

PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM SÓLIDOS

JOSÉ LEONIL DUARTE¹
JARBAS CAIADO DE CASTRO NETO²

DUARTE, J.L.; CASTRO NETO, J.C. de. Processos de transferência de energia em sólidos. **Semina: Ci. Exatas/Tecnol.**, Londrina, v. 14/16, n. 4, p. 377-382, dez. 1993/dez. 1994.

RESUMO: *As interações entre íons em um sólido dão origem a processos de transição eletrônica que não poderiam ser explicados considerando-se cada íon como estando isolado dos demais. Neste trabalho são discutidos mecanismos desse tipo, que influem no espectro de emissão do material, como os processos de transferência de energia, absorção cooperativa e emissão cooperativa.*

PALAVRAS-CHAVE: *Transferência de energia, migração de energia, relaxação cruzada, conversão ascendente, APTE, excitação cooperativa, absorção cooperativa, luminescência cooperativa, luminescência Raman, transferência de energia induzida por luz.*

1 - INTRODUÇÃO

A emissão de radiação eletromagnética (luz visível, infravermelho, etc.), por um material, geralmente se dá através de um dos seguintes processos: emissão térmica ou luminescência.

A emissão térmica, que é o processo de emissão de radiação devido à temperatura do material, pode ocorrer em qualquer material. Como exemplo dessa emissão podemos citar a luz emitida por uma lâmpada de filamento ou por um pedaço de carvão em brasa. No caso da emissão térmica o comprimento de onda de luz emitida está diretamente relacionado com a temperatura do material.

Ao contrário da emissão térmica, a emissão de luz através da luminescência pode ocorrer a baixas temperaturas, como nos casos das lâmpadas de mercúrio e de sódio e da tela de televisão.

A luminescência ocorre quando os átomos do material absorvem energia (proveniente, por exemplo, de um feixe luminoso ou da colisão de elétrons com os átomos), sendo levados, assim, a um estado de energia mais alta (chamado de estado excitado) e ao retornarem ao estado de menor energia (chamado de fundamental) emitem o excesso de energia na forma de radiação eletromagnética. Na Figura 1 abaixo ilustramos esse processo através de diagramas de níveis de energia.

1 - Departamento de Física/CCE - Universidade Estadual de Londrina, Caixa Postal 6001, Londrina, Paraná, Brasil, CEP 86051-970.

2 - Departamento de Física e Ciências dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos - USP - São Carlos - SP.

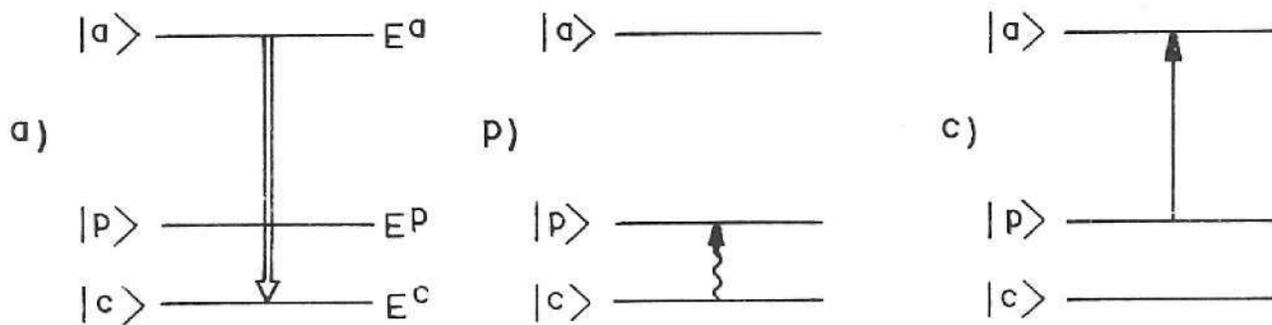


FIGURA 1 - Esquemas das etapas do processo mais comum de luminescência. Em a) o átomo absorve um fóton de energia indo do estado fundamental $|a\rangle$ para o estado excitado $|c\rangle$. Em b) o átomo decai não radiativamente (sem emitir radiação) do estado $|c\rangle$ para o estado $|b\rangle$. Finalmente em c) o átomo decai do estado $|b\rangle$ para o estado $|a\rangle$ emitido um fóton de energia $E_b - E_a = h\gamma$, onde γ é a frequência da radiação emitida

Ao contrário da emissão térmica, o espectro de luminescência é uma característica particular do material.

Além do fato da luminescência de muitos materiais ter uma enorme aplicação prática, o estudo desse fenômeno foi de fundamental importância no desenvolvimento da Teoria Quântica. Com o advento do laser no início da década de 60, o estudo dos materiais que luminescem teve um avanço muito grande, sendo, a partir de então, descobertos e estudados mecanismos que influem na emissão da radiação, tais como os processos de transferência de energia não radiativa, a absorção cooperativa e a emissão cooperativa (CONE & MELTZER, 1987; RISEBERG & WEBER, 1976; WRIGHT, 1976; YEN & SELZER, 1981). O objetivo deste trabalho é discutir processos deste tipo, que ocorrem em sólidos e que são devidos às interações entre os átomos do sólido.

Um sistema geralmente utilizado para o estudo de transferência de energia não radiativa em sólidos é um cristal ou vidro com dois componentes ópticamente ativos, geralmente tons de terras raras ou de metais de transição, sendo um chamado de doador (também chamado de sensibilizador) e o outro de aceitador (ou ativador). O doador, quando excitado, transfere sua energia para o aceitador, devido ao potencial de interação entre ambos. Esse potencial de interação pode ser inferido de medidas do tempo de decaimento da luminescência do doador na presença do aceitador e na sua ausência. (YEN & SELZER, 1981; VIAL & BUISSON, 1982).

Os processos de transferência de energia têm sido objeto de intensa investigação recentemente, o que tem possibilitado o desenvolvimento de materiais mais eficientes para laser (PROKHOROV, 1986), o aumento da insensibilidade de detectores de infravermelho (AUZEL, 1991; AUZEL et al., 1985), a construção de diodos emissores de luz (LED's) sintonizáveis em cor na região do visível (DE SÁ & SANTA CRUZ, 1987).

2 - PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM SÓLIDOS

Os principais processos de transferência de energia

não radiativa e outros processos cooperativos entre íons observados em sólidos são representados nas figuras 2 a 10 e serão discutidos a seguir. Nessas figuras o círculo vazio indica o nível de energia que o átomo ocupa antes de ocorrer o processo e o círculo preenchido indica o nível de energia ocupado pelo átomo depois do processo ter ocorrido.

As três primeiras figuras representam os mecanismos de transferência de energia mais comumente observados e já conhecidos há algum tempo, nos quais há conversão descendente de energia, isto é, a radiação emitida pelo aceitador tem energia menor do que a energia do doador. No processo de **relaxação cruzada** (também chamado de "self-quenching"), representado na figura 2, o íon doador quando excitado transfere parte de sua energia para o íon aceitador que, estando inicialmente no estado fundamental, faz a transição para um estado intermediário.

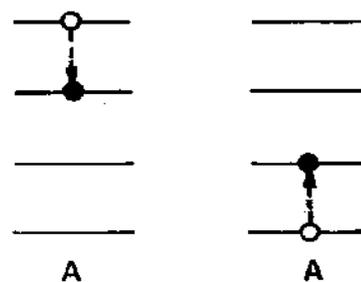


FIGURA 2 - Representação do processo de transferência de energia denominado relaxação cruzada

O diagrama da figura 3 representa tanto o processo de **sensibilização da fluorescência** quanto o de "quenching" da luminescência, sendo que o primeiro se dá quando a absorção pelo doador resulta na emissão de radiação pelo aceitador e o segundo ocorre quando o íon aceitador decai não radiativamente, fazendo assim com que haja diminuição da fluorescência.

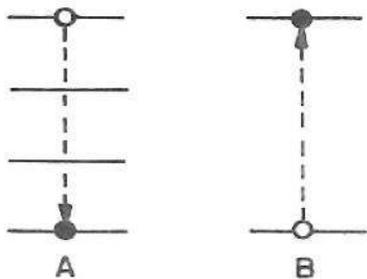


FIGURA 3 - Representação do processo de sensibilização da fluorescência ou do processo de "quenching" da luminescência (ver texto acima)

Quando a concentração de íons dopantes é grande em um material, a energia de um íon excitado pode ser transferida não radiativamente para outro íon idêntico e assim sucessivamente, o que faz com que a energia possa migrar dentro do material até atingir um centro de decaimento (impurezas, defeitos, etc). Esse processo, chamado de **migração de energia**, está representado no diagrama da figura 4.

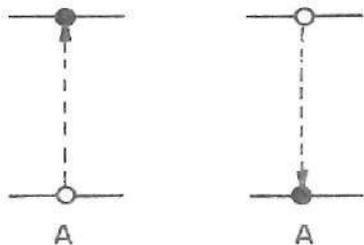


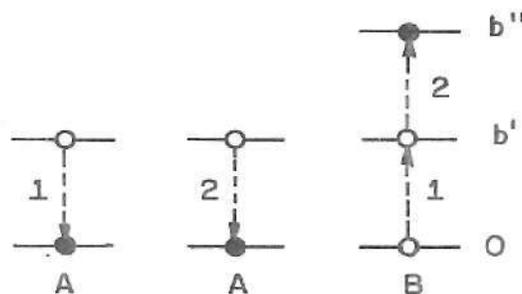
FIGURA 4 - Migração de energia

Os processos de relaxação cruzada e de migração de energia são os principais responsáveis pela diminuição da eficiência quântica da luminescência (razão entre o número de fótons emitidos e o número de íons excitados) quando se aumenta a concentração de íons eticamente ativos, fenômeno esse chamado de "**quenching**" por **concentração**.

Mais recentemente foram observados processos de transferência de energia em que ocorre conversão ascendente de energia (up-conversion), o que permite a excitação de íons para níveis de energia superiores à energia dos fótons de excitação e, conseqüentemente, emissão de radiação visível ou ultravioleta a partir da incidência de radiação infra-vermelha ou visível, respectivamente.

AUZEL (1966) e OVSYAKIN & FEOFILOV (1966) observaram, independentemente, o processo de transferência de energia sucessiva de doadores excitados para um íon aceitador, processo esse que Auzel denominou de "**Adição de fótons por transferência de energia**" (APTE). Nesse processo, que está representado na figura 5, tem-se inicialmente dois íons do tipo A no estado excitado e o íon B no estado fundamental; com a

transferência da energia de um dos íons A para o íon B este último faz a transição para o nível b' e com a transferência de energia do segundo íon A o estado final do sistema consiste do íon B no estado b'' e os íons A no estado fundamental. Esse processo mostrou-se bastante eficiente na obtenção da segunda transição,



FIGURAS - Adição de fótons por transferência de energia (APTE)

Outro processo semelhante ao de APTE foi observado por ESTEROWITZ et al. (1967), no qual só um íon do tipo A participa sendo o nível b' do íon B populado diretamente por absorção de radiação e a transição de b' para b'' feita através da transferência de energia do íon A para o íon B.

Na figura 6 está representado o processo de **excitação cooperativa** (ou **sensibilização cooperativa da luminescência**) em que dois íons transferem simultaneamente as suas energias para o íon aceitador fazendo com que este último faça a transição do estado fundamental para um estado em que a energia é o dobro da energia de cada um dos íons A excitados. Esse processo foi observado pela primeira vez por LIVANOVA et al. (1969) em cristais de CaF_2 e SrF_2 dopados com Yb^{+3} (que atua como doador) e Tb^{+3} (aceitador).

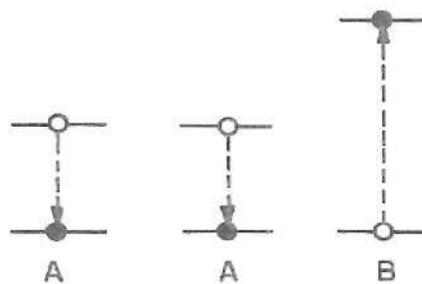


FIGURA 6 - Excitação cooperativa ou sensibilização cooperativa da luminescência

Os processos de absorção cooperativa e de luminescência cooperativa, esquematizados nas figuras 7 e 8, respectivamente, embora não sejam processos de transferência de energia no sentido em que estamos utilizando aqui, são processos cooperativos que, como os demais aqui citados, só ocorrem devido à interação entre os íons. A **absorção cooperativa** foi observada pela primeira vez por VARSANYI & DIEKE (1961) em um cristal de

PrCl₃. O processo de **luminescência cooperativa** foi observado por NAKAZAWA & SHIONOYA (1970) em um cristal de YbPO₄.

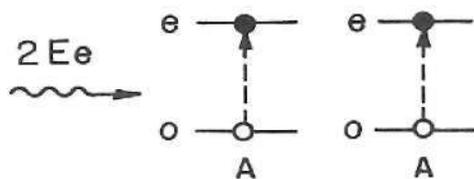


FIGURA 7 - Absorção cooperativa

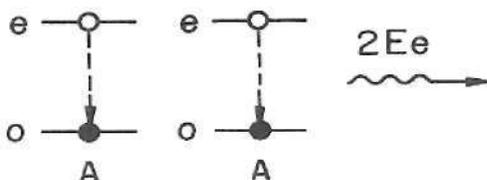


FIGURA 8 - Luminescência cooperativa

No processo de **luminescência Raman**, representado na figura 9, o íon A excitado transfere parte de sua energia para o íon B que faz a transição do estado fundamental para o estado b sendo a diferença de energia $E_a - E_b$, compensada pela emissão de um fóton com essa energia. Esse processo foi observado pela primeira vez, independentemente, por VAN DER ZIEL & VAN UYTERT (1968) e por FEOFILOV & TROFIMOV (1969).

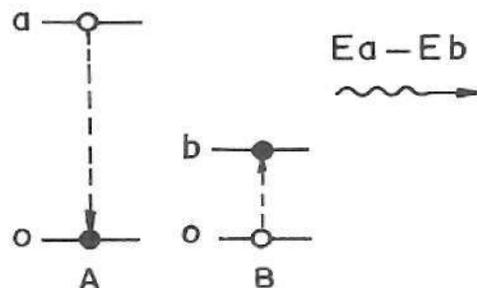


FIGURA 9 - Luminescência Raman

Recentemente foi observado por DUARTE & CASTRO (1992) o processo denominado "Transferência de Energia Induzida por Luz" ou "PAORET" (Photon-assisted off-resonance energy transfer), que é particularmente interessante pelo fato de que os estados excitados dos dois íons envolvidos (Cr^{+3} e Gd^{+3}) têm energias muito diferentes entre si, sendo a energia do estado excitado do íon doador (Cr^{+3}) muito menor do que a energia do íon aceitador (Gd^{+3}). Nesse processo, que está esquematizado na figura 10, um íon doador excitado pode transferir sua energia para um íon aceitador, com a absorção simultânea de um fóton cuja energia é igual à diferença de energia entre os estados excitados dos íons aceitador e doador.

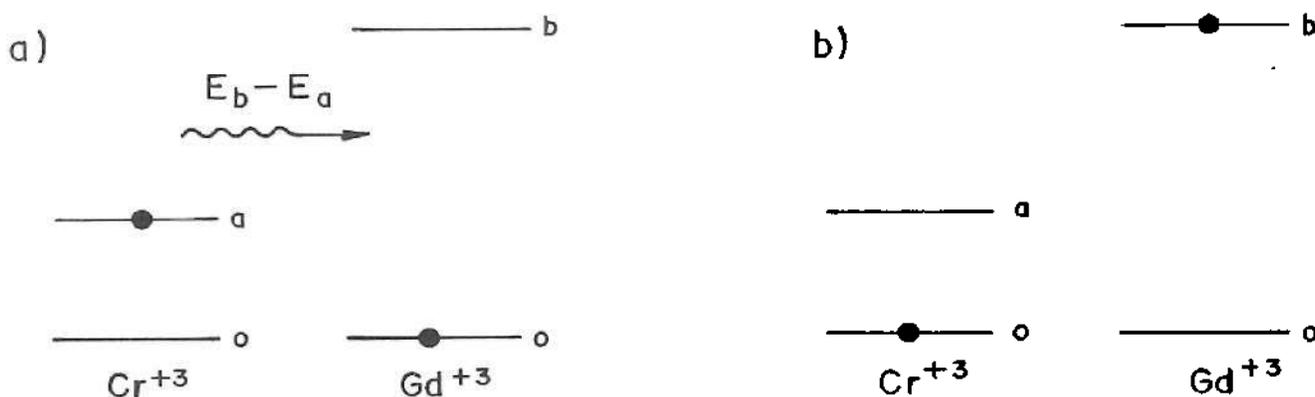


FIGURA 10 - Representação esquemática do processo de transferência de energia induzida por luz, do íon Cr^{+3} para o íon Gd^{+3} . a) O sistema está "preparado", com o íon Cr^{+3} no estado excitado e o íon Gd^{+3} no estado fundamental, b) Situação do sistema após a transferência de energia e a absorção simultânea de um fóton de energia $E_b - E_a$, com o íon Cr^{+3} no estado fundamental e o íon Gd^{+3} no estado excitado

Os processos de transferência de energia podem ocorrer também de maneira não ressonante, envolvendo a absorção ou emissão de fonons.

Os processos discutidos anteriormente permitem entender uma série de outros processos que podem ser interpretados como combinações dos primeiros, como é o caso da conversão ascendente envolvendo três íons excitados, observado por LEE et al. (1984) e por LEZAMA et al. (1985).

3 - CONCLUSÃO

Do ponto de vista científico, o estudo dos processos de transferência de energia em sólidos, discutidos neste trabalho, permite obter informações sobre a interação entre íons em sólidos, bem como entender os mecanismos que influem no espectro de luminescência de um dado material, permitindo explicar, por exemplo, como a concentração de determinadas impurezas afetam o espectro de emissão dos materiais, enfraquecendo-os ou reforçando-os em certas regiões espectrais. Esses processos também permitem explicar o aparecimento de

emissão, pelo material, em frequência superiores às absolutas por ele.

Do ponto de vista da aplicação tecnológica, a compreensão desses processos tem permitido a obtenção de materiais mais eficientes para lasers de estado sólido, pois, se para alguns sistemas laser a transferência de energia é um fator limitante da eficiência, para outros ela desempenha um papel fundamental na emissão (LUPEI, 1991; PROKHOROV, 1986).

A utilização de materiais que absorvem radiação infravermelha e emitem radiação visível, através de processos de conversão ascendente, têm possibilitado o aumento da sensibilidade de contadores quânticos de infravermelho (IRQC) (AUZEL, 1991; AUZEL et al., 1985) e também a construção de diodos emissores de luz sintonizáveis em cor, na região do visível, a partir de lasers de semiconductor que emitem no infravermelho (DE SÁ & SANTA CRUZ, 1987).

Também a aplicação desses processos no desenvolvimento de células solares mais eficientes tem sido investigada (PARENT et al., 1986; DE SÁ & SANTA CRUZ, 1987).

DUARTE, J.L.; CASTRO NETO, J.C. de. Energy transfer processes in solids. Semina: Ci. Exatas/Tecnol., Londrina, v. 14/15, n. 4, p. 377-382, Dec. 1993/Dec. 1994.

ABSTRACT: Interactions among ions in solids originate electronic transition processes that couldn't be explained considering each ion as being isolated from the others. Phenomena of this kind, that affect the emission spectrum of the material, such as energy transfer processes, cooperative absorption and cooperative luminescence, are discussed in this work.

KEY-WORDS: Energy transfer, energy migration, cross relaxation, up-conversion, APTE, cooperative excitation, cooperative absorption, cooperative luminescence, Raman luminescence, photon-assisted off-resonance energy transfer.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUZEL, F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares, dans un tungstate mixte et dans un verre. *C.R. Acad. Sc., Paris*, v. 262, p. 1016, 1966a.

AUZEL, F. Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb^{+3} à Tm^{+3} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate. *C.R. Acad. Sc., Paris*, v. 263, p. 819, 1966b.

AUZEL, F.; SANTA CRUZ, P.A.; DE SÁ, G.F. Up-conversion by APTE effect in vitroceramics as a high detectivity diode pumped IRQC at 1,5 μm . *Rev. Phys. Appl.*, v. 20, p. 273, 1985.

AUZEL, F. Up-conversion processes in coupled ion systems. *J. Lumin.*, v. 45, p. 341, 1991.

CONE, R.L.; MELTZER, R.S. Ion-ion interactions and excitation effects in rare earth ions. In: AGRANOVICH, V.M.; MARADUDIN, A.A. *Modern problems in condensed matter sciences. Spectroscopy of solids containing rare earth ions*. Amsterdam: North-Holland, 1987, p. 481-555, v. 21.

DE SÁ, G.F.; SANTA CRUZ, P.A. Colorindo o invisível. *Ciência Hoje*, v. 7, n. 38, p. 35, 1987.

DUARTE, J.L.; CASTRO, J.C. Photon-assisted off-resonance energy transfer between Cr^{+3} and Gd^{+3} in GdAlO_3 . *Phys. Rev. B*, v. 46, n. 10, p. 6578, 1992.

ESTEROWITZ, L.; NOONAN, J.; BAHLER, J. Enhancement in a $\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ quantum counter by energy transfer. *Appl. Phys. Lett.*, v. 10, n. 4, p. 126, 1967.

FEOFILOV, P.P.; TROFIMOV, A.K. Raman luminescence. *Opt. Spectrosc.*, v. 27, p. 291, 1969.

LEE, L.S.; RAND, S.C.; SCHALOW, A.L. Cooperative energy transfer among Pr^{+3} ions in LaF_3 . *Phys. Rev. B*, v. 29, n. 12, p. 6901, 1984.

LEZAMA, A.; ORÍ, M.; LEITE, J.R.R.; ARAÚJO, C.B. Triad spectroscopy via ultraviolet up-conversion in $\text{Pr}^{+3}:\text{LaF}_3$. *Phys. Rev. B*, v. 32, n. 11, p. 7139, 1985.

LIVANOVA, L.D.; SAIKULOV, I.G.; STOLOV, A.L. Summation processes for quanta in CaF_2 and SrF_2 single crystals activated with Tb^{3+} and Yb^{3+} ions. *Sov. Phys. Solid State*, v. 11, n. 4, p. 750, 1969.

- LUPEI, V.** Laser processes and energy transfers. *J. Lumin.*, v. 48 & 49, p. 157, 1991.
- NAKAZAWA, E. & SHIONOYA, S.** Cooperative luminescence in YbPO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, v. 25, n. 25, p. 1710, 1970.
- OVSYAKIN, V.V. & FEOFILOV, P.P.** Cooperative Sensitization luminescence in crystals activated with rare earth ions. *Sov. Phys. JETP Lett.*, v. 4, n. 11, p. 317, 1966.
- PARENT, C.; LURIN, C.; LE FLEM, G.; HAGENMULLER, P.** $\text{Nd}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in glasses with composition close to $\text{LiLnP}_4\text{PO}_{12}$ metaphosphate (Ln=La, Nd, Yb). *J. Lumin.*, v. 36, p. 49, 1986.
- PROKHOROV, A.M.** A new generation of solid-state lasers. *Sov. Phys. USP*, v. 29, n. 1, p. 3, 1986.
- RISEBERG, L.A.; WEBER, M.J.** In: *Progress in Optics*. New York: North-Holland, 1976, v. 14.
- VAN DER ZIEL, J.P.; VAN UITERT, L.G.** Europium-terminated chromium fluorescence in $\text{EuAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$. *Phys. Rev. Lett.* v. 21, n. 18, p. 1334, 1968.
- VARSANYI, F.; DIEKE, G.H.** Ion-pair resonance mechanism of energy transfer in rare earth crystal fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* v. 7, n. 12, p. 442, 1961.
- VIAL, J.C.; BUISSON, R.** Evidence for energy transfer induced by superexchange in $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$. *J. Physique - Lett.*, v. 43, p. L-745, 1982.
- WRIGHT, J.C.** Up-conversion and excited state energy transfer in rare-earth doped material. In: FONG, F.K. *Topics in applied physics. Radiationless processes in molecules and condensed phases*. Berlin: Springer-Verlag, 1976, p. 239-295, v. 15.
- YEN, W.M.P.; SELZER, P.M.** *Laser spectroscopy of solids*. Berlin: Springer-Verlag, 1981.

Recebido para publicação em 30/06/94