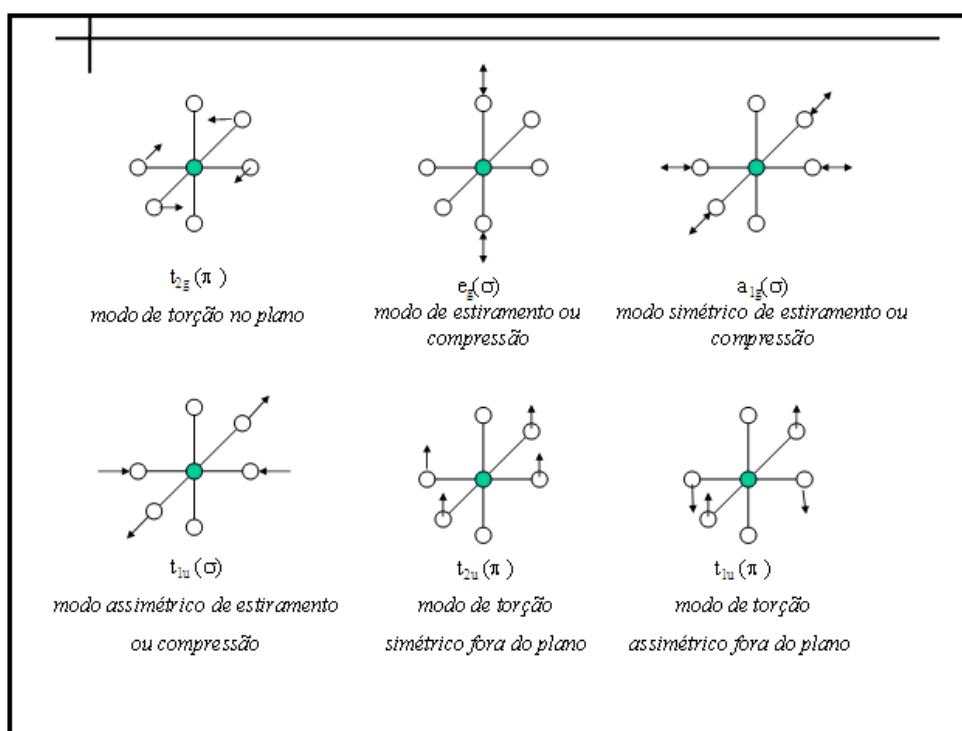


Figura 4.4 - Modos vibracionais mais intensos da rede cristalina do K_2LiAlF_6

Os modos vibracionais da rede cristalina estão associados à constituição dos orbitais moleculares do complexo octaédrico. Um complexo octaédrico, conforme já descrito no capítulo 1, tem um núcleo do íon dopante (impureza) como origem de um sistema de eixos cartesianos x , y e z , que são representados pelos orbitais atômicos p (p_x , p_y e p_z). O núcleo do íon dopante é representado pelo orbital s , que corresponde ao modo de vibração $a_{1g}(\sigma)$. Os orbitais atômicos p_x e p_y formam ligações π , que correspondem aos modos vibracionais $t_{1u}(\pi)$ e $t_{2u}(\pi)$, e o orbital atômico p_z forma ligações σ , que correspondem aos modos vibracionais: $a_{1g}(\sigma)$; $e_g(\sigma)$ e $t_{1u}(\sigma)$. Na figura 4.4 temos a representação dos principais modos vibracionais mais intensos da rede cristalina do K_2LiAlF_6 contendo a fração de 0,01 de Cr^{3+} a 4K. Os modos $t_{2g}(\pi)$ surgem do modo de “torção” no plano dos íons F em relação ao centro do octaedro. Os modos vibracionais $e_g(\sigma)$ surgem do modo de “estiramento ou compressão”, $a_{1g}(\sigma)$ do modo “simétrico de estiramento ou compressão”. Os modos vibracionais $t_{1u}(\sigma)$ surgem do modo assimétrico de “estiramento ou compressão”, os modos de torção “simétrico e assimétrico” fora do plano são representados pelos modos vibracionais $t_{2u}(\pi)$ e $t_{1u}(\pi)$.

4.1.4 Espectro de absorção do $K_2LiAlF_6 : (1\%) Cr^{3+}$ a temperatura ambiente

O espectro de absorção a temperatura ambiente (Fig.4.5) apresenta duas bandas. A banda de maior energia não foi obtida em sua totalidade por limitações do aparato experimental. A fonte de luz utilizada foi uma lâmpada de tungstênio de 50 W cuja emissão abaixo de 400nm é muito fraca, a amostra também apresenta uma coloração esverdeada bem clara o que dificulta bastante a obtenção dos espectros de absorção. Porém o comportamento da banda indica que o máximo de intensidade poderá estar em 421nm. A segunda banda, de menos energia, está localizada em torno de 617nm. As bandas são associadas respectivamente às transições ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_2 ({}^4F)$ e ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$, características do Cr^{3+} coordenado octaedricamente.

Através das matrizes de Tanabe e Sugano, (3.1) a (3.6), e das posições em energia das transições observadas nos espectros de absorção, foram calculados os seguintes parâmetros: campo cristalino $Dq = 1620\text{cm}^{-1}$, Racah $B = 804\text{cm}^{-1}$ e $C = 3216\text{cm}^{-1}$. O deslocamento de Stokes calculado é igual a 258cm^{-1} . A relação $Dq/B = 2,0$ significa que nesta região os níveis 4T_2 e 2E estão muito próximos, mas 4T_2 é o primeiro nível excitado, portanto a emissão se origina deste nível, produzindo uma banda larga. A razão Dq/B também é utilizada para compararmos as posições em energia das bandas de absorção observadas com a relação entre as energias dos níveis fornecidos pelo diagrama de Tanabe-Sugano para configuração d^3 .

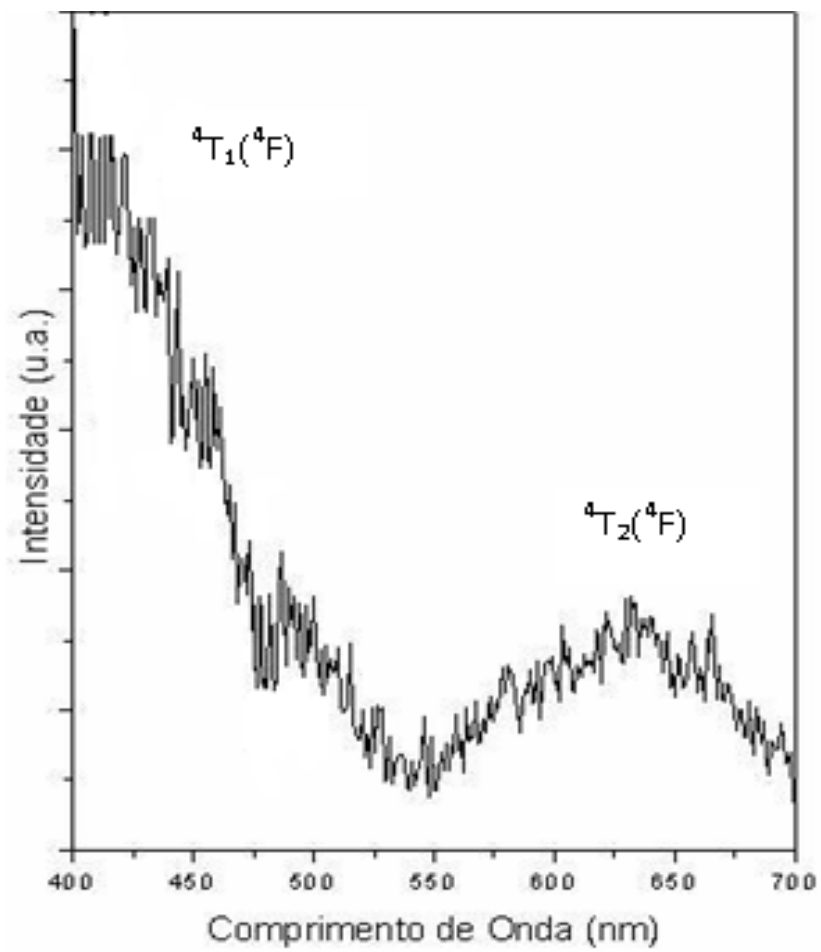


Figura 4.5 - Espectro da absorção a temperatura ambiente.

4.1.5 Espectro de absorção do $K_2LiAlF_6 : (1\%) Cr^{3+}$ a 77K

O espectro observado na figura 4.6 é o de absorção a 77K, que apresenta duas bandas, com máximos de intensidade em 600nm e 420nm. Como foi dito anteriormente, limitações experimentais não permitiram a obtenção completa da banda de maior energia. A absorção em 600nm é associada à transição eletrônica permitida de spin ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ e em 420nm está associada a transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$. Os parâmetros obtidos são: campo cristalino $Dq = 1667cm^{-1}$, Racah $B = 717cm^{-1}$ $C = 2867cm^{-1}$. Os deslocamento de Stokes observado entre a energia das bandas de absorção e a energia das bandas de emissão é igual a $254 cm^{-1}$ e o valor da razão Dq/B é aproximadamente 2,3.

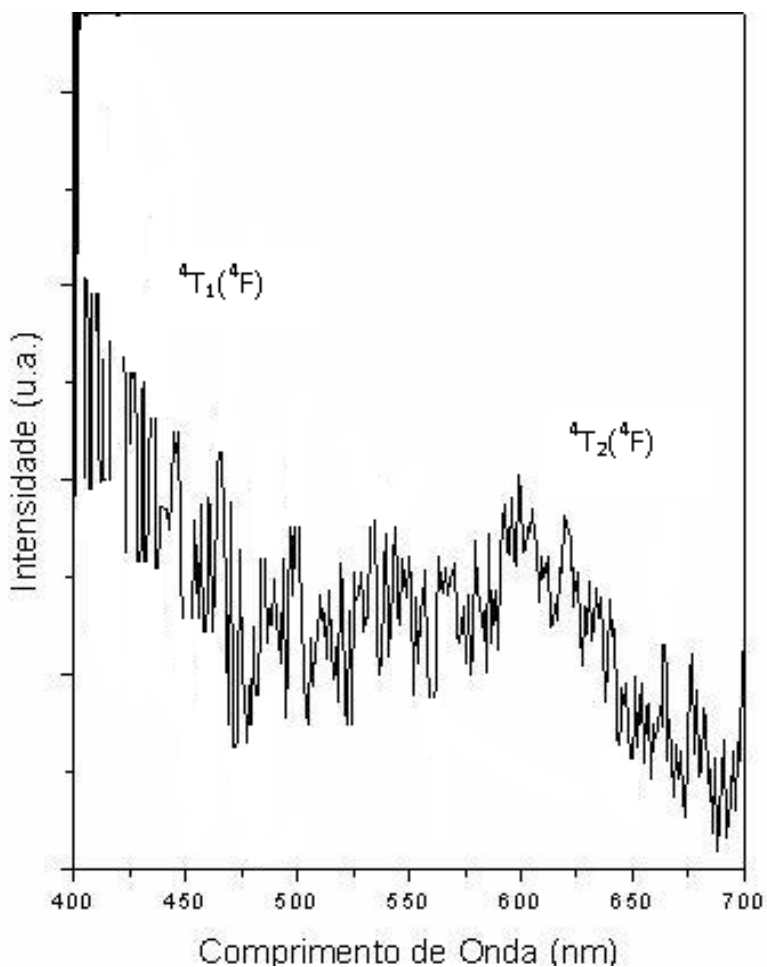


Figura 4.6 - Espectro da absorção a 77K.

4.1.6 Espectro de absorção do $K_2LiAlF_6 : (1\%) Cr^{3+}$ a 4K

Na figura 4.7 temos o espectro da absorção a 4K, que apresenta duas bandas, em 575nm e 410nm. Conforme os espectros anteriores, a absorção a 4K também está associado às respectivas transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$. Os parâmetros obtidos são: campo cristalino $Dq = 1739\text{cm}^{-1}$, Racah $B = 702\text{cm}^{-1}$ e $C = 2806\text{cm}^{-1}$. O deslocamento de Stokes calculado é igual a $235,4\text{cm}^{-1}$. O valor da relação $Dq = B$ é igual a 2,5.

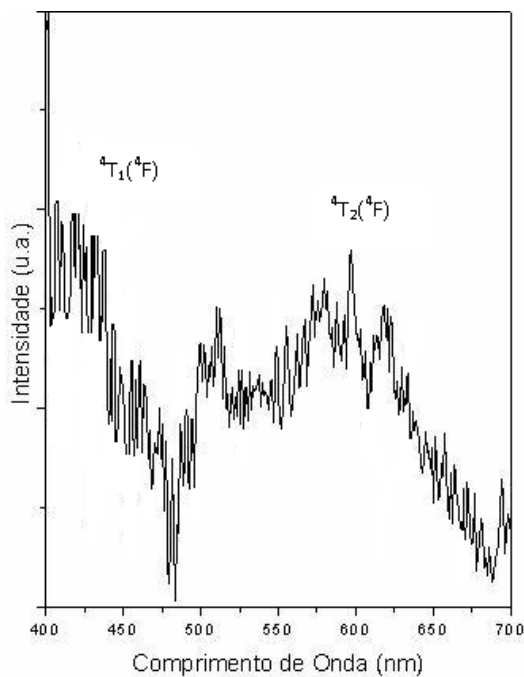


Figura 4.7 - Espectro da absorção a 4 K.

4.1.7 Espectro da excitação do K_2LiAlF_6 : (1%) Cr^{3+} a temperatura ambiente

Na figura 4.8 apresentamos o espectro de excitação à temperatura ambiente da emissão em 740 nm. Portanto temos duas bandas centradas em 436nm e em 621nm. As bandas são associadas às transições eletrônicas permitidas por spin ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$ e ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_2 ({}^4F)$, respectivamente. Com as matrizes de Tanabe e Sugano e utilizando a posição em energia das bandas, obtemos: parâmetro de campo cristalino $Dq = 1602cm^{-1}$, Racah $B = 710cm^{-1}$ e $C = 2840 cm^{-1}$. A razão $Dq = B$ é igual a 2,2. A discrepância apresentada entre os valores dos parâmetros de campo cristalino Dq , Racah (B e C) e a razão $Dq = B$ dos espectros de absorção e excitação a temperatura ambiente, é em virtude do intenso ruído que envolve o espectro de absorção a temperatura ambiente.

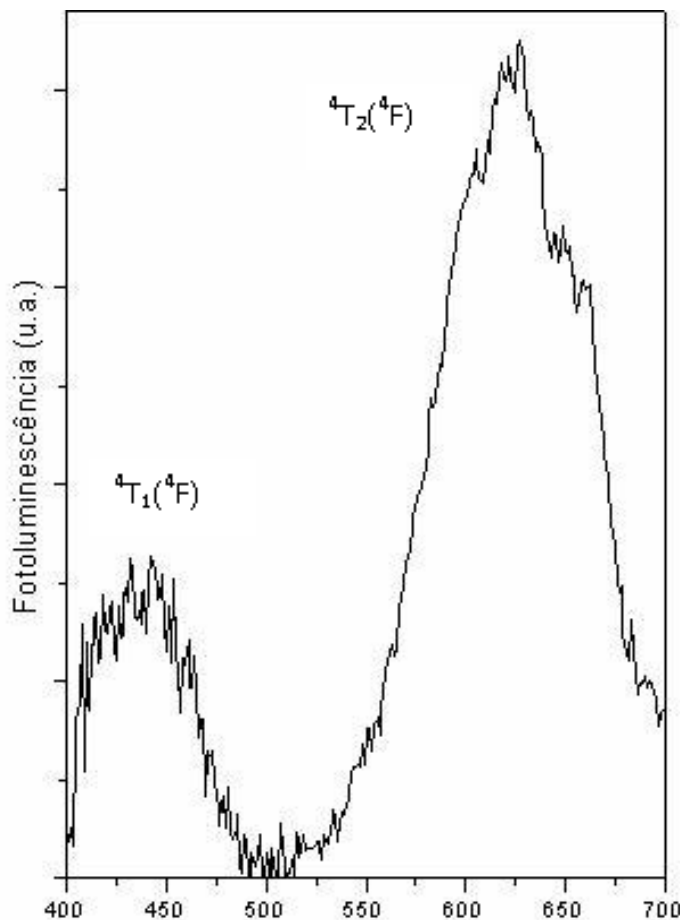


Figura 4.8 - Espectro da excitação a temperatura ambiente.

Comparando o espectro de absorção à temperatura ambiente (Fig.4.5) com o espectro de excitação na mesma temperatura (Fig.4.8) observamos que na absorção a banda mais intensa é a transição 4T_1 , enquanto que na excitação a banda mais intensa é a transição 4T_2 . Isto significa que, embora a radiação com comprimento de onda em torno de 400nm seja mais fortemente absorvida, apenas uma fração da intensidade é capaz de excitar a transição luminescente. Então a maior parte desta intensidade incidente é utilizada em outros processos, não radiativos, no interior da amostra. Enquanto isso, a luz incidente com o comprimento de onda em torno de 600nm , apesar de ser pouco absorvida pela amostra é muito eficiente para excitar a luminescência. Por isso o espectro de excitação mostra que a banda mais intensa é na região do vermelho, correspondente ao estado 4T_2 (4F).

Conclusões

Nos primeiros capítulos deste trabalho discutimos a parte teórica dos resultados experimentais com o objetivo de melhor compreender os espectros de fotoluminescência, absorção e excitação. Ainda dentro do contexto de capítulos preliminares, abordamos toda metodologia experimental utilizada, assim como o funcionamento básico de cada equipamento utilizado na obtenção dos espectros de fotoluminescência, absorção e excitação.

Os resultados experimentais apresentados neste trabalho são espectros de emissão, absorção e excitação do K_2LiAlF_6 contendo 1 % de Cr^{3+} nas temperaturas ambientes, a 77 K e 4 K. Através desses espectros definimos a simetria da rede cristalina, os tempos de vida radiativos, transições de energia, eficiência quântica e parâmetro de Huang-Rhys. Constatamos que o espectro da fotoluminescência à temperatura ambiente cuja transição permitida por spin ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$, tem um tempo de vida de 0; 57 ms. Através dos resultados experimentais, verificamos que a fotoluminescência a 77 K apresenta tempo de vida de 0; 60 ms.

O espectro de fotoluminescência a 4 K, apresenta uma linha de zero fônon em 665 nm sobreposta a uma banda localizada entre 600 e 800 nm com uma rica estrutura de fônons. O tempo de vida da linha zero fônon é 0; 98 ms. Utilizando a área sob a linha zero-fônons e a intensidade total da banda de emissão, foi possível calcular o parâmetro de Huang-Rhys, ($S=2; 4$), que caracteriza a diferença no acoplamento elétron-rede do íon dopante com a rede cristalina.

Através dos resultados obtidos na espectroscopia, podemos calcular os parâmetros de campo cristalino $Dq = 1620 \text{ cm}^{-1}$ e de Racah $B = 804 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 3216 \text{ cm}^{-1}$ para o caso do espectro de absorção na temperatura ambiente. Os parâmetros calculados para o espectro de absorção a 77 K são $Dq = 1667 \text{ cm}^{-1}$, $B = 717 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 2867 \text{ cm}^{-1}$. O espectro de absorção a 4 K tem os seguintes parâmetros: $Dq = 1739 \text{ cm}^{-1}$, $B = 863 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 3452 \text{ cm}^{-1}$ que são associadas respectivamente às transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$. Os parâmetros calculados para o espectro de excitação a temperatura ambiente são $Dq = 1602 \text{ cm}^{-1}$, $B = 710 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 2840 \text{ cm}^{-1}$ que também são associadas às transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, que são características do Cr^{3+} coordenado octaedricamente. A eficiência quântica da transição calculada a partir dos resultados experimentais é 0,5. Comparando tal resultado com outras redes elpasolitas dopadas com Cr^{3+}

tais como: $Cs_2NaAlF_6 : Cr^{3+}$ com 0,4 de eficiência quântica [27], $Cs_2NaGaF_6 : Cr^{3+}$ com 0,3 [28] e $Cs_2NaScF_6 : Cr^{3+}$ também com 0.3 de eficiência quântica [29], verificamos que a amostra é promissora para utilização como meio ativo para lasers sintonizáveis com um amplo número de aplicações em metrologia, medicina, geração de pulsos curtos de luz, comunicação ópticas, geração de efeitos não-lineares em materiais ópticos e nanoeletrônica.

Referências

- [1] LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1996. 526 p.
- [2] EISBERG, R; RESNICK, R. *Física Quântica*. Rio de Janeiro: Campos, 1979. 928 p.
- [3] SVELTO, O.; HANNA, D. C. *Principles of lasers*. New York and London: Plenum Press, 1976. 376 p.
- [4] STOKES, G. Q. *Phil. Trans. Roy. Soc.* London A142 II, p. 463, 1957.
- [5] ESPECTROS Moleculares. Disponível em: <http://www.química12mp.nosapo.pt/esp.moleculares.htm>.> Acesso em: 14 de mar. 2005.
- [6] SOSMAN, L. P. *Propriedades ópticas de metais de transição em matrizes do tipo óxido*. 1994. 126 p. tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.
- [7] SOSMAN, 1994, p. 3
- [8] Ibid., p. 3
- [9] RACAH. *G. Phys. Rev.* v. 62, p. 438, 1942.
- [10] RODRIGUEZ-MENDOZA, U.R. et al. Optical properties and sites distribution of Cr³⁺ ion in alkalidesicate glass. *Journal of Luminescence*. v.106, p. 77-90, 2003.
- [11] MARFUNIN, A. S. *Physics of minerals and inorganic materials : an introduction*. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 324 p.
- [12] COSTA, A. C. *Fontes de luz, detectores e monocromadores*. Fontes de Luz, Rio de Janeiro, 10 p., Junh. 2005. Nota Experimental 07. Disponível em <<http://An fontes de luz.htm>> Acesso em: 9 de jun. 2005.
- [13] EIKONAL. Disponível em: <<http://www.eikonai.ind.br/monocrom.htm>> Acesso em: 19 jun. 2005.
- [14] Mc PHERSON. Disponível em: <<http://www.mecphersonic.com/spectrometers/uvvisir/model2061.htm>> Acesso em: 31 maio 2005.
- [15] Fotomultiplicadora. Disponível em <<http://An fotomultiplicadora.htm>> Acesso em: 28 jun. 2005.
- [16] Sosman, op.cit., p. 74
- [17] TRESSAUD, A. et al. Crystal Structure of the Rhombohedral high-temperature form of

- K_2LiAlF_6 . *Laboratoire de chimie du Solide*. vol.19, n.8, p.6, 27 apr. 1984.
- [18] TANABE, Y.; SUGANO, S. *J. Phys. Soc. of Japan*. v. 9, n.5, 753 p., 1954.
- [19] LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1996. p. 479.
- [20] HENDERSON, B. ; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Oxford: Clarendon Press. Oxford, 1989. 680 p.
- [21] MARFUNIN, A. S. *Physics of minerals and inorganic materials : an introduction*. Berlin: Spring-Verlag, 1979. p.84.
- [22] HENDERSON, B. ; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Oxford: Clarendon Press. Oxford, 1989. p 414.
- [23] BARTOLO, B. D. *Optical Interactions in Solids*. United states of America: John Wiley and Sons, inc., 1968. 541 p.
- [24] HENDERSON, B. ; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Oxford: Clarendon Press. Oxford, 1989. p 209.
- [25] KÜCK, S. Lasers-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers. *Appl. Phys. B*. 72, p. 515-562, 2001.
- [26] KÜCK, 2001, p. 517
- [27] BARDALLO, H. N. et al. Structural and vibrational study of chromium doped elpasolite crystals Cs_2NaAlF_6 . *Journal of Chemical Physics, American Institute of Physics*. v. 115, n. 9, p. 4300-4305 1st Sep. 2001.
- [28] BARDALLO, H. N. et al. Structure determination and a vibrational study for the Hexagonal elpasolite $Cs_2NaGaF_6 : Cr^{3+}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Institute of Physics Publishing, v. 14, p. 12383-12389 15 Nov. 2002.
- [29] SOSMAN, L. P. et at. Photoluminescence and Optical Absorption of $Cs_2NaGaF_6 : Cr^{3+}$. *Journal of Fluorescence*. p.7 May 2005.

Referências das Figuras

- [1] CHEMED. Disponível em:
<<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/demosheets/17.4.html>> Acesso em: 20 mai. 2005.
- [2] COTTON, F. A. *The crystal field theory: chemical applications of group theory*. 3rded. New York: Wiley, 1990. pp.282-287.
- [3] COTTON, 1990, pp. 282-287.
- [4] MC PHERSON. Disponível em: <<http://www.mecphersonic.com/spectrometers/uvvisir/model2061.html>> Acesso em: 31 maio 2005.
- [5] JANIS RESEARCH COMPANY. Disponível em: <<http://www.janis.com/> -18k> Acesso em: 12maio.
- [6] HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Oxford: Clarendon Press Oxford, 1989. 209 p.