

## INVESTIGAÇÃO DE Er<sup>3+</sup> NOS DOIS SÍTIOS CRISTALOGRAFICOS DE Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ATRAVÉS DA FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

Andrea S. S. de Camargo, Jandira Ap. Simoneti, Marian R. Davolos,

Instituto de Química de Araraquara - UNESP - Depto. de Química Geral e Inorgânica - Av. Prof. Francisco Degni, s/n - 14801-900 Araraquara - SP

Maria José V. Bell, Luiz Antonio de O. Nunes

Instituto de Física de São Carlos - USP - Depto. de Física e Informática - Av. Trabalhador São-carlense, 400 - 13566-590 São Carlos - SP

Recebido em 22/9/99; aceito em 13/6/00

**INVESTIGATION OF Er<sup>3+</sup> IN THE TWO CRYSTALLOGRAPHIC SITES OF Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> BY TIME RESOLVED PHOTOLUMINESCENCE.** Gadolinium oxyortho-silicate, Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, presents a monoclinic structure with two crystallographic sites in which Gd<sup>3+</sup> ions are equally distributed with coordination numbers CN, 7 and 9, respectively. By doping this host with Er<sup>3+</sup> it is possible to distinguish and attribute the two sites by means of lifetime determination of the <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> state, (in this case, Er<sup>3+</sup> substitutes Gd<sup>3+</sup> ions). Samples doped with 0.1 and 5.0% molar Er<sup>3+</sup> were prepared by solid state reaction and characterized by X-ray Diffractometry, Vibrational and Electronic Absorption Spectroscopies, and Time Resolved Photoluminescence. Based on the experimental results, it is possible to verify that, for the 5,0% doped sample, the lifetime value of the <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> state of the erbium ion inserted in site 1, (CN = 9), is 2.7 ± 0.1 μs, and for the one inserted in site 2, (CN = 7), it is 1.5 ± 0.1 μs.

**Keywords:** gadolinium oxyorthosilicate; erbium; time resolved photoluminescence.

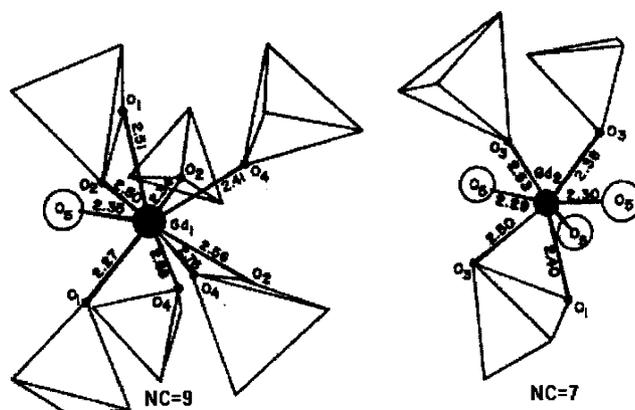
### INTRODUÇÃO

Os silicatos de terras raras, (considerando-se terras raras, TR<sup>3+</sup>, lantanídeos Ln<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> e Sc<sup>3+</sup>), constituem um importante grupo de compostos inorgânicos que, quando dopados com íons ativadores da luminescência, como certos lantanídeos, podem ser aplicados como meios ativos de lasers, em lâmpadas fluorescentes, em telas intensificadoras de raios X, como dispositivos cintiladores, e outros. Dentre estes silicatos destacam-se os ortos-silicatos, de composição TR<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, que são constituídos por dois diferentes tipos de ânions, os íons orto-silicato, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, e os íons oxi, O<sup>2-</sup>, ligados aos íons terras raras que ocupam sítios cristalográficos de baixa simetria.

Atualmente, diversos sistemas dopados com íons Er<sup>3+</sup> têm sido investigados, devido à aplicação das propriedades ópticas deste íon em telecomunicações, amplificadores ópticos em 1,5 μm, lasers no infravermelho e dispositivos ópticos que operam através do processo de Conversão Ascendente de Energia (*Upconversion*)<sup>1,2,3</sup>. No que diz respeito a sistemas lasers, a utilização de matrizes onde o íon dopante, neste caso o Er<sup>3+</sup>, possa substituir cátions em sítios de baixa simetria é interessante pela possibilidade de haver aumento das forças de oscilador das transições e portanto obter-se maiores probabilidades de transição<sup>4</sup>. Neste sentido, tem-se estudado as propriedades espectroscópicas de Er<sup>3+</sup> nos dois sítios cristalográficos do Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> monoclinico, grupo espacial B2/b<sup>2</sup>. O Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, também se caracteriza como uma matriz hospedeira adequada para estudar o íon Er<sup>3+</sup>, pois é transparente em toda a região do visível e do infravermelho, onde se encontram os níveis de energia de maior interesse neste íon.

O ortos-silicato de gadolínio, apresenta propriedades estruturais e espectroscópicas bem conhecidas. Segundo Felsche<sup>5</sup>, este silicato é caracterizado por uma estrutura também monoclinica, grupo espacial P2<sub>1</sub>/c, com os íons Gd<sup>3+</sup> igualmente distribuídos em dois diferentes sítios cristalográficos, de baixa simetria, com números de coordenação N.C., 9 e 7, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 1. No sítio com N.C. = 9 e simetria aproxima-

mada C<sub>3v</sub>, o íon Gd<sup>3+</sup>, (Gd<sub>1</sub> na Fig. 1), encontra-se ligado a 1 íon de oxigênio isolado e a 6 íons tetraédricos SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, através de 2 átomos de oxigênio em 2 deles e através de 1 átomo de oxigênio em 4 deles. A distância média de ligação Gd-O é 2,49 Å. O sítio com N.C. = 7 e simetria aproximada C<sub>3v</sub>, contém os íons Gd<sup>3+</sup>, (Gd<sub>2</sub> na Fig. 1), ligados a 3 íons de oxigênio isolados e a 3 íons tetraédricos SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> através de 2 átomos de oxigênio em 1 deles e através de 1 átomo de oxigênio em 2 deles. A distância média Gd-O é 2,39 Å, sendo menores as distâncias Gd-O onde o íon oxigênio é isolado.



**Figura 1.** Sítios de simetria e distâncias interatômicas médias do Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> monoclinico pertencente ao grupo espacial P2<sub>1</sub>/c. Em ambos os sítios, o íon Gd<sup>3+</sup> é representado pelo círculo preenchido no centro das estruturas, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e O<sub>4</sub> se referem aos íons O<sup>2-</sup> pertencentes aos grupos silicatos, representados pelos tetraédros, e O<sub>5</sub> aos íons O<sup>2-</sup> não pertencentes aos silicatos<sup>5</sup>.

A obtenção e a caracterização espectroscópica do Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> nominalmente puro ou dopado com Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> ou Ce<sup>3+</sup>, obtidos

através de reações de estado sólido, foram estudadas\*. Utilizando as propriedades ópticas do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , foi possível distinguir e atribuir os dois sítios. Para o caso da dopagem com  $\text{Er}^{3+}$ , este íon também deve substituir o íon  $\text{Gd}^{3+}$  nos dois sítios cristalográficos, uma vez que seus raios iônicos são próximos para estes números de coordenação.

Neste trabalho apresenta-se a caracterização estrutural e espectroscópica do  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$  por meio das técnicas de difratometria de raios X, espectroscopias vibracional de absorção e eletrônica de absorção, e de emissão resolvida no tempo. A atribuição dos sítios foi realizada na região espectral na qual ocorrem transições entre os estados  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . Optou-se por estudar transições envolvendo o estado  $^4\text{S}_{3/2}$  em função do menor número de subníveis originados a partir do mesmo e conseqüentemente maior simplicidade espectral.

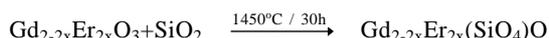
## PARTE EXPERIMENTAL

### Obtenção das amostras

Oxiorto-silicatos de terras raras podem ser preparados a partir de diferentes métodos<sup>6,7,8,9</sup>, mas geralmente a obtenção é feita a partir de reações de estado sólido. De acordo com o diagrama de fases apresentado por Levin<sup>10</sup>, há formação da fase monoclinica,  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ , de composição  $1\text{TR}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2$ , acima de 1400-C e esta funde congruentemente a 1900-C.

As amostras de  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  utilizadas neste trabalho foram obtidas através da síntese de estado sólido a partir dos precursores óxido de gadolínio nominalmente puro ou dopado com 0,1 e 5,0% em mol de  $\text{Er}^{3+}$  e óxido de silício não cristalino. Para se fazer a dopagem, pesou-se estequiometricamente os óxidos de gadolínio,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 99,99% da Aldrich, e de érbio,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 99,99% da Alpha, previamente calcinados, de forma a obter a concentração de dopante desejada, e fez-se a dissolução dos mesmos em cápsulas de porcelana por adição de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e aquecimento. A partir da solução de cloretos obtida, precipitou-se o oxalato dopado,  $\text{Gd}_{2-2x}\text{Er}_{2x}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , com  $x$  igual a porcentagem em mols de íons  $\text{Er}^{3+}$ . O precipitado em solução foi mantido em repouso por 12 h a frio e após filtração e secagem, o mesmo foi decomposto ao óxido dopado,  $\text{Gd}_{2-2x}\text{Er}_{2x}\text{O}_3$ , a 900-C por 4 horas em cadinho de alumina.

Finalmente, o óxido dopado e a sílica não cristalina foram pesados e cominuidos em almofariz de ágata e a mistura foi então aquecida em barquinha de platina a 1450-C, em duas etapas de 15 horas de acordo com a equação abaixo\*\*.



### Caracterização

A caracterização estrutural das amostras foi realizada através da difratometria de raios X e da espectroscopia vibracional de absorção.

Para obter os difratogramas de raios X empregou-se um Difratômetro Horizontal SIEMENS D-5000. As amostras foram compactadas em porta amostras de vidro e os difratogramas foram obtidos, no intervalo de 4 a 70 $\cdot$  utilizando-se a radiação  $\text{K}\alpha$  do cobre, ( $\lambda=1,5406$  nm), no passo de 0,02 $\cdot$  e tempo de aquisição de 5,5 grau/s.

Tanto os espectros vibracionais como os eletrônicos, de absorção, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Nicolet-Magna IR-850. Este equipamento permite que se façam

medidas na região de 400 a 25000  $\text{cm}^{-1}$ . Para obter os espectros vibracionais, as amostras foram diluídas em KBr, homogeneizadas e prensadas sob aproximadamente 2 MPa. As pastilhas foram colocadas em suporte devidamente adaptado ao espectrofotômetro e os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , em temperatura ambiente.

Os espectros eletrônicos de absorção foram obtidos em temperatura ambiente e em 5 K, na região de 22000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr como descrito anteriormente e para o caso das medidas em 5 K, as pastilhas foram mantidas sob vácuo em um criostato de fluxo contínuo de hélio adaptado ao espectrofotômetro.

Espectros de emissão resolvidos no tempo foram obtidos em 5 K utilizando-se a montagem ilustrada na Figura 2(a). Neste caso, as amostras foram adaptadas ao criostato na forma de compactos sinterizados. A montagem experimental consiste de um laser de corante modelo DLM-120, que opera no modo pulsado na faixa de 485 a 550 nm, (18200 – 20600  $\text{cm}^{-1}$ ), excitado por um laser pulsado de  $\text{N}_2$ , (337 nm), com pulsos de 5 ns e frequência de 5 Hz, modelo VSL-337ND da Laser Science Inc. O corante utilizado foi o Coumarin 540 da Exciton. A emissão da amostra foi coletada por um monocromador triplo, SPEX modelo 1877 de 0,6 m, equipado com um detector multicanal OMA (*Optical Multichannel Analyzer - Diode Array*) de 1024 canais da EG&G Parc, modelo 1460. Este tipo de detector permite a aquisição simultânea de uma dada faixa espectral, cujo valor depende das dimensões do OMA, da grade de difração e da geometria do monocromador. O OMA dispõe de um sistema de detecção ativado por um disparador externo, que possibilita a aquisição da emissão da amostra com atrasos pré-determinados em relação ao disparador. Esta aquisição pode ser efetuada em intervalos temporais, chamados de "janelas", contidos na faixa de 2 ns até 10 ms. Neste experimento, (Figura 2(b)), o sinal do disparador foi gerado pelo detector de silício, D, que recebe diretamente o sinal do laser. Os espectros foram obtidos com atrasos temporais na faixa de 0 a 9  $\mu\text{s}$ , janelas de 0,25 e 0,5  $\mu\text{s}$ , e encontram-se na região espectral do nível  $^4\text{S}_{3/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , (17500 - 18500  $\text{cm}^{-1}$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difratometria de raios X

Os principais valores das distâncias interplanares,  $d_{hkl}$ , e intensidades relativas,  $I/I_0$  obtidos a partir do difratograma de raios X do  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$ (5,0%), bem como os valores apresentados na literatura para o  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  monoclinico<sup>11</sup>, estão resumidos na Tabela 1. Comparando-se estes valores conclui-se que houve formação predominante da fase monoclinica.

### Espectroscopia vibracional de absorção

Na Figura 3 apresenta-se o espectro de transmitância no IV do  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$ (5,0%) obtido em temperatura ambiente, no qual destacam-se 6 bandas na região de 400 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas de acordo com Lazarev<sup>12</sup>. A banda triplamente degenerada na região de 800 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento assimétrico ( $\nu_{as}$ ) de  $\text{SiO}_4$ , características do grupo silicato. Além disso, as bandas na região de 420 a 570  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de deformação ( $\delta$ ) de  $\text{SiO}_4$  ou a estiramento ( $\nu$ ) de  $\text{LnO}$ .

### Espectroscopia eletrônica de absorção

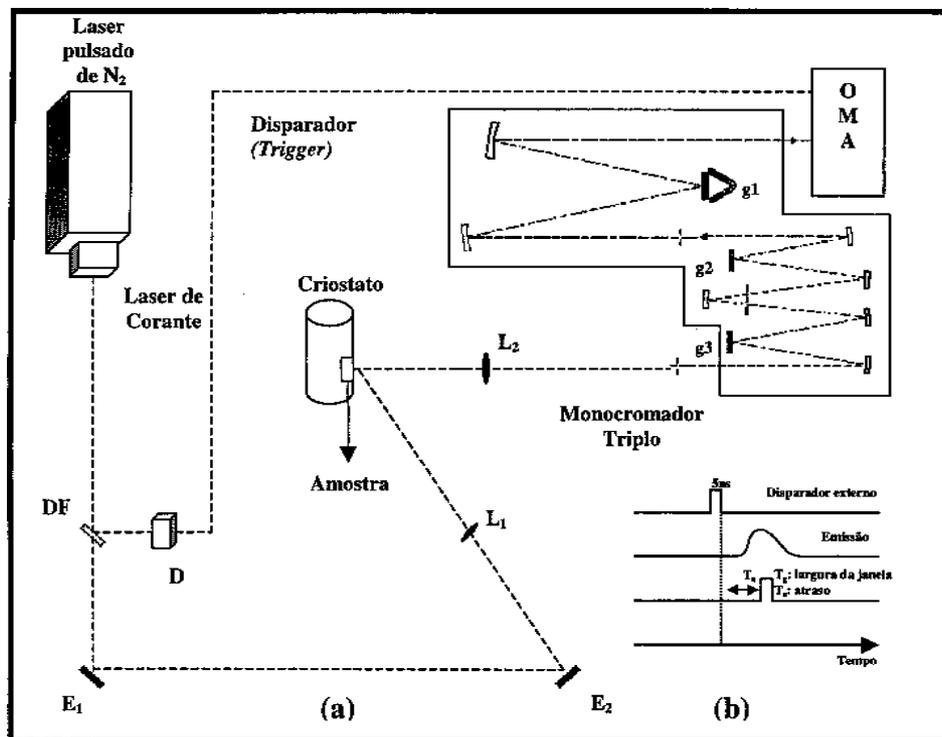
Na Figura 4 apresenta-se as ampliações dos espectros de absorção do  $\text{Gd}_{1,90}\text{Er}_{0,10}\text{SiO}_5$  obtidos em 5 K e em temperatura ambiente, (a) e (b) respectivamente, na região espectral correspondente à transição  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ , na qual estamos interessados. No detalhe da Figura também é apresentado o espectro de

\* Simoneti, J.A. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP em 1996.

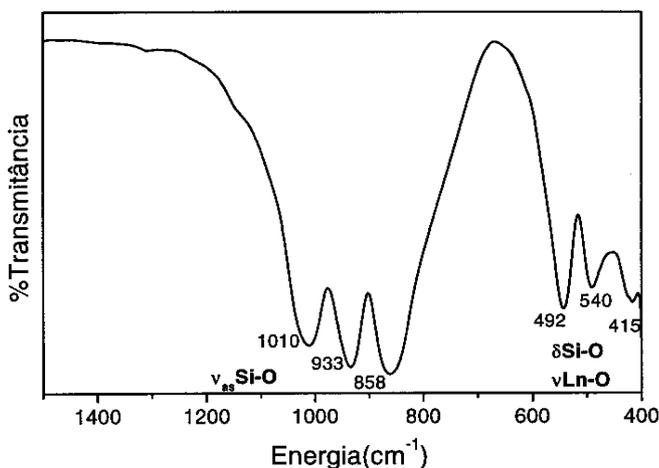
\*\*Maiores detalhes de preparação podem ser encontrados em Camargo, A.S.S. Monografia apresentada ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP em 1997.

**Tabela 1.** Principais  $d_{hkl}$  e intensidades relativas  $I/I_0$  do  $Gd_{1,90}Er_{0,10}SiO_5$  obtido e do  $Gd_2SiO_5$  monoclinico<sup>11</sup>.

Amostra	$(d_{hkl})/(I/I_0)$											
$Gd_2SiO_5:Er^{3+}$ (5,0%)	5,48	4,35	3,08	3,06	2,90	2,81	2,79	2,71	1,98	1,89	1,77	1,62
	22	38	100	88	95	79	69	78	60	65	30	25
$Gd_2SiO_5$ monoclinico	5,49	4,35	3,09	3,07	2,90	2,81	2,79	2,72	1,98	1,89	1,76	1,62
	30	30	100	85	55	55	65	60	40	40	12	20



**Figura 2.** (a) Montagem experimental utilizada para as medidas resolvidas no tempo, em que DF = divisor de feixe; D = detector de Si; E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub> = espelhos; L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub> = lentes; g<sub>1</sub>, g<sub>2</sub> e g<sub>3</sub> = grades de difração do monocromador triplo; (b) Diagrama esquemático da aquisição com resolução no tempo.



**Figura 3.** Espectro de transmitância do  $Gd_2SiO_5:Er^{3+}$  (5,0%) obtido em temperatura ambiente.

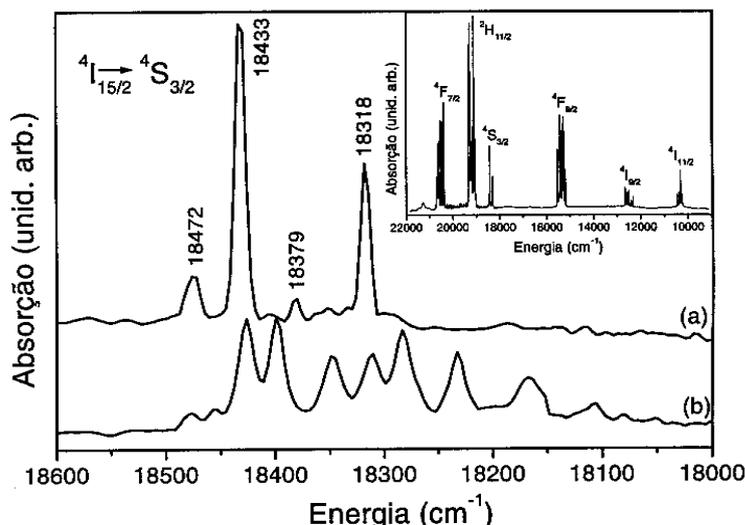
absorção, obtido em 5 K, na região de 22000 a 9000  $cm^{-1}$ , correspondente à transições do nível fundamental  $^4I_{15/2}$  para os estados excitados indicados. Observa-se que as transições mencionadas apresentam desdobramentos característicos. Sob influência de campo ligante de baixa simetria, o íon  $Er^{3+}$  tem seus níveis de energia desdobrados em  $J+1/2$  componentes, que

recebem o nome de subníveis Stark. A separação energética entre os subníveis depende das características da matriz<sup>1,13,14,15</sup>, e para o nível  $^4S_{3/2}$ , encontra-se na faixa de 50 a 100  $cm^{-1}$ , enquanto que para o  $^4I_{15/2}$ , que dá origem a 8 subníveis, a separação abrange faixas de energia da ordem de 500 - 1000  $cm^{-1}$ .

No espectro da Figura 4, obtido em 5 K, (a), destacam-se quatro bandas em: 18472, 18433, 18379 e 18318  $cm^{-1}$ . Considerando-se que a energia térmica em 5 K (aproximadamente 5  $cm^{-1}$ ), é insuficiente para excitar o segundo subnível do nível  $^4I_{15/2}$  (que se encontra em torno de 100  $cm^{-1}$  acima do primeiro), as referidas bandas devem ser associadas, aos pares, aos dois sítios cristalográficos presentes nesta amostra. O maior número de transições observado no espectro (b) deve-se à população térmica de outros subníveis do nível  $^4I_{15/2}$  que não o de mais baixa energia.

Usualmente, os espectros de absorção e de excitação de sistemas dopados com  $Er^{3+}$  na região espectral da transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ , exibem uma banda mais intensa e outra um pouco menos intensa<sup>14,15,16,17</sup>, correspondentes aos dois subníveis Stark do nível  $^4S_{3/2}$ . Esta observação, associada as relações de intensidade das bandas, levam a crer que na Figura 4, as bandas em 18472 e 18379  $cm^{-1}$ , correspondam ao  $Er^{3+}$  contido no sítio que chamaremos arbitrariamente de "sítio 1", enquanto que as bandas em 18433 e 18318  $cm^{-1}$  correspondem ao "sítio 2".

Tal tentativa de atribuição é confirmada examinando-se espectros de emissão obtidos pela excitação seletiva destas bandas, ou

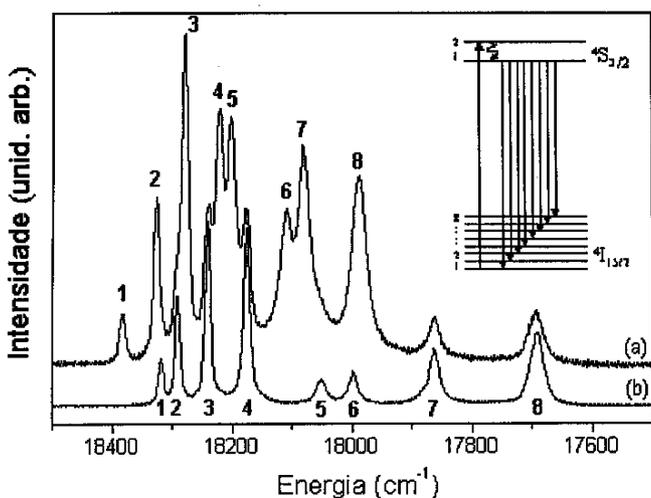


**Figura 4.** Ampliação dos espectros de absorção do  $Gd_2SiO_5:Er^{3+}(5,0\%)$  obtidos em: (a) 5 K e (b) temperatura ambiente, na região espectral correspondente à transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ . No detalhe da Figura apresenta-se o espectro obtido em 5 K, referente às transições do estado fundamental  $^4I_{15/2}$  para os estados excitados indicados.

seja, excitando-se a amostra em 18472 ou em 18379  $cm^{-1}$ , obtêm-se espectros idênticos àquele da Figura 5(a), da mesma forma como, o espectro da Figura 5(b), é obtido a partir da excitação em 18433 e em 18318  $cm^{-1}$ .

#### Fotoluminescência Resolvida no Tempo

A Figura 5 apresenta os espectros de emissão do  $Gd_2SiO_5:Er^{3+}(5,0\%)$  obtidos em 5 K e com excitação em 18472  $cm^{-1}$  (curva (a)), e em 18433  $cm^{-1}$  (curva (b)), tendo sido estas energias de excitação selecionadas a partir do espectro de absorção, (Figura 4(a)). Ambos os espectros foram obtidos com integração temporal total, isto é, após cada pulso de excitação, o sinal luminescente foi detectado em toda escala de tempo.



**Figura 5.** Espectros de emissão do  $Gd_2SiO_5:Er^{3+}(5,0\%)$  obtidos em 5 K com excitação seletiva, e janela de detecção totalmente aberta: (a)  $E_{exc} = 18472 \text{ cm}^{-1}$ ; (b)  $E_{exc} = 18433 \text{ cm}^{-1}$ . Os números próximos às linhas de emissão em cada espectro indicam a atribuição dos 8 subníveis Stark do nível  $^4I_{15/2}$  aos dois sítios de simetria. No detalhe da Figura está ilustrado o diagrama esquemático dos níveis de energia  $^4S_{3/2}$  e  $^4I_{15/2}$ .

No processo de excitação aqui considerado, íons  $Er^{3+}$  são promovidos do estado fundamental  $^4I_{15/2}$  para o estado excitado  $^4S_{3/2}$  e, devido a alta taxa de decaimento não radiativo do

subnível de maior para o de menor energia do  $^4S_{3/2}$  ( $W \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ), a transição radiativa ocorre a partir do subnível de mais baixa energia deste nível para os subníveis do  $^4I_{15/2}$ . Consequentemente, espera-se obter espectros com oito linhas de emissão para cada sítio, como esquematizado no detalhe da Figura 5. De fato, para ambos os espectros, (a) e (b), foram atribuídas 8 linhas de emissão diferentes (numeradas), o que confirma a existência de dois sítios de simetria. Contudo, nota-se que o espectro correspondente ao sítio 1 (Fig. 5(a)), apresenta, além de suas 8 linhas de emissão, linhas referentes ao sítio 2, indicando transferência de energia do sítio 1 para o sítio 2.

Considerando-se que a diferença de ambientes químicos nos sítios 1 e 2 deve afetar os tempos de vida do estado excitado  $^4S_{3/2}$ , medidas de espectros de emissão resolvidos no tempo foram realizadas, nesta mesma região espectral, utilizando-se as energias de excitação acima citadas. Também foram obtidos espectros com excitação em 18379  $cm^{-1}$  que vieram a confirmar os resultados obtidos com excitação em 18472  $cm^{-1}$ , no entanto, espectros com excitação em 18318  $cm^{-1}$  não puderam ser obtidos devido a limitações experimentais.

Na Figura 6 apresenta-se a evolução temporal dos espectros de emissão do sítio 1, obtidos em 5 K com  $E_{exc} = 18472 \text{ cm}^{-1}$ , janela de 0,5  $\mu s$ , e atrasos de detecção entre 0 e 9  $\mu s$ . Neste conjunto de espectros é interessante notar que após um atraso de 5  $\mu s$ , a intensidade das linhas do sítio 2, localizadas na região de mais baixa energia, decresce praticamente a zero, evidenciando que este sítio apresenta tempo de vida mais curto que o sítio 1. No detalhe da Figura pode-se observar, em escala semilogarítmica, a curva de decaimento em intensidade da linha de emissão em 17994  $cm^{-1}$ , como indicado pela flecha, em função dos atrasos de detecção. Este tipo de curva foi obtido para as oito linhas de emissão atribuídas a este sítio, e a partir de um ajuste linear, determinou-se o tempo de vida de  $2,7 \pm 0,1 \mu s$  para o estado  $^4S_{3/2}$ .

O tempo de vida de  $1,5 \pm 0,1 \mu s$ , associado ao sítio 2 foi obtido de maneira análoga utilizando-se  $E_{exc} = 18433 \text{ cm}^{-1}$ , uma janela de 0,25  $\mu s$  e atrasos de detecção entre 0 e 6  $\mu s$  conforme ilustra a Figura 7. No detalhe da Figura apresenta-se o decaimento em intensidade da linha em 17690  $cm^{-1}$ , como indicado, que é representativo para as demais linhas, em função dos atrasos de detecção.

Considerando-se a ocorrência de transferência de energia entre os sítios, a mesma deve ser favorecida com o aumento na concentração de dopante e neste caso, tal transferência poderá ter um efeito sobre os perfis de decaimento da luminescência. Assim, para verificar a validade dos valores de tempo de vida

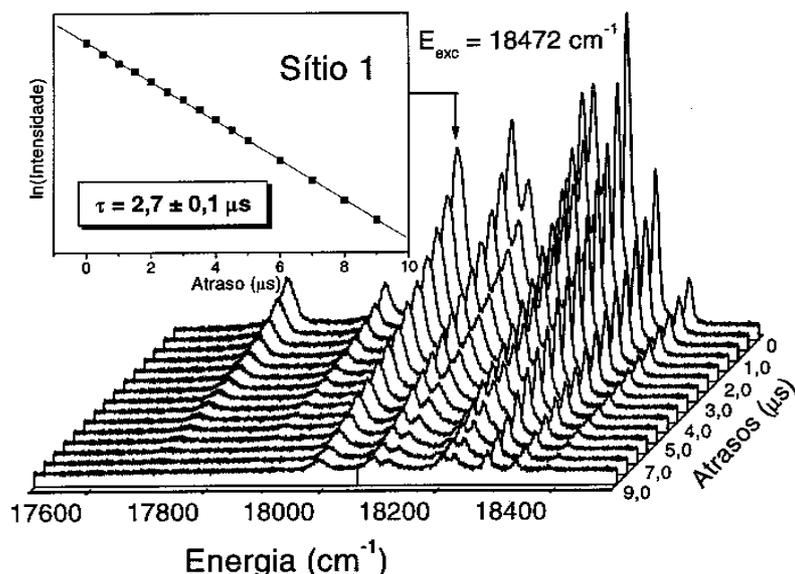


Figura 6. Espectros de emissão resolvidos no tempo do  $Gd_2SiO_5:Er^{3+}$  (5,0%) com  $E_{exc} = 18472 \text{ cm}^{-1}$ , janela de  $0,5 \mu\text{s}$  e atrasos de detecção entre 0 e 9  $\mu\text{s}$ . O gráfico, em escala semilogarítmica, no detalhe da Figura foi plotado com os valores máximos de intensidade da linha em  $17994 \text{ cm}^{-1}$ , indicada, em função dos atrasos de detecção e é representativo para todas as linhas deste sítio.

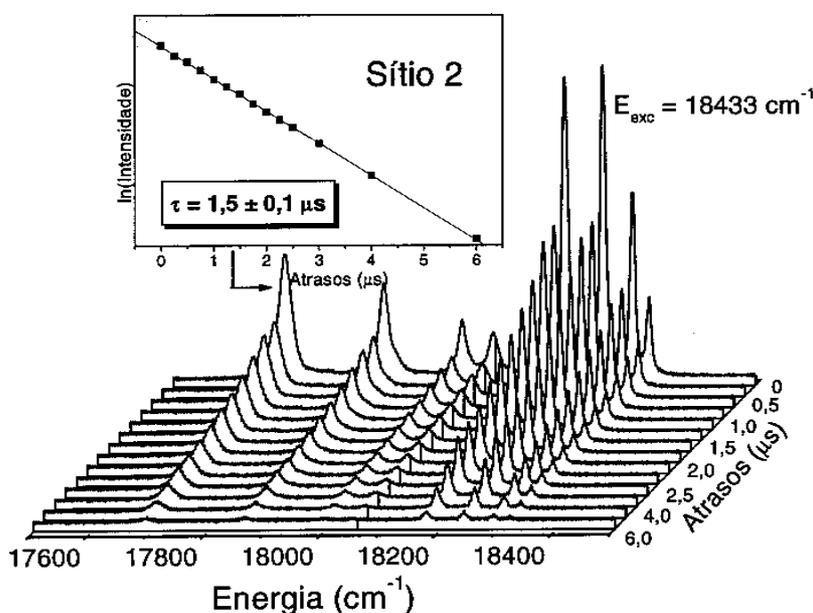


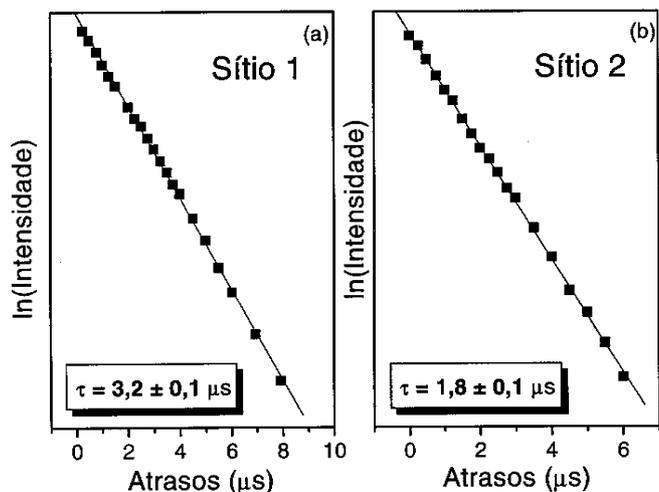
Figura 7. Espectros de emissão resolvidos no tempo do  $Gd_2SiO_5:Er^{3+}$  (5,0%) com  $E_{exc} = 18433 \text{ cm}^{-1}$ , janela de  $0,25 \mu\text{s}$  e atrasos de detecção entre 0 e 6  $\mu\text{s}$ . O gráfico, em escala semilogarítmica, no detalhe da Figura foi plotado com os valores máximos de intensidade da linha em  $17690 \text{ cm}^{-1}$ , indicada, em função dos atrasos de detecção e é representativo para todas as linhas deste sítio.

obtidos da amostra dopada com 5,0%  $Er^{3+}$ , medidas análogas foram realizadas em uma amostra dopada com 0,1%  $Er^{3+}$ . Os espectros de emissão obtidos para essa amostra são idênticos àqueles da amostra com 5,0%  $Er^{3+}$  no que diz respeito ao número e posição espectral das linhas, bem como suas intensidades relativas, não indicando a formação de sítios *clusters*, mas também evidenciando a transferência de energia entre os sítios.

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos para o  $Gd_2SiO_5:Er^{3+}$  (0,1%). Nota-se um aumento nos valores de tempo de vida ( $3,2 \pm 0,1 \mu\text{s}$  para o sítio 1 e  $1,8 \pm 0,1 \mu\text{s}$  para o sítio 2), com relação aos valores da amostra dopada com 5,0%  $Er^{3+}$ . Tal observação é coerente com o que se espera para uma menor concentração de íons dopantes, em que a incidência de decaimentos não radiativos é menor do que para maiores concentrações. Neste caso, quanto maior a concentração de íons

$Er^{3+}$ , maior é a probabilidade de interação entre os mesmos podendo haver transferência de energia entre eles e assim, o surgimento de um novo meio de decaimento do estado excitado que contribui com uma diminuição no tempo de vida. Esta dependência do tempo de vida do estado  $^4S_{3/2}$  com a concentração de  $Er^{3+}$  é descrita, por exemplo, por Takahashi et al<sup>18</sup>.

Um ajuste linear tanto das curvas correspondentes ao sítio 1 (Figs. 6 e 8(a)), como ao sítio 2 (Figs. 7 e 8(b)), para ambas as amostras, é bastante razoável. Isto indica que embora haja transferência de energia do sítio 1 para o sítio 2, evidenciada pela coexistência de linhas de emissão dos dois sítios nas Figs. 5(a) e 6, este processo não pôde ser observado através do método utilizado. Processos como esse ocorrem em uma escala de tempo muito menor do que a de processos radiativos como o que observamos, assim, para investigar a transferência neste sistema



**Figura 8.** Curvas de decaimento em intensidade das linhas de emissão em : (a)  $17994\text{ cm}^{-1}$ , (sítio 1,  $E_{exc} = 18472\text{ cm}^{-1}$ ); (b)  $17690\text{ cm}^{-1}$ , (sítio 2,  $E_{exc} = 18433\text{ cm}^{-1}$ ), em função dos atrasos de detecção, para a amostra de  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$  (0,1%). As curvas são representativas para todas as demais linhas associadas a cada sítio.

há necessidade de se utilizar janelas de detecção da ordem de ns, impossibilitando dessa forma, a detecção de um sinal pouco intenso como o que se apresenta para essas amostras.

A transferência de energia entre sítios no sistema  $\text{GSO}:\text{Er}^{3+}$  é favorecida pela própria posição em energia dos subníveis eletrônicos do nível  $^4\text{S}_{3/2}$ , isto é, estando os subníveis do sítio 1 em mais alta energia, os mesmos podem, através de um mecanismo de relaxação, propiciar a população dos subníveis do sítio 2 em mais baixa energia. A transferência inversa, (do sítio 2 para o 1), não é observada, provavelmente em função do curto tempo de vida e conseqüentemente alta probabilidade de transição radiativa associados a este sítio.

Características espectroscópicas como desdobramentos dos níveis  $^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ , bem como tempos de vida do  $^4\text{S}_{3/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  nos dois sítios podem ser relacionadas à simetria local e ao caráter de covalência dos mesmos. O sítio que apresenta maiores desdobramentos dos níveis é também aquele que apresenta tempo de vida mais curto. Assim, particularizando para o  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ , espera-se que quanto menores as distâncias das ligações Gd-O, (e conseqüentemente Er-O), maior seja a interação entre as funções orbitais dos íons, (maior caráter de covalência). Neste caso, as funções de onda do íon terra rara deixam de ter paridade bem definida de forma mais pronunciada, havendo maior relaxação das regras de seleção que resulta em maior probabilidade de transição e conseqüentemente menor tempo de vida. Uma maior perturbação das funções do íon  $\text{Er}^{3+}$  também está associada a uma maior força do campo ligante e menor simetria local que resulta em maiores desdobramentos dos níveis. Cálculos de campo cristalino para o sistema  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$  também indicam que o sítio com menores distâncias interatômicas apresenta maiores desdobramentos<sup>1</sup>.

Com relação à estrutura dos dois sítios do  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ , é natural que a interação entre um íon  $\text{Gd}^{3+}$ , e um íon oxigênio isolado seja maior que aquela entre o íon gadolínio e um oxigênio de um grupo silicato, especialmente se as distâncias interatômicas forem pequenas. Assim, com base nas distâncias interatômicas médias nos dois sítios, (2,49 Å para o sítio com N.C. = 9 e 2,39 Å para o sítio com N.C. = 7), e no número de oxigênios isolados ligados ao íon  $\text{Gd}^{3+}$ , (1 para o sítio com N.C. = 9 e 3 para o sítio com N.C. = 7), espera-se que no sítio com N.C. = 9 e simetria  $\text{C}_{3v}$ , haja uma menor covalência do que no sítio com N.C. = 7 e simetria  $\text{C}_s$ . Dessa forma os sítios 1 e 2 foram atribuídos aos sítios com N.C. = 9 e N.C. = 7, respectivamente, de acordo com a Tabela 2.

**Tabela 2.** Atribuição dos sítios de simetria em função dos números de coordenação e das características espectroscópicas da amostra dopada com 5,0%  $\text{Er}^{3+}$ .

Sítio	N.C.	$\tau_{\text{med}}$ ( $\mu\text{s}$ )	Desdobr. $^4\text{I}_{15/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Desdobr. $^4\text{S}_{3/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	9	$2,7 \pm 0,1$	385	93
2	7	$1,5 \pm 0,1$	628	115

Estes resultados estão coerentes com aqueles obtidos para o  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ . O valor médio de tempo de vida do nível  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  com N.C. = 9, (sítio 1), é 2,1 ms e com N.C. = 7 é 1,7 ms. Assim, ambos os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  apresentam tempo de vida de seus estados excitados menores quando o íon ocupa o sítio 2 com N.C. = 7, do que quando ocupa o sítio 1 com N.C. = 9.

## CONCLUSÕES

Os resultados de difratometria de raios X e da espectroscopia vibracional de absorção permitiram concluir que na síntese de estado sólido houve formação predominante da estrutura monoclinica do  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  para as amostras dopadas com 0,1 e 5,0% em mol de  $\text{Er}^{3+}$ .

A espectroscopia eletrônica de absorção e a fotoluminescência resolvida no tempo evidenciaram que o íon  $\text{Er}^{3+}$  pôde ser empregado como sonda estrutural. Nos espectros de absorção a 5 K relativos à transição  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$  são observadas quatro bandas, sendo aquelas em 18472 e 18379  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao sítio 1, e aquelas em 18433 e 18318  $\text{cm}^{-1}$  ao sítio 2.

A obtenção de espectros de emissão com resolução temporal permitiu discriminar os sítios 1 e 2, investigando-se a transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  de forma seletiva. Os sítios foram caracterizados em função dos números de coordenação do cátion e covalência associada a eles. Dessa forma, o sítio 1, que apresenta menores desdobramentos dos níveis estudados e tempo de vida médio do estado  $^4\text{S}_{3/2}$  de  $2,7 \pm 0,1\ \mu\text{s}$ , é atribuído ao sítio com N.C. = 9, (maior N.C., menor covalência) e o sítio 2 com maiores desdobramentos e tempo de vida médio de  $1,5 \pm 0,1\ \mu\text{s}$ , é atribuído ao sítio com N.C. = 7, (menor N.C., maior covalência).

A comparação de espectros resolvidos no tempo do  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  dopado com 0,1 e 5,0%  $\text{Er}^{3+}$  não indica a presença de sítios *clusters* na amostra mais concentrada. A amostra com 0,1%  $\text{Er}^{3+}$  apresenta maiores tempos de vida como era de se esperar considerando a menor probabilidade de transferência de energia entre íons  $\text{Er}^{3+}$  nos dois sítios.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPESP pelos auxílios concedidos. A.S.S. de Camargo agradece à CAPES pela bolsa de estudos concedida.

## REFERÊNCIAS

- Doualan, J. L.; Labbé, C.; Le Boulanger, P.; Margerie, J.; Moncorgé, R.; Timonen, H.; *J. Phys. Cond. Matter* **1995**, *7*, 5111.
- Jouart, J. P.; Mary, G.; *J. Luminescence* **1990**, *46*, 39.
- Hirao, K.; Todoroki, S.; Soga, N.; *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *143*, 40.
- Li, C.; Lagriffoul, A.; Moncorgé, R.; Souriau, J. C.; Borel, C.; Wyon, Ch.; *J. Luminescence* **1994**, *62*, 157.
- Felsche, J.; *Struct. Bonding* **1973**, *13*, 99.
- Keler, E. K.; Kuznetsov, A. K.; *Zh. Prikl. Khim.* **1962**, *35*, 250.
- Leskelä, M.; Jyrkäs, K.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70*, 160.

8. Lammers, M. J. J.; Blasse, G.; *J. Electroch. Soc.* **1987**, *134*, 2068.
9. Laudise, R. A.; *Chem. Eng. News* **1987**, *65*, 30.
10. Levin, E. M.; Robins, C. R.; Mc Murdie, H. F.; *Columbus: Am. Ceram. Soc.* **1969**, 101.
11. Fichas do JCPDS - *International Center for Diffraction Files* **1994**.
12. Lazarev, A. N.; *New York: Consult. Bureau* **1972**, 302 p.
13. Gruber, J. B.; Quagliano, J. R.; Reid, M. F.; Richardson, F. S.; Hills, M. E.; Seltzer, M. D.; Stevens, S. B.; Morrison, C. A.; Allik, T. H.; *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15561.
14. Tallant, D. R.; Wright, J. C.; *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2074.
15. Goldner, Ph.; Pellé, F.; *J. Luminescence* **1993**, *55*, 197.
16. Cockroft, N. J.; Thompson, D.; Jones, G. D.; Syme, R. W. G.; *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 521.
17. Witte, O.; Stolz, H.; von der Osten, W.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1996**, *29*, 561.
18. Takahashi, M.; Shojiya, M.; Kanno, R.; Kawamoto, Y.; Kadono, K.; Ohtsuki, T.; Peyghambarian, N.; *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 2940.