PARÂMETROS DE JUDD-OFELT E CAMPO CRISTALINO EM VIDROS DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS

Gabriel Clein Pedrone (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Robson Ferrari Muniz (Orientador). E-mail: ra143174@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Maringá, PR.

Física/Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Teoria de Judd-Ofelt, Espectroscopia, Deconvolução

RESUMO

Neste projeto foi realizado o estudo da espectroscopia de vidros dopados com íons terras raras, com foco na análise teórica quali-quantitativa das transições eletrônicas no domínio UV-VIs-NIR, englobando a emissão fotoluminescente e a determinação dos parâmetros físicos como tempos de vida radiativos, razões de ramificação e eficiências quânticas. A pesquisa teve como objetivo relacionar os dados de absorbância dos materiais dopados para o cálculo dos parâmetros quânticos, de modo a aperfeiçoar as técnicas de análise utilizadas e possibilitar melhor compreensão do processo de extração desses valores. A investigação dos fenômenos foi realizada através da teoria de campo cristalino (TCC) e o modelo teórico de Judd-Ofelt, com seus valores numéricos tabelados por Carnall (CARNALL). Foi possível através do estudo construir um programa no Wolfram Mathematica para o cálculo, possibilitando o desenvolvimento da análise ampla de gráficos de absorção que culminaram em uma metodologia eficiente para validação dos parâmetros de Judd-Ofelt, enfatizando a fragilidade de métodos adotados de forma recorrente para pesquisa na área e propondo novas ampliações.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras constituem um grupo formado principalmente pela série dos lantanídeos. Esses elementos se distinguem por suas características físicas decorrentes da configuração eletrônica parcialmente preenchida de sua camada 4f, atribuindo a eles propriedades ópticas e magnéticas amplamente utilizadas na tecnologia moderna.

No caso específico de materiais vítreos dopados com íons terra-rara, a modelagem teórica do comportamento físico se torna particularmente útil, pois permite extrair as informações do sistema analisado e quantificando os parâmetros característicos do material, possibilitando o desenvolvimento experimental (COSTA). O estudo sobre as relações que envolvem esses íons se deu através da teoria de Judd-Ofelt, um modelo teórico-empírico para o cálculo dos parâmetros físicos desses materiais.

A teoria de Judd-Ofelt estudada permite correlacionar os dados experimentais de absorção óptica com parâmetros espectroscópicos fundamentais do sistema ajustados por meio de três parâmetros fenomenológicos conhecidos como parâmetros de Judd-Ofelt (Ω□, Ω□ e Ω□) (OFELT). Uma vez determinados, estes parâmetros permitem encontrar grandezas relevantes para as transições e as eficiências quânticas de emissão, quantidades essenciais para avaliar o desempenho óptico do material e sua viabilidade em aplicações tecnológicas.

Buscou-se avaliar a informação física contida no espectro de absorção de íons terras raras e como extraí-la a fim de determinar as combinações de parâmetros que são observados, de forma eficaz e precisa.

MATERIAIS E MÉTODOS

O código desenvolvido no Mathematica tem como base os cálculos espectroscópicos dos terras raras tabelados por Carnall (CARNALL) a partir das equações da teoria de Judd-Ofelt. A partir disso as equações envolvidas para os cálculos espectroscópicos como as forças de oscilador foram escritas, junto das relações como RMS para análise da qualidade dos ajustes.

```
(* ================================================================*)
CONSTANTES (CGS)
h = 6.626*10^-27; (*Constante de Planck em erg.s*)
c = 2.9979*10^10; (*Velocidade da luz em cm/s*)
e = 4.8032*10^-10; (*Carga do elétron em esu ou statcoulomb*)
(* ================================================================*)

(* ================================================================*)
ENTRADAS EXPERIMENTAIS
(* ================================================================*)

Índice de refração do material
n = 1.47;

Densidade numérica de Sm3+(ions/cm^3)
NdDensidade = 2.45*10^20;

Momento angular total do estado fundamental e do estado excitado
J = 5/2; Momento angular total do estado fundamental (*6H5/2 ground*)
Jexc = 5/2; Momento angular total do estado excitado 4 G5/2

Áreas integradas das bandas de absorção
(*EM WAVENUMBER ATENÇÃO:integral de α(ν̃) em ν̃.Unidade:cm^-1·(cm^-1)=cm^-2*)

gammasCm2 = {936, 336, 61, 360, 580.6, 445.5, 395.4, 87.3, 146};
```

Figura 1 – Sessão do código de variáveis de entrada e constantes para os cálculos.

A partir da rotina feita no Mathematica, foi possível realizar ensaios com o objetivo de quantificar o impacto das decisões metodológicas durante o processo de deconvolução por funções gaussianas nos gráficos de absorções. Foi investigado de forma isolada e sistemática a influência de fatores de decisão como a variação paramétrica intrínseca da função gaussiana (FWHM, Área e centro), a delimitação da janela espectral selecionada para deconvolução e as decisões da linha de base (baseline), além da correlação mútua e dependência espacial no ajuste de múltiplos picos sobrepostos. Para isso foram utilizados dados de absorção de um vidro de NCS dopado com 0.25 de Samário.

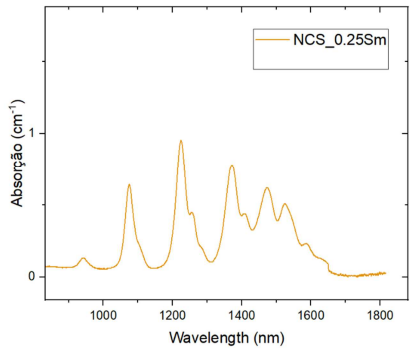


Figura 3 – Região do gráfico de Absorção de uma amostra NCS com 25% de Samário.

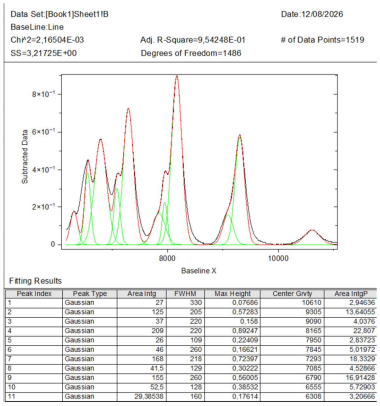
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O código desenvolvido no Mathematica para os cálculos da teoria de Judd-Ofelt e dos parâmetros espectroscópicos foi concluído e validado, apresentando funcionamento adequado para apoiar pesquisas e análises experimentais. Os testes permitiram identificar problemas na metodologia de fitting das deconvoluções, especialmente devido à correlação entre os parâmetros de Judd-Ofelt, que devem ser considerados como quantidades dependentes. Também foi constatado que a simples minimização de parâmetros estatísticos, como χ^2 e R^2, pode gerar ajustes com maior erro físico, tornando necessária a validação por meio dos parâmetros espectroscópicos e a definição de limites físicos.

Por fim, concluiu-se que a deconvolução por inspeção visual é cientificamente frágil, pois diferentes ajustes podem parecer visualmente semelhantes, mas apresentar distribuições de áreas internas distintas e, consequentemente, produzir diferentes parâmetros espectroscópicos.

CONCLUSÕES

A partir da análise e dos testes realizados foi possível obter uma metodologia mais eficiente para a extração das áreas a partir da deconvolução de gráficos de absorção para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt. Os parâmetros físicos se mostraram precisos com baixo erro, e o método se manteve consistente em suas diversas aplicações para as amostras de Samário.



Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Gaussian	27	330	0.07686	10610	2.94636
2	Gaussian	125	205	0.57283	9305	13.64655
3	Gaussian	37	220	0.158	9090	4.0376
4	Gaussian	209	220	0.89247	8165	22.807
5	Gaussian	26	109	0.22409	7950	2.83723
6	Gaussian	46	260	0.16621	7845	5.01972
7	Gaussian	168	218	0.72397	7293	18.3329
8	Gaussian	41.5	129	0.30222	7085	4.52996
9	Gaussian	155	260	0.56005	6790	16.91428
10	Gaussian	52.5	128	0.38532	6555	5.72903
11	Gaussian	29.38538	160	0.17614	6308	3.20666

Figura 4 – Deconvolução do gráfico de absorção da amostra NCS 0.25.

```
--- Resultados da Análise de Judd-Ofelt ---
Ω2 = 2.7633 (10^-20 cm^2)
Ω4 = 2.7175 (10^-20 cm^2)
Ω6 = 1.3819 (10^-20 cm^2)
Δ_rms = 0.0250

--- Análise da Qualidade do Ajuste ---
ν̃ (cm^-1)    S_exp    S_calc    Erro (%)
  24 876      0.447    0.458       2.3
  10 610      0.079    0.073       7.4
   9305       0.556    0.528       5.1
   8165       0.965    0.988       2.4
   7293       0.872    0.864       1.0
   6555       0.523    0.536       2.4
   6850       0.785    0.770       1.9
```

Figura 5 – Dados do cálculo dos parâmetros espectroscópicos a partir das deconvoluções.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Fundação Araucária (CNPq/FA) pelo financiamento do projeto, a Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo apoio à pesquisa e ao desenvolvimento da ciência.

REFERÊNCIAS

COSTA, Leandro de Santana. Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Érbio. 2014.

CARNALL, W. T. et al. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF3. Argonne National Lab., IL (USA), 1978.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare□earth ions. **The journal of chemical physics**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.