

CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO DE "UP-CONVERSION" EM AMOSTRAS VITROCERÂMICAS DOPADAS COM TERRAS RARAS

P. A. Santa Cruz, W. M. de Azevedo e G. F. de Sá

*Departamento de Química Fundamental e Departamento de Física da UFPE
Cidade Universitária 50000 Recife, PE-Brasil*

Recebido em 07/03/83

I. INTRODUÇÃO

Algumas amostras vitrocerâmicas dopadas com terras raras tendo o íon itérbio como sensibilizador, emitem no visível quando excitadas com radiação infravermelha.

Em 1966, Auzel¹ conseguiu desenvolver os princípios de "up-conversion", pelo efeito APTE ("Addition de Photons par Transferts d'Energie"), utilizando o conhecimento dos processos básicos de transferência de energia entre íons de terras raras. Através desse processo de "up-conversion", foi possível obter uma eficiência de emissão da ordem de 10^{10} vezes maior do que aquela proposta inicialmente por Blomberg², por absorção simultânea de dois fótons.

O fato das vitrocerâmicas possuírem baixa transmitância (quase totalmente opacas) constitui uma dificuldade na detecção dessas fluorescências, principalmente as menos intensas.

Diante disso, desenvolvemos um sistema capaz de detectar processos de "up-conversion" por transferência de energia ou luminescência cooperativa, com amostras vitrocerâmicas pulverizadas.

Com o objetivo de determinar os mecanismos envolvidos nos processos de transferência de energia, para posterior estudo do aumento da eficiência da luminescência das amostras, tal sistema nos fornece:

- espectros de emissão das amostras vitrocerâmicas;
- gráficos de emissão em função da intensidade de excitação das amostras;
- gráficos de emissão em função das concentrações das terras raras (sensibilizador e ativador), nas amostras vitrocerâmicas (as amostras podem ser trocadas com grande facilidade sem alteração das condições de medida);
- gráficos log-log, derivados do item b;
- gráficos de concentração em função da inclinação das retas encontradas no item anterior.

É de se destacar a simplicidade e eficiência do sistema, além das possibilidades de extensão de suas funções.

2. AMOSTRAS UTILIZADAS

As amostras vitrocerâmicas utilizadas possuem o íon itérbio (Yb^{3+}) como sensibilizador, e para excitá-lo para o $^2\text{F}_{5/2}$ utilizamos um diodo de arseneto de gálio TIXLI6³, emissor de infravermelho, com pico em 940 nm.

As amostras são pulverizadas, ficando os grãos em torno de 200 microns³, os quais são colocados sobre uma película

transparente que por sua vez é emoldurada e identificada de acordo com a composição da amostra correspondente. O método utilizado na síntese das vitrocerâmicas foi baseado no trabalho de Auzel⁴, com ligeiras modificações no tempo de "annealing" ~ 5 horas; variando-se sistematicamente as concentrações dos íons dopantes (Yb^{3+} e Er^{3+} ou Tm^{3+}), tendo-se o cuidado de manter a mesma composição básica da amostra (PbF_2 -65%; GeO_2 -22%; Yb_2O_3 -X%; Ln_2O_3 -Y%).

3. MONTAGEM DO SISTEMA

Na construção experimental do sistema proposto, foram elaboradas várias modificações experimentais técnicas com relação aos processos descritos anteriormente^{4,5}, com adaptação e montagem de alguns acessórios e componentes, utilizando-se ainda equipamentos e acessórios já existentes e, o que é mais importante, adequando este sistema às necessidades das medidas de transferência de energia em terras raras, com o qual se possa melhorar a eficiência do IRQC (infrared quantum counter)⁶.

A amostra emoldurada é presa através de dois clips de fixação, que mantém a mesma em contato com o diodo emissor de IV, que por sua vez encontra-se embutido numa placa de alumínio giratória (fig. 1), que alinha a amostra com o sistema. Este diodo é pulsado por um gerador de onda quadrada, capaz de variar sua frequência de pulsação, largura e amplitude de pulso.

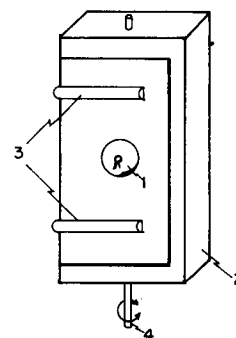


Fig. 1 Diodo emissor de IV e seu suporte.

- (1) Diodo emissor de infravermelho TIXLI6;
- (2) Suporte metálico para o diodo;
- (3) Clips para fixação da amostra emoldurada;
- (4) Haste para alinhamento da amostra.

Um diagrama de bloco simplificado do sistema é mostrado na Figura 2. O diodo e seu suporte encontram-se no inte-

rior de uma caixa preta vedada, que ao fechar, fixa a posição da amostra num determinado ângulo de alinhamento. Esta caixa possui duas aberturas laterais: uma delas permite que a amostra seja excitada por uma segunda radiação, proveniente de uma lâmpada de tungstênio ou xenônio, que é monocromada (ou filtrada na entrada da caixa) e tem a intensidade modulada por um "chopper" MK-2 de frequência controlada eletronicamente. Com auxílio de uma lente convexa, esta segunda fonte de excitação é focada sobre a amostra, cuja emissão é detectada por uma fotomultiplicadora IP28A da RCA, depois de ser colimada por uma lente convexa e passar por um monocromador de rede Mod. SPEX.

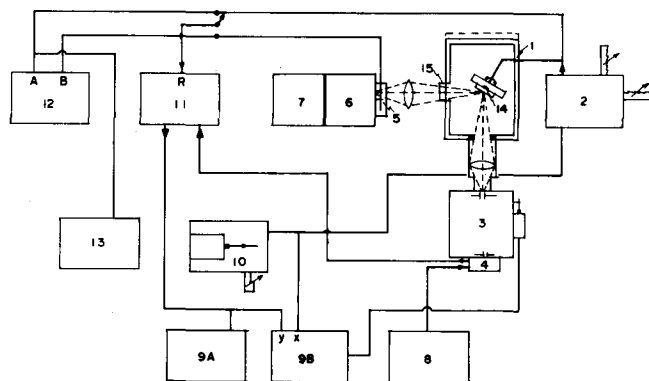


Fig. 2 Diagrama do sistema de detecção de "up-conversion".

1. caixa preta vedada;
2. gerador de onda quadrada;
3. monocromador spex com motor para girar a grade;
4. fotomultiplicadora;
5. "chopper";
6. monocromador de grade da fonte complementar;
7. fonte complementar, de tungstênio ou xenônio;
8. fonte de alimentação da válvula fotomultiplicadora;
- 9A registrador potenciométrico tipo X-t;
- 9B registrador tipo X-Y;
10. potenciômetro de ajuste da tensão do diodo com motor acoplado para avanço automático e potenciômetro para ajuste fino;
11. amplificador tipo "Lock-in" com pré amplificador acoplado;
12. osciloscópio;
13. multímetro digital;
14. diodo com suporte giratório;
15. filtro 1500 nm (passa faixa) opcional.

A fotomultiplicadora é alimentada por uma fonte Spex digital, estabilizada, onde podemos determinar com precisão sua tensão.

Como o ruído de origem térmica na fotomultiplicadora não interfere na detecção dos nossos sinais, relativamente intensos, não faz-se necessário o resfriamento desta.

O sinal detectado pela fotomultiplicadora é amplificado por um pré-amplificador diferencial PAR 117 e processado no "lock-in" PAR 124 que por sua vez usa como sinal de referência a onda gerada pelo oscilador do diodo ou a frequência do chopper da segunda fonte, dependendo do caso. Portanto, será medido apenas o sinal que estiver com a frequência da referência selecionada. Esta frequência deve ser ajustada no "lock-in", além da diferença de fase entre os

dois sinais (o medido e a referência), com o objetivo de maximizar o sinal. A constante de tempo e a sensibilidade do "lock-in" foram selecionadas, de acordo com o nível de ruído e amplitude do sinal, respectivamente.

Como o sinal de referência encontra-se entre 20 e 40 Hz, a iluminação externa (60 Hz) não deve interferir na medida, porém devemos evitar a saturação da fotomultiplicadora com sinal externo ("DC"). As frequências do "chopper" e do oscilador são controladas por um osciloscópio Tektronix - T932A e a tensão do diodo por um multímetro digital Tektronix 213D MM, para maior precisão.

O "lock-in amplifier" apresenta em seu mostrador analógico a intensidade de emissão da amostra, em mV, (selecionada na frequência de pulsação da referência), e envia este sinal para um registrador potenciométrico X-t que registra o espectro de emissão da vitrocerâmica, quando um motor AC auxiliar faz girar a grade do monocromador, varrendo todo o espectro.

Para registrar gráficos de intensidade de emissão versus intensidade de excitação com o diodo, usamos um registrador X-Y, que recebe o sinal da emissão em Y e a tensão no diodo em X. Esta tensão é variada com auxílio de um motor síncrono acoplado a um potenciômetro linear através de uma engrenagem. A tensão também pode ser variada manualmente, existindo para isto um potenciômetro linear de ajuste fino.

Podemos registrar também, ponto por ponto, gráficos de intensidade de emissão versus concentração do íon sensibilizador ou ativador, versus frequência de pulsação de excitação e versus dimensão das partículas pulverizadas da vitrocerâmica. A fotografia do sistema completo aparece na Figura 3.

4. AMOSTRAS UTILIZADAS E SINAIS DETECTADOS

Vitrocerâmicas compostas por PbF_2 e GeO_2 dopadas com Yb_2O_3 como sensibilizador e Tm_2O_3 ou Er_2O_3 como ativador foram utilizadas.

Utilizando o Er^{3+} como ativador detectamos emissão no verde em 550 nm quando excitado com o diodo de 970 nm, e emissão no vermelho (650 nm) quando excitado simultaneamente com fonte de tungstênio com filtro passa faixa em 1500 nm, e com o diodo de 970 nm (IV).

figs. 4 e 5 exemplos de gráficos traçados utilizando o Er^{3+} como ativador

Utilizando o Tm^{3+} como ativador, detectamos emissão no azul em 480 nm excitando a amostra com o diodo de 970 nm, além da detecção de outras emissões menos intensas para confirmação do mecanismo.

Estes resultados preliminares foram utilizados no estudo da dependência da intensidade emitida em função da concentração, log-emissão x log-excitação, emissão x excitação, log-concentração x log-emissão e espectros de emissão. Em particular, a partir destes dados foi possível evidenciar os mecanismos envolvidos de transferência de energia do tipo "up-conversion" no par $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, caracterizando a emissão em 480 nm (verde) do Er^{3+} como decorrente da trans-



Fig. 3 Fotografia da montagem do sistema.

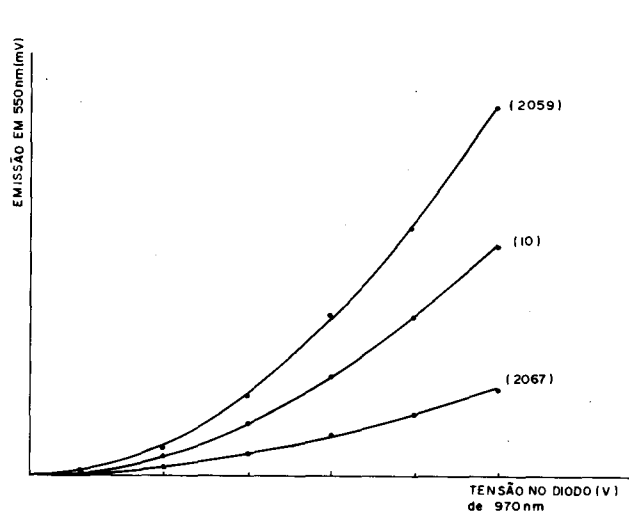


Fig. 4 Gráfico da variação da intensidade de emissão das vitrocerâmicas dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} (550 nm). Função da intensidade de excitação (970 nm). (Foto: 450 V; oscilador: 18,5 Hz, Dif. Fase: 280° , ganho: $Q=5$).

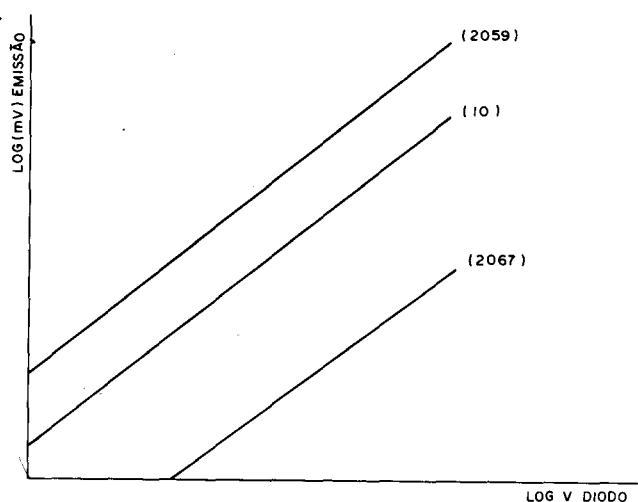


Fig. 5 Gráficos Log-log da Fig. 4.
Declividades: Amostra 2067 : 1,913
10 : 1,985
2059 : 1,998

ferência sucessiva de *dois fotons* de 970 nm (IV) do Yb^{3+} , e a emissão em 550 nm (vermelho) do Er^{3+} devido a absorção de um fóton de 1500 nm seguido da transferência de um fóton de 970 nm do Yb^{3+} .

Agradecimentos:

Este trabalho recebeu financiamento do CNPq e OEA. Os autores agradecem as valiosas sugestões dos Professores F. Auzel (CNET-França), Oscar Malta e Profa. Carmita Portela (Preparação/Amostras). Agradecem ainda a colaboração técnica de Fábio Maranhão (Eletrônica) e Cláudio Amorim (Fotos).

Referências:

- 1 F. Auzel, C. R. Acad. Sci. rd. 262, pp. 1016, 1966.
- 2 N. Bloembergen. Phys. Rev. Lett., vol. 2, pp. 84, 1959.
- 3 F. Auzel, Proc. IEEE, vol. 61, pp. 758, 1973.
- 4 F. Auzel, D. Pecile and D. Morin, J. Electrochem. Soc., vol. 122, pp. 101, 1975.
- 5 Y. Mita, Appl. Phys. Lett. 39(B), 587, 1981.
- 6 F. Auzel, W. Azevêdo and G. F. de Sá, apresentado na "Laser and Applications International Conference" Bucharest-Romania, 1982.