

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Thamiris Ranquine Cardoso**

**Caracterização Óptica de vidros PZABP dopados com  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e  
nanopartículas de ZnTe.**

Juiz de Fora

2016

**Thamiris Ranquine Cardoso**

**Caracterização Óptica de vidros PZABP dopados com  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e nanopartículas de ZnTe.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Jose Valenzuela Bell

Juiz de Fora

2016

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ranquine, Thamiris.

Caracterização Óptica de vidros PZABP dopados com  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e nanopartículas de ZnTe. / Thamiris Ranquine Cardoso. – 2016.

91 f. : il.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Jose Valenzuela Bell

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

1. Palavra-chave. 2. Palavra-chave. 3. Palavra-chave. I. Sobrenome, Nome do orientador, orient. II. Título.

Thamiris Ranquine Cardoso

Caracterização Óptica de vidros PZABP dopados com  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e nanopartículas de ZnTe.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em 03 de Março de 2016:

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Jose Valenzuela Bell - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Professor Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade  
Universidade Federal de Uberlândia

---

Professor Dr. Virgilio de Carvalho dos Anjos  
Universidade Federal de Juiz de Fora

## AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus pois sem Ele nada seria possível;
- A Professora Maria Jose Valenzuela Bell por me aceitar como orientada mesmo sem nenhuma experiência na área, pela paciência e pela orientação durante o trabalho;
- Ao professor Virgílio dos Anjos pelo apoio e preocupação com minha formação;
- A minha família, principalmente a minha mãe Marcia H. da S. Ranquine, minha irmã Carolina R. Cardoso, meu primo Leonardo D. Ranquine e meu pai Emilson de L. Cardoso pelo amor, dedicação, e cuidado;
- Ao Ricardo pela paciência e carinho;
- Aos meus colegas de laboratório pela ajuda e companheirismo, principalmente aos colegas Rodrigo Ferreira Falci e Geraldo Henriques Silva pela amizade, paciência e instrução durante todo o trabalho; e aos colegas Leonarde do Nascimento e Mariana Brandão pela amizade e por sempre estarem disponíveis a me ajudar;
- A Débora Lemos pela amizade, disponibilidade e empenho em me ajudar com a dissertação;
- Aos meus colegas da pós graduação em física pelos momentos de aprendizado vividos em conjunto e pela amizade, em especial aos colegas Alessandro, Rodrigo Mangal, Hálice, João Paulo, Maxwel e Lolita;
- Ao Professor Noélio Oliveira Dantas do INFIS-UFU pela preparação das amostras;
- A CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro e a UFJF pelo espaço físico.

## RESUMO

Vidros fosfatos podem ser utilizados como hospedeiros de terras-raras para produção de meios ativos para laser. Eles apresentam alto coeficiente de expansão térmica e baixa temperatura de transição vítrea quando comparado com vidros silicatos ou boratos, possui sua baixa durabilidade química em ambientes úmidos, além de uma elevada energia de fônons. A adição de  $Al_2O_3$  em vidros fosfatos aumenta a resistência a umidade. Esse óxido atua diretamente na rede do vidro fosfato aumentando a temperatura de transição vítrea e diminuindo o coeficiente de expansão térmica. Neste trabalho, foram feitas análises espectroscópicas de vidros fosfatos dopados com íons terras-raras de Túlio ( $Tm^{3+}$ ) e Itérbio ( $Yb^{3+}$ ), além de Telúrio (Te) para a formação de nanocristais de Telureto de Zinco (ZnTe). Temos como matriz de composição  $60P_2O_5 + 15ZnO + 5Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$  [mol%] (PZABP). Foram analisados quatro conjuntos: PZABP + xTm; PZABP +2Yb + xTm; PZABP +1Te + xTm e PZABP +1Te +2Yb + xTm (onde as dopagens de Te e Yb foram feitas em [peso%] e  $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$  [peso%]). Foram realizadas medidas de absorção no ultravioleta, visível e infravermelho com o propósito de identificar os picos de absorção de cada material; fotoluminescência na região do infravermelho próximo e visível identificando o comprimento de onda da emissão de cada dopante, além de comparar intensidades entre picos de emissão de um mesmo íon com diferentes compostos em sua matriz. Foi feita a fotoluminescência resolvida no tempo do  $Yb^{3+}$  para medir o tempo de vida do estado excitado do mesmo. Ao analisar os dados obtidos por meio das técnicas mencionadas percebemos que apenas amostras dopadas com  $Yb^{3+}$  apresentaram emissão do  $Tm^{3+}$  na região do visível. Acreditamos que a alta energia de fônons da matriz torna necessária a presença do  $Yb^{3+}$ , o qual promove a transferência de energia para o  $Tm^{3+}$  assim possibilitando sua emissão. Foi feita também uma análise da emissão do íon  $Yb^{3+}$ , comparando os resultados obtidos para matrizes com nanocristais de ZnTe e sem nanocristais de ZnTe. Os resultados mostram que os nanocristais de ZnTe intensificam a emissão do íon  $Yb^{3+}$ . A caracterização realizada no presente trabalho indica que a configuração dos materiais analisados não apresenta aplicabilidade como meio ativo para fabricação de *lasers* na região do azul, entretanto aponta para novas perspectivas voltadas para a emissão do Itérbio intensificadas por nanopartículas de ZnTe em vidros fosfatos.

**Palavras-chave:** Vidros, Túlio, Itérbio, Propriedades Espectroscópicas, Luminescência, Luminescência resolvida no tempo

## ABSTRACT

Phosphate glasses are great rare-earth hosts for production of active means of lasers because their very high solubility for these ions, thus arousing great interest in the technology field. These glasses have high thermal expansion coefficient and low glass transition temperature when compared to silicate or borate glasses. However, its low chemical durability in humid environments and high phonons energy limited their applications. The addition of  $Al_2O_3$  in phosphate glasses increases its humidity resistance, increases the glass transition temperature and decreases the thermal expansion coefficient, by acting directly on the phosphate glass network. In this work, we characterized phosphate glasses doped with rare-earth ions of Thulium ( $Tm^{3+}$ ) and Ytterbium ( $Yb^{3+}$ ), and tellurium (Te) to form nanocrystals of zinc telluride (ZnTe) using spectroscopy. Our matrix composition was  $60P_2O_5 + 15ZnO + 5Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$  [mol%] (PZABP). We analyzed four sets of samples: PZABP + xTm; PZABP + 2Yb + xTm; PZABP + 1Te + xTm e PZABP + 1Te + 2Yb + xTm (where  $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$  [wt%]). The characterization involved ultraviolet, visible and infrared absorption to identify the absorption peaks of each dopant, visible and infrared photoluminescence to identify and compare the emission peaks of each dopant, and time resolved photoluminescence of the excited state of the rare-earth  $Yb^{3+}$  to evaluate its lifetime. Our results indicate that only samples doped with  $Yb^{3+}$  had emission of  $Tm^{3+}$  in the visible region. We believe that the presence of  $Yb^{3+}$  is required to promote the energy transfer to the  $Tm^{3+}$  and enable its emission, because the matrix has a high phonon energy. We also compared the results obtained for matrices with and without nanocrystals of ZnTe and it shows that the nanocrystals ZnTe intensify the emission of ions  $Yb^{3+}$ . Our results indicate that the doped phosphate glasses studied are not suitable for application as active laser medium on the blue region of the spectra. However, the results pointed to new applications with the combination of Ytterbium and nanocrystals of ZnTe as dopants to phosphate glasses.

**Keywords:** Glasses, Thulium, Ytterbium, Spectroscopic Properties, Luminescence, Time Resolved Luminescence

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes e possíveis emissões desses íons indicadas pelas setas. Os números indicam os comprimentos de onda das emissões em $\mu\text{m}$ . . . . .	5
Figura 2 – Diagrama de níveis de energia do Itérbio. . . . .	6
Figura 3 – Seção de Choque de absorção do $\text{Yb}^{3+}$ no vidro fosfato. . . . .	7
Figura 4 – Diagrama de níveis de energia do $Tm^{3+}$ . . . . .	8
Figura 5 – Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico. . . . .	10
Figura 6 – Dependência da cor da emissão dos pontos quânticos CdSe-ZnS com o tamanho. . . . .	10
Figura 7 – Diagrama de energia para o confinamento devido ao tamanho da nanopartícula. . . . .	11
Figura 8 – Imagens das amostras (a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal e (b) representação da rede do vidro ausente de simetria e periodicidade a longo alcance. . . . .	17
Figura 9 – Diagrama volume-temperatura do processo de formação vítrea. . . . .	17
Figura 10 – Localização espacial dos dopantes no vidro. . . . .	18
Figura 11 – Estrutura tetragonal do vidro fosfato – Oxigênio (bola vermelha), fosfato (bola laranja). . . . .	19
Figura 12 – Espectro de transmitância para a matriz vítrea PZABP. . . . .	20
Figura 13 – Três maneiras pelas quais a luz interage com os átomos: (a) absorção, (b) emissão estimulada e (c) emissão espontânea. . . . .	27
Figura 14 – Representação das transições ópticas entre as duas aberturas de níveis em um sistema dopado com TR. (a) $\sigma_{21} = \sigma_{12}(\nu)e^{(E-h\nu)/k_B T}$ ; (b) $\sigma_{ij}(\nu) = \sigma_{ji}(\nu)$ ; (c) $\Delta E_{2j} = \Delta E_{1i} + E_{ij} - E_0$ . . . . .	30
Figura 15 – Transição não radiativa do nível de maior energia 2, para o de menor energia 1 pelo processo de emissão multifônon. . . . .	35
Figura 16 – Transferência de energia radiativa ressonante. . . . .	36
Figura 17 – Transferência de energia não radiativa ressonante. . . . .	36
Figura 18 – Imagens das amostras (a) Conjunto 1: $PZABP + [xTm_2O_3]$ (peso %), (b) Conjunto 2: $PZABP + [1Te + xTm_2O_3]$ (peso %), (c) Conjunto 3: $PZABP + [2Yb_2O_3 + xTm_2O_3]$ (peso %), (d) Conjunto 4: $PZABP + [1Te + 2Yb_2O_3 + xTm_2O_3]$ (peso %). . . . .	38
Figura 19 – Monocromador do tipo Czerny-Turner modelo DK480 da Spectra Physics com seu controle externo e o cd de instalação do programa. . . . .	40
Figura 20 – Desenho esquemático do monocromador, onde M1 e M2 são espelhos planos, C é um espelho colimador, F é um espelho focal e G é a rede de difração. . . . .	40



Figura 21 – Junção p-n polarizada reversamente. Os portadores (bola preta representando elétrons e bola branca representando buracos) deslizam para parte com energia menor, aumentando a corrente de difusão. . . . .	41
Figura 22 – Esquema de funcionamento de uma fotomultiplicadora . . . . .	42
Figura 23 – Representação do sinal obtido por um amplificador do tipo <i>lock-in</i> . . .	43
Figura 24 – <i>Lock-in</i> modelo SR530 da <i>Stanford Research Systems</i> (SRS). . . . .	43
Figura 25 – Montagem experimental utilizada para técnica de fotoluminescência. Onde 1 é o laser de He-Cd que emite em 325 nm; 2 é laser semiconductor que emite em 980nm; 3 é o laser semiconductor que emite em 532nm; 4, 5, 6, 7 e 8 são lentes; 9 é o chopper; 10 é a mostra e 11 é o monocromador. . . . .	44
Figura 26 – Esquema de montagem para medida de luminescência do LEM-UFJF. . .	45
Figura 27 – Esquema de montagem para medida de fotoluminescência resolvida no tempo do LEM-UFJF. . . . .	46
Figura 28 – Tempo de resposta do sistema para o laser de 980 nm. . . . .	47
Figura 29 – Espectrofotômetro UV-Vis <i>Shimadzu</i> de duplo feixe modelo UV 2550 que opera na faixa de 190nm a 1100nm. . . . .	47
Figura 30 – Montagem do espectrômetro UV-2550. Onde CH é o divisor de feixe; D <sub>2</sub> e W1 são as lâmpadas de Deutério e Halogênio respectivamente; S <sub>1,2,3</sub> são fendas; F é o filtro; G <sub>1,2</sub> são grades de difração; M <sub>1-12</sub> são espelhos; PM é a fotomultiplicadora e W é a janela de Quartzo. . . . .	48
Figura 31 – Espectrofotômetro MPA FT-IR – NIR <i>Bruker</i> que opera na faixa de 780nm a 2780nm. . . . .	48
Figura 32 – Espectrofotômetro Vertex 70 FT-MIR <i>Bruker</i> que opera na faixa de 400cm <sup>3</sup> a 8000cm <sup>3</sup> . . . . .	49
Figura 33 – Espectrofotômetro modelo Vertex 70 FT-MIR da <i>Bruker</i> , que opera na faixa de 400cm <sup>3</sup> a 8000cm <sup>3</sup> . . . . .	50
Figura 34 – Espectro de absorção do conjunto PZABP + xTm na região do UV-Vis e NIR. . . . .	52
Figura 35 – Espectro de transmitância do conjunto PZABP + xTm na região do MIR. . . . .	53
Figura 36 – Soma do coeficiente de absorção integrado das transições <sup>3</sup> H <sub>6</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub> e <sup>3</sup> H <sub>6</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> do conjunto PZABP + xTm. . . . .	53
Figura 37 – Espectro de absorção do conjunto PZABP + 1Te + xTm na região do UV-Vis e NIR. . . . .	55
Figura 38 – Espectro de transmitância do conjunto PZABP + 1Te+ xTm na região do MIR. . . . .	56
Figura 39 – Soma do coeficiente de absorção integrado das transições <sup>3</sup> H <sub>6</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub> e <sup>3</sup> H <sub>6</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> do conjunto PZABP + 1Te + xTm. . . . .	56
Figura 40 – Espectro de absorção do conjunto PZABP + 2Yb + xTm na região do UV-Vis e NIR. . . . .	57

Figura 41 – Espectro de transmitância do conjunto PZABP + 2Yb + xTm na região do MIR. . . . .	58
Figura 42 – Soma do coeficiente de absorção integrado nas transições ${}^3H_6 \longrightarrow {}^3H_5$ e ${}^3H_6 \longrightarrow {}^3H_4$ do conjunto PZABP + 2Yb + xTm. . . . .	59
Figura 43 – Espectro de absorção do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xTm na região do UV-Vis e NIR. . . . .	60
Figura 44 – Espectro de transmitância do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xTm na região do MIR. . . . .	61
Figura 45 – Soma do coeficiente de absorção integrado das transições ${}^3H_6 \longrightarrow {}^3H_5$ e ${}^3H_6 \longrightarrow {}^3H_4$ do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xTm. . . . .	61
Figura 46 – Picos de absorção das amostras PZABP + 0Tm; PZABP + 2Yb + 0Tm; PZABP + 1Te + 0Tm e PZABP + 1Te + 2Yb + 0Tm , onde é possível identificar os picos de emissão da matriz e de cada dopante separadamente. . . . .	63
Figura 47 – Espectro de emissão do $Yb^{3+}$ para amostras do conjunto 3 com bombeio em 325nm, em função da concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	64
Figura 48 – Espectro de emissão do $Yb^{3+}$ para amostras do conjunto 4 com bombeio em 325nm, em função da concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	65
Figura 49 – Espectro de emissão do $Yb^{3+}$ para amostras do conjunto 3 com bombeio em 532nm, em função da concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	66
Figura 50 – Espectro de emissão do $Yb^{3+}$ para amostras do conjunto 4 com bombeio em 532nm, variando com a concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	67
Figura 51 – Espectro de emissão do $Yb^{3+}$ para amostras do conjunto 3 com bombeio em 980nm, variando com a concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	68
Figura 52 – Espectro de emissão do $Yb^{3+}$ para amostras do conjunto 4 com bombeio em 980nm, variando com a concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	69
Figura 53 – Espectro de emissão do $Tm^{3+}$ devido a transição ${}^1G_4 \longrightarrow {}^3H_6$ para amostras 3 com bombeio em 980nm – Região UV-Vis, em função da concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	70
Figura 54 – Espectro de emissão do $Tm^{3+}$ devido a transição ${}^1G_4 \longrightarrow {}^3H_6$ para amostras 4 com bombeio em 980nm – Região UV-Vis, em função da concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	71
Figura 55 – Decaimento e ajuste para amostra PZABP + 2Yb + 0,5Tm. . . . .	72
Figura 56 – Dependência do tempo de vida da transição ${}^2F_{5/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$ do $Yb^{3+}$ com a concentração de $Tm^{3+}$ para o conjunto 3. . . . .	73
Figura 57 – Decaimento e ajuste para amostra PZABP + 1Te + 2Yb + 0,5Tm. . . . .	75
Figura 58 – Dependência do tempo de vida da transição ${}^2F_{5/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$ do $Yb^{3+}$ com a concentração de $Tm^{3+}$ para o conjunto 4. . . . .	76

Figura 59 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 1 com bombeio em 325nm. . . . .	88
Figura 60 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 1 com bombeio em 532nm. . . . .	89
Figura 61 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 1 com bombeio em 980nm. . . . .	89
Figura 62 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 2 com bombeio em 325nm. . . . .	90
Figura 63 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 2 com bombeio em 532nm. . . . .	90
Figura 64 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 2 com bombeio em 980nm. . . . .	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configuração eletrônica e raio atômico dos elementos terras-raras. . . .	3
Tabela 2 – Alguns parâmetros para o ZnTe. . . . .	12
Tabela 3 – Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga. . . . .	14
Tabela 4 – Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.	15
Tabela 5 – Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90. . . . .	16
Tabela 6 – Coeficiente de absorção integrado e espessura das amostras do conjunto 1.	54
Tabela 7 – Coeficiente de absorção integrado e espessura das amostras do conjunto 2.	57
Tabela 8 – Coeficiente de absorção integrado e espessura das amostras do conjunto 3.	59
Tabela 9 – Coeficiente de absorção integrado e espessura das amostras do conjunto 4.	62
Tabela 10 – Tempo de vida experimental do conjunto 3. . . . .	72
Tabela 11 – Tempo de vida calculado do conjunto 3. . . . .	74
Tabela 12 – Propagação no erro do tempo de vida calculado para as amostras do conjunto 3. . . . .	74
Tabela 13 – Tempo de vida experimental do conjunto 4. . . . .	75
Tabela 14 – Tempo de vida calculado do conjunto 4. . . . .	76
Tabela 15 – Propagação no erro do tempo de vida calculado para as amostras do conjunto 4. . . . .	77
Tabela 16 – Eficiência quântica do conjunto 3. . . . .	77
Tabela 17 – Propagação no erro da eficiência quântica para as amostras do conjunto 3.	78
Tabela 18 – Eficiência quântica do conjunto 4. . . . .	78
Tabela 19 – Propagação no erro da eficiência quântica para as amostras do conjunto 4.	79

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ÍONS TERRAS-RARAS</b>	<b>2</b>
2.1	História	2
2.2	Propriedades gerais dos elementos terras-raras	3
2.3	Itérbio	6
2.4	Túlio	7
<b>3</b>	<b>NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES</b>	<b>9</b>
3.1	Aspectos Gerais	9
3.2	ZnTe (Telureto de Zinco)	11
<b>4</b>	<b>VIDROS</b>	<b>13</b>
4.1	História	13
4.2	Propriedades gerais dos Vidros	16
4.2.1	Definição	16
4.2.2	Caracterização	16
4.2.3	Vidros Fosfatos	19
4.2.4	Vidro PZABP	19
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS</b>	<b>21</b>
5.1	Lei de Lambert-Beer	21
5.2	Teoria de Perturbação Dependente do Tempo	22
5.2.1	Sistema de dois níveis	22
5.2.1.1	Sistema Perturbado	23
5.2.1.2	Teoria perturbacional dependente do tempo	24
5.2.2	Emissão e Absorção de Radiação	24
5.2.2.1	Ondas Eletromagnéticas	24
5.2.2.2	Absorção, emissão estimulada e emissão espontânea	25
5.2.2.3	Perturbações incoerentes	26
5.2.3	Emissão espontânea	28
5.2.3.1	Coefficiente A e B de Einstein	28
5.2.4	Tempo de vida de um estado excitado	29
5.3	Teoria de McCumber	30
5.4	Fórmula de Futchbauer-Ladenburg	32
5.5	Processos não radiativos	34
5.5.1	Transição multifônon	34

5.5.2	Transferência de energia . . . . .	35
<b>6</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS . . . . .</b>	<b>37</b>
6.1	Conjunto de amostras . . . . .	37
6.2	Densidade . . . . .	38
6.3	Componentes utilizados nas montagens de espectroscopia óptica . . . . .	39
6.3.1	Monocromador . . . . .	39
6.3.2	Detector . . . . .	41
6.3.3	Amplificador de sinais . . . . .	42
6.4	Técnica de Fotoluminescência (FL) . . . . .	43
6.5	Técnica de Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT) . . . . .	45
6.6	Técnica de Absorção Óptica (AO) . . . . .	47
<b>7</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>51</b>
7.1	Absorção . . . . .	51
7.1.1	Conjunto 1 : PZABP + xTm . . . . .	51
7.1.2	Conjunto 2: PZABP + 1Te + xTm . . . . .	54
7.1.3	Conjunto 3: PZABP + 2Yb + xTm . . . . .	57
7.1.4	Conjunto 4: PZABP + 1Te + 2Yb + xTm . . . . .	59
7.1.5	Análise Geral . . . . .	62
7.2	Luminescência . . . . .	63
7.2.1	Conjuntos descartados . . . . .	63
7.2.2	Espectro de Emissão no Infravermelho Próximo . . . . .	63
7.2.2.1	Laser 325nm . . . . .	64
7.2.2.2	Laser 532nm . . . . .	65
7.2.2.3	Laser 980nm . . . . .	67
7.2.3	Espectro de emissão no visível . . . . .	69
7.3	Tempo de Vida da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do $Yb^{3+}$ . . . . .	71
7.3.1	Conjunto 3 . . . . .	72
7.3.2	Conjunto 4 . . . . .	74
7.4	Eficiência Quântica . . . . .	77
7.4.1	Conjunto 3 . . . . .	77
7.4.2	Conjunto 4 . . . . .	78
7.5	Discussão de resultados . . . . .	79
7.5.1	Absorção . . . . .	79
7.5.2	Luminescência . . . . .	79
7.5.3	Tempo de vida e Eficiência Quântica . . . . .	80
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>82</b>
8.1	Absorção . . . . .	82

8.2	Luminescência . . . . .	82
8.3	Tempo de vida e Eficiência Quântica . . . . .	83
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>84</b>
	<b>ANEXO A – Espectro de emissão dos conjuntos descartados</b>	<b>88</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os terras-raras possuem uma extensa variedade de espectros de emissão bem definidos que abrange desde a região do visível ao infravermelho próximo. Devido a essas características eles apresentam uma gama de aplicações como materiais luminescentes ativos sendo frequentemente utilizados como dopantes em matrizes hospedeiras do estado sólido, em sua maioria transparentes [1].

Vidros dopados com íons terras-raras são muito utilizados no desenvolvimento de dispositivos ópticos, como *lasers* de estado sólido, detectores ópticos, amplificadores de fibras ópticas, etc. Ele se destaca por apresentar propriedades isotrópicas, garantindo que os dopantes ocupem lugares aleatórios em sua estrutura. Além das propriedades isotrópicas, outras vantagens para utilização do vidro é sua fácil produção em grande escala e formatos diversos com baixo custo quando comparado ao custo da fabricação de cristais combinado a uma aceitação de grande quantidade de dopantes em sua matriz. As matrizes usadas neste trabalho são matrizes fosfato dopadas com os íons terras-raras de Itérbio e Túlio e nanocristais de ZnTe (Formados a partir da dopagem da matriz com o metal Te).

Os nanocristais de ZnTe são nanocristais semicondutores, que na matriz tem a função de aumentar a seção de choque de absorção e transferir energia de forma não radiativa aos terras-raras com o objetivo de intensificar sua emissão.

O presente trabalho tem por objetivo estudar as características ópticas destes vidros para aplicação no desenvolvimento de dispositivos ópticos. O trabalho foi dividido em 7 capítulos.

- Os próximos três capítulos tratam dos componentes formadores das amostras analisadas. Eles são: íons terras-raras, nanocristais semicondutores e vidros respectivamente. São apresentadas as características gerais destes materiais dando enfoque nos componentes utilizados em nossas amostras. Além disso, é apresentada uma pequena introdução histórica sobre os íons terras-raras e vidros em seus respectivos capítulos.
- No capítulo 5 é introduzido a teoria utilizado na análise e tratamento de dados do presente trabalho.
- O capítulo 6 trata de toda a instrumentação utilizada na análise espectroscópica das amostras. Nele são apresentados os equipamentos utilizados para realização das medidas, além das montagens próprias do laboratório.
- No capítulo 7 é feita a análise e discussões dos resultados obtidos pelos estudos espectroscópicos.
- Por fim, no capítulo 8 são apresentadas as conclusões a respeito das amostras.



## 2 ÍONS TERRAS-RARAS

Neste segundo capítulo serão apresentadas algumas informações importantes a respeito dos elementos terras-raras. Eles serão utilizados neste trabalho como dopantes que apresentam linhas de emissão bem definida. Inicialmente será introduzida uma breve revisão histórica a respeito dos elementos Terras-raras, seguida por suas propriedades mais gerais. Após tratamento das propriedades gerais será feita uma análise mais específica dos dois elementos terras-raras utilizados neste trabalho: o Itérbio e o Túlio.

### 2.1 História

Os elementos terras-raras são conhecidos desde 1787, quando o mineralogista sueco Carl Axel Arrhenius descobriu um pesado mineral preto em uma pedreira nas imediações de *Ytterby*, localizado em uma pequena ilha na entrada do porto de Estocolmo (Suécia). Após a análise adequada, Professor Johan Gadolin, da Universidade de *Åbo* (atual Turku), estabeleceu que o mineral preto continha um novo elemento, que ele chamou de Ítrio(Y). O seu artigo publicado na revista *Proceedings of the Swedish Academy of Sciences* de 1794 foi então o primeiro artigo publicado sobre os elementos terras-raras.

Durante um bom tempo os terras-raras permaneceram como curiosidades de laboratório, embora aplicações em iluminação já tivessem sido utilizadas por Carl Auer vonWelsbach, que patenteou o famoso manto Auer para lâmpadas a gás em 1891, as pedras de sílex em 1903 e fundou duas empresas pioneiras na área da produção de lâmpadas eléctricas (*Treibacher Industrie AG* e *Auer-Gesellschaft*, sedeadas em Berlim) ativas até hoje. Entretanto, somente em 1913, com o uso da difração de raios X, pelo físico inglês Henry Moseley, foi possível determinar o número exato de lantanídeos que completaria o conjunto de elementos de TR. De acordo com nomenclatura IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), o termo “terras-raras” inclui Y (Ítrio), Sc (Escândio) e os lantanídeos da tabela periódica. Outro marco foi a descoberta de uma emissão vermelha e brilhante no fósforo  $Y_2O_3:Eu$  no início do século XX por Georges Urbain em Paris. Mas foi na década de 1960 que a química dos terras-raras decolou quando métodos de separação eficientes começaram a ficar disponíveis [2, 3].

Atualmente existe um grande interesse em lantanídeos trivalentes compostos em parte devido à sua forte luminescência observada e em parte devido a ampla faixa espectral e ao longo tempo de vida dos seus estados excitados. Por esta razão, os compostos lantanídeos têm sido usados em uma variedade de aplicações que envolvem sol-gel, vidros, diodos emissores de luz (LEDs), quadros de metal orgânico (SDMO), entre outros. Só na última década (2005-2014) mais de 235 trabalhos sobre luminescência dos lantanídeos foram publicados apenas por brasileiros. Esse número vai para 284 considerando publicações envolvendo brasileiros sem a restrição de autoria brasileira correspondente [4].

## 2.2 Propriedades gerais dos elementos terras-raras

Os terras-raras são compostos pelos 15 elementos da série dos lantanídeos e pelos elementos Escândio e Ítrio, totalizando 17 elementos. As maiores reservas encontram-se na China, na Comunidade dos Estados Independentes (CEI), nos Estados Unidos da América (EUA), na Índia e na Austrália. A aplicação desses elementos está voltada à produção de catalisadores, ímãs permanentes, ligas metálicas, polidores, fosforescentes e corantes de cerâmicas. Além dos escassos recursos minerais que lhe servem de matéria-prima, a sintetização de cada elemento requer alta tecnologia, o que onera substancialmente a cadeia de produção. Além de proprietária de grandes reservas minerais, a China é o principal produtor dos elementos de terras-raras e controla cerca de 95% da oferta mundial. Entre os maiores consumidores dos compostos e metais estão a própria China, o Japão, os EUA, a Alemanha, a França e a Áustria [5].

Estes elementos são caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada 4f, com exceção apenas dos elementos Escândio e Ítrio, e com os elementos Itérbio e Lutécio apresentando preenchimento total desta camada.

A tabela 1 mostra a configuração eletrônica dos elementos terras-raras neutros e seus íons trivalentes, além do raio iônicos destes elementos. Sendo [Ar], [Kr] e [Xe] referentes, respectivamente, às configurações eletrônicas dos gases nobres Argônio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ), Criptônio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ ) e Xenônio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ).

Tabela 1 – Configuração eletrônica e raio atômico dos elementos terras-raras.

Terras Raras	Distribuição Eletrônica	TR <sup>3+</sup>	Raio Iônico (Å)
Escândio (Sc)	[Ar] $3d^1 4s^2$	$4f^0$	0,68
Ítrio (Y)	[Kr] $4d^1 5s^2$	$4f^0$	0,88
Lantâneo (La)	[Xe] $5d^1 6s^2$	$4f^0$	1,061
Cério (Ce)	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$	1,034
Praseodímio (Pr)	[Xe] $4f^3 6s^2$	$4f^2$	1,013
Neodímio (Nd)	[Xe] $4f^4 6s^2$	$4f^3$	0,995
Proméio (Pr)	[Xe] $4f^5 6s^2$	$4f^4$	0,979
Samário (Sm)	[Xe] $4f^6 6s^2$	$4f^5$	0,964
Európio (Eu)	[Xe] $4f^7 6s^2$	$4f^6$	0,950
Gadolínio (Gd)	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	0,938
Térbio (Tb)	[Xe] $4f^9 6s^2$	$4f^8$	0,923
Dysprósio (Dy)	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	0,908
Hólmio (Ho)	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	0,894
Érbio (Er)	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	0,881
Túlio (Tm)	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	0,869
Itérbio (Yb)	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	0,858
Lutécio (Lu)	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{15}$	0,848

Uma característica bem conhecida a respeito dos Lantanídeos é o fenômeno de

“contração lantanídea”. Sabe-se que a extensão espacial da autofunção 4f diminui abruptamente nos primeiros elementos da série dos lantanídeos, e como pode ser observado na tabela 1, ao percorrer a série dos lantanídeos percebe-se uma contração progressiva dos raios iônicos. Esse fenômeno ocorre devido a características direcionais da orbita 4f, que promovem uma leve blindagem entre os elétrons da camada 4f e a carga nuclear. Devido a essas características direcionais o balanceamento gerado pelo aumento da carga eletrônica e o aumento da carga nuclear mostra-se um pouco ineficiente, causando um aumento da atração de toda nuvem eletrônica o que faz cada íon ficar ligeiramente contraído [6, 7].

Além do fenômeno de contração lantanídea, o fato dos elétrons da camada 4f estarem em uma camada mais interna faz com que esses elétrons sofram uma blindagem do campo externo pelos elétrons das camadas mais externas (5s e 5p), principalmente quando encontrados no estado trivalente. Essa blindagem faz com que esses elementos não sintam significativamente o campo externo do meio onde estão inseridos [1, 6].

As propriedades ópticas dos terras-raras estão associadas as transições da camada 4f, e devido aos fenômenos citados acima estas transições apresentam linhas de emissão bem definidas independente da matriz em hospedeira. Além disso os terras-raras apresentam uma extensa gama de espectros de emissão que abrange desde a região do ultravioleta ao infravermelho, que pode ser observada na figura 1.

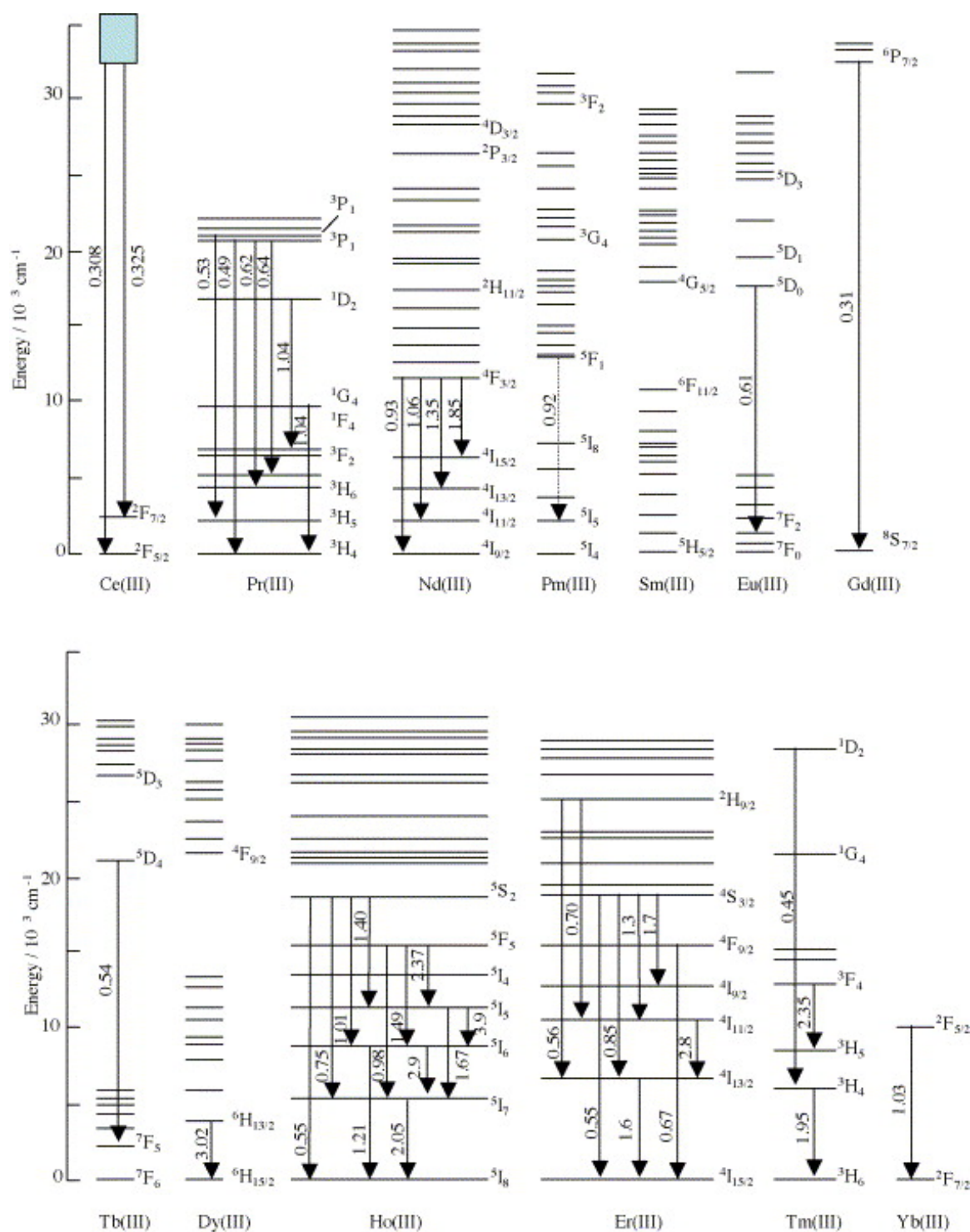


Figura 1 – Níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes e possíveis emissões desses íons indicadas pelas setas. Os números indicam os comprimentos de onda das emissões em  $\mu\text{m}$  [8].

Devido a essas características os terras-raras apresentam uma gama de aplicações como materiais luminescentes ativos e materiais para laser sendo frequentemente utilizados como dopantes em matrizes hospedeiras em estado sólido, na sua maioria transparentes.

Neste trabalho foram utilizados dois terras-raras como dopantes em uma matriz

vítrea, eles são o Itérbio e o Túlio. A seguir serão apresentadas as principais características destes elementos.

### 2.3 Itérbio

O Itérbio é um elemento de número atômico 70, massa atômica  $173\mu$ , símbolo Yb e configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$ . Ele é um elemento macio, maleável e bastante dúctil que exibe um brilho prateado. Em sua forma metálica possui poucas aplicações podendo ser utilizado para melhorar o refinamento dos grânulos, a resistência e outras propriedades do aço inoxidável [9].

A principal utilização do Itérbio é como dopante em cristais e vidros, e em sua maioria na forma do íon trivalente  $\text{Yb}^{3+}$ . Nessa forma ele terá configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^{13}$  e é nessa forma que encontramos o Itérbio no presente trabalho. O esquema de níveis de energia dessa configuração do Itérbio é simples e apresenta um estado excitado com emissão em torno de  $10200\text{ cm}^{-1}$  (980nm) com transição  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  como mostrado na figura 2 [7].

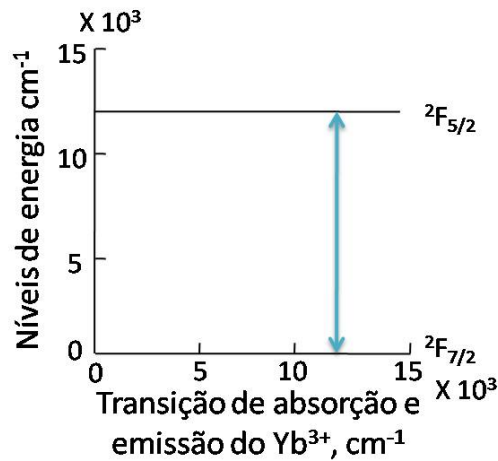


Figura 2 – Diagrama de níveis de energia do Itérbio.

Por apresentar uma estrutura eletrônica simples, com apenas uma emissão em 980nm problemas não desejados, como transições não radiativas, são minimizados. Além das características já mencionadas a banda de absorção do Itérbio apresenta uma seção de choque ( $\sigma$ ) relativamente alta (Figura 3). Sua seção de choque é a maior dentre os terras-raras, o que lhe confere uma maior probabilidade de absorver um fóton.

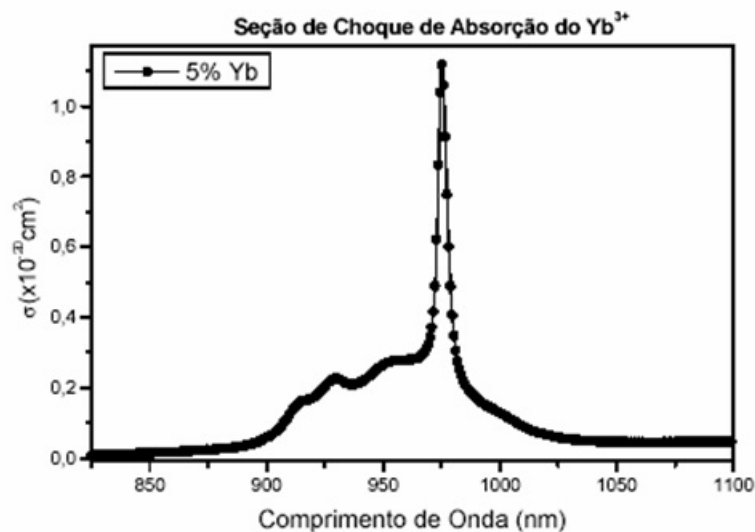


Figura 3 – Seção de Choque de absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  no vidro fosfato.

Devido as características mencionadas acima o íon  $\text{Yb}^{3+}$  é frequentemente utilizado como co-dopante sensibilizador, onde seu intuito é aumentar a absorção de luz e transferir a energia absorvida à outros terras-raras, contribuindo na intensidade de emissão destes. Neste trabalho o íon  $\text{Yb}^{3+}$  foi utilizado como sensibilizador do íon  $\text{Tm}^{3+}$ , e dentro da literatura podemos ver diversos outros trabalhos que se utilizam do íon  $\text{Yb}^{3+}$  como co-dopante sensibilizando outros terras-raras [10–12].

Além da possibilidade de ser usado como co-dopante sensibilizador, sua estrutura eletrônica simples combinada a sua alta seção de choque de absorção e tempo de vida longo do nível  $^2F_{5/2}$  faz deste íon um atraente candidato na construção de laser em torno de 1000nm. O tempo de vida longo permite maior armazenamento de energia, a seção de choque de absorção alta e larga torna o bombeio mais eficiente e facilita a sintonia do laser, respectivamente [8].

Outra característica estudada do Itébio é o chamado Efeito Cooperativo [13, 14], onde dois íons do estado excitado  $^2F_{5/2}$  decaem simultaneamente emitindo um fóton com o dobro da energia da transição de um único fóton, 500nm.

## 2.4 Túlio

O Túlio é um elemento de número atômico 69, massa atômica  $168,9\mu$ , símbolo Tm e configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$ . Em sua forma metálica é fácil de ser trabalhado podendo ser cortado com uma faca, apresenta boa ductilidade e certa resistência a corrosão quando no ar seco. Ele exibe um brilho cinza prateado.

O túlio é utilizado na produção de lasers. Devido ao custo elevado de produção outros usos comerciais para o túlio não foram desenvolvidos, tais como [15]:

- O túlio estável ( Tm-169 ) , bombardeado em reatores nucleares , pode ser usado como fonte de radiação em dispositivos portáteis de raio-X.
- O instável Tm-171 possivelmente pode ser usado como fonte de energia.
- Tm-169 tem potencial uso em materiais magnéticos cerâmicos denominados ferrites, que são usados em equipamentos de micro-ondas.

No presente trabalho foram analisadas as características de emissão do íon trivalente  $Tm^{3+}$  dopado em uma matriz vítrea para possíveis aplicações na construção de materiais ópticos para cavidades de laser. O íon  $Tm^{3+}$  apresenta configuração eletrônica  $[Xe]4f^{12}$ . Serão analisadas as transições  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  e  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  que correspondem as emissões nos comprimentos de onda 480nm (azul) e 660nm (vermelho), respectivamente, como mostrado na figura 4.

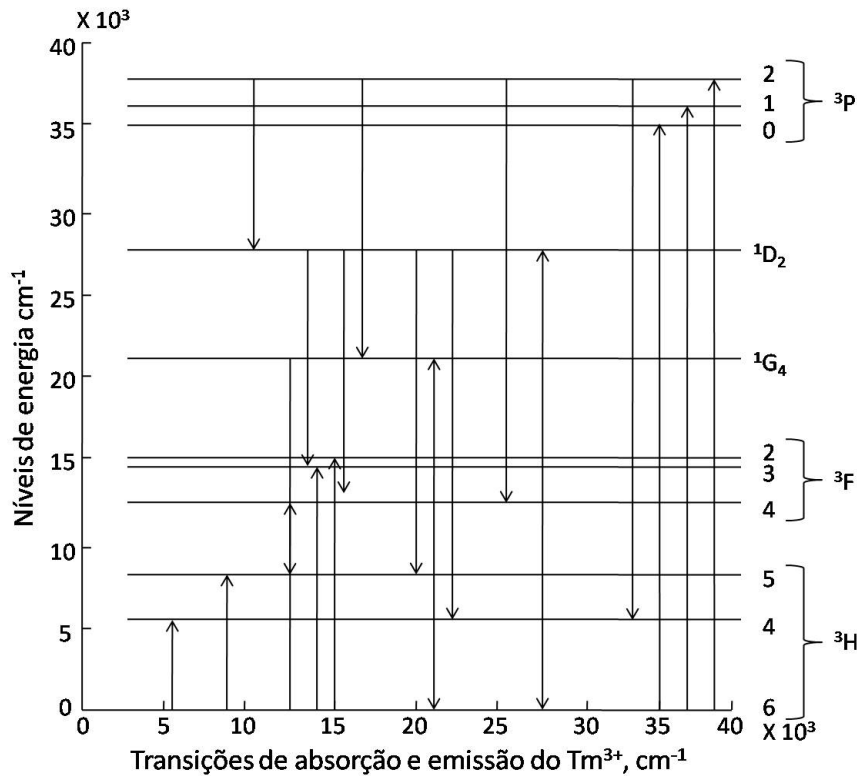


Figura 4 – Diagrama de níveis de energia do  $Tm^{3+}$ .

### 3 NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES

Ao analisar o espectro de emissão dos íons terras-raras em matrizes dopadas com nanocristais semicondutores comparando os resultados com o espectro de emissão das mesmas matrizes sem a dopagem com os nanocristais semicondutores é possível estudar a interação entre estes dois dopantes e investigar a influencia dos nanocristais semicondutores na emissão dos íons terras-raras.

Neste capítulo serão apresentadas algumas informações a respeito das nanopartículas, com um maior enfoque nos nanocristais de semicondutor.

#### 3.1 Aspectos Gerais

Devido as excelentes propriedades dos terras-raras é de grande interesse buscar formas de intensificar sua emissão. A primeira tentativa de intensificar a emissão dos terras-raras utilizando-se nanopartículas foi feita por Malta et al. [16] em 1985, onde foram utilizadas, com êxito, nanopartículas de prata (metálicas) em vidros borossilicatos dopados com  $Eu^{3+}$ .

Segundo a Organização Internacional de Normalização (ISO), uma nanopartícula é um objeto discreto, onde todas as três dimensões cartesianas são menores que 100 nm. A norma define igualmente objetos bidimensionais (nanodiscos e nanoplacas) e unidimensionais (nanotubos e nanofibras). Neste trabalho a nanopartícula utilizada é denominada ponto quântico ou nanocristal de semicondutor. Ela exerce o papel de co-dopantes na matriz vítrea com o intuito de maximizar a emissão dos íons Terras Raras.

Os nanocristais semicondutores são nanopartículas com tamanho menor que 10 nm que apresentam o fenômeno de confinamento quântico. Devido ao confinamento quântico, essas nanocristais semicondutoras (ou pontos quânticos) possuem uma densidade de estados quantizada (figura 5) o que resulta em propriedade ópticas e elétricas diferentes quando comparadas ao seu estado *bulk* (sem confinamento quântico). Eles apresentam características bastante favoráveis quando pensados como co-dopantes intensificadores da emissão dos terras-raras, como uma seção de choque de absorção da ordem de  $10^4$  vezes maior do que a seção de choque de absorção dos terras-raras e dependência energética com o tamanho [17, 18].



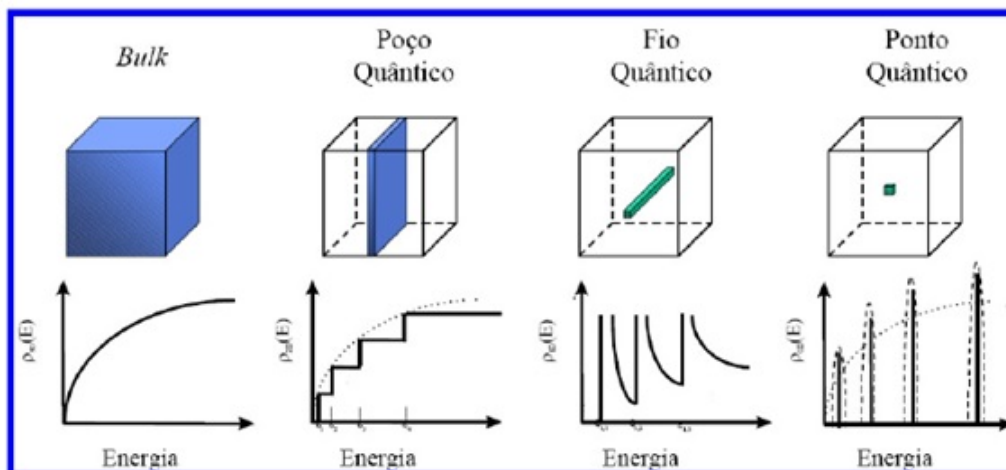


Figura 5 – Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico.

Analisando a figura 5 percebe-se que o confinamento quântico é um efeito que altera significativamente as propriedades da estrutura eletrônica do material, ele leva a estrutura eletrônica de um estado “quase-contínuo”, energia presente em um semiconductor na forma *bulk*, a um estado discreto. Os pontos quânticos são obtidos quando se limita o movimento dos portadores em três dimensões, obtendo assim uma densidade de estados discreta com características similares a átomos, em função disso as propriedades ópticas do material são alteradas.

Outra propriedade óptica conveniente dos pontos quânticos é a dependência entre o *gap* de energia e o tamanho das nanopartículas. É observado que com a redução do tamanho das nanopartículas ocorre um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de ondas menores (ou energias maiores) (figuras 6 e 7) [19,20].

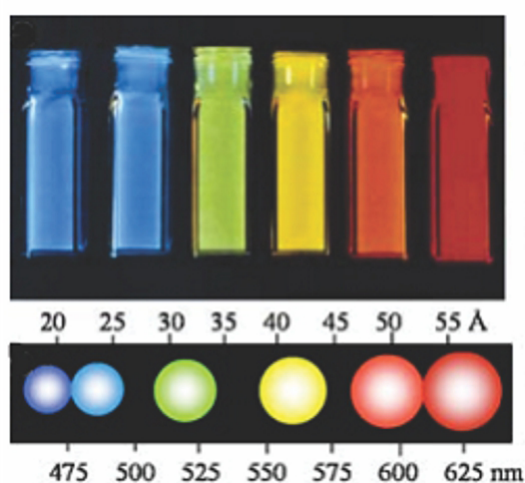


Figura 6 – Dependência da cor da emissão dos pontos quânticos CdSe-ZnS com o tamanho.

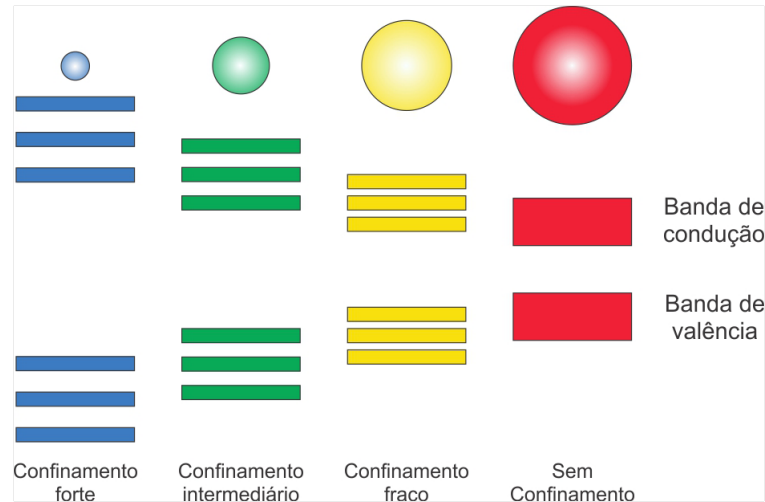


Figura 7 – Diagrama de energia para o confinamento devido ao tamanho da nanopartícula.

Essa característica faz com que a posição do pico de absorção seja previamente conhecida devido ao tamanho das nanopartículas, e isso é calculado através da equação de Brus (equação 3.1). Além da posição do pico de absorção, a forma e largura deste pode ser estimado pela distribuição de tamanho das nanopartículas [20, 21].

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R}, \quad (3.1)$$

onde,  $E_{conf}$  é a energia de confinamento,  $E_g$  é a energia de *gap* do material,  $R$  é o raio da região de confinamento e  $\mu = (m_e^* m_b^*) / (m_e^* + m_b^*)$  sendo  $m_e^*$  e  $m_b^*$  as massas efetivas do elétron e do buraco respectivamente [20, 21].

A transferência de energia entre pontos quânticos e Terras Raras é feita de forma não radiativa. Na literatura, vários autores mostram um aumento na eficiência da luminescência a partir da co-dopagem com nanocristais semicondutores [22–25].

### 3.2 ZnTe (Telureto de Zinco)

O Telureto de Zinco (ZnTe) é um composto químico com a fórmula binário ZnTe. Este sólido é um material semicondutor com um intervalo de banda de energia largo (2.26 eV), que em geral, é um semicondutor do tipo p. O Telureto de Zinco pode ser facilmente dopado, e por esta razão, é um dos materiais semicondutores mais comuns utilizados na optoeletrônica. Ele é importante para o desenvolvimento de vários dispositivos semicondutores, incluindo LEDs azuis, diodos laser, células solares, e componentes de geradores de micro-onda. [26]

O ZnTe é um semicondutor de classe II-VI, com estrutura blenda de Zinco e raio de Bohr de éxciton de 4,6 nm. Os nanocristais de Znte são crescidos no substrato vítreo, ele são sintetizados pelo método de fusão, quando submetidos a determinados

tratamentos térmicos, onde o tamanho médio dos nanocristais de ZnTe é proporcional ao tempo de tratamento térmico. Na tabela 2 são apresentados alguns parâmetros para o ZnTe [20, 27, 28].

Tabela 2 – Alguns parâmetros para o ZnTe [28].

Massa do elétron	$m_e^*$	0,12
Massa do buraco	$m_b^*$	0,6
Constante dielétrica do ZnTe	$\varepsilon$	8,7
Energia de ligação do éxciton	$E_{ex}(meV)$	18,0
Raio de Bohr do elétron (Pr)	$a_{BeZnTe}(nm)$	3,8
Raio de Bohr do buraco	$a_{BbZnTe}(nm)$	0,8
Raio de Bohr do éxciton	$a_{BZnTe}(nm)$	4,6

As nanopartículas semicondutora de ZnTe não apresentam confinamento quântico quando seu raio é maior que 11nm (*ZnTe Bulk*). Para as nanopartículas semicondutoras de ZnTe, os três casos de confinamento quântico são:

- Confinamento fraco: para  $R \gg 3,8 \text{ nm}$ .
- Confinamento intermediário: para  $0,8 \text{ nm} \ll R \ll 3,8 \text{ nm}$ .
- Confinamento forte: para  $R \ll 0,8 \text{ nm}$ .

Para os casos em que há confinamento quântico, sabe-se que os nanocristais de ZnTe apresentam uma banda de absorção óptica centrada em  $390nm$ . Já nos casos aos quais as nanopartículas de ZnTe estão no estado *bulk*, a banda de absorção é deslocada para uma energia menor, se encontrando centrada no comprimento de onda de  $390nm$  [29].

## 4 VIDROS

Neste capítulo serão apresentadas informações importantes a respeito do material utilizado como matriz deste trabalho, o vidro. Inicialmente será introduzida uma breve contextualização histórica, seguida de propriedades gerais do material, tais como: definição, caracterização e aplicações.

Após tratamento das características mais gerais será feita uma pequena análise dos vidros fosfatos (vidro usado como matriz no presente trabalho), enumerando suas principais características, e aplicações.

Por fim serão apresentadas as amostras utilizadas neste trabalho, assim como suas principais características e possíveis aplicações.

### 4.1 História

Os vidros nem sempre foram fabricados pelo homem. Quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente são formados os chamados vidros naturais. Esses vidros são denominados Absidianas e Tectito, e foram os primeiros vidros usados pelos seres humanos possibilitando a confecção de ferramentas de corte durante a Idade da Pedra. As características destes vidros naturais fizeram com que logo alcançassem alto valor ao longo da história, a ponto dos egípcios os considerarem como material precioso, sendo encontrados em adornos nas tumbas e engastados nas máscaras mortuárias de ouro dos antigos Faraós.

Os primeiros registros de vidros fabricados pelo homem não apresentam precisão exata quanto à data, mas segundo relato em sua enciclopédia *Naturalis Historia*, do grande naturalista romano “Plínio o velho” nascido no ano 23 da nossa era, os primeiros registros datam de cerca de 7000 a.C., quando mercadores fenícios descobriram acidentalmente o novo material ao fazerem uma fogueira na beira da praia sobre a qual apoiaram blocos de nitrato de sódio, que serviam para segurar suas painéis. O fogo, aliado à areia e ao nitrato de sódio, originou, pela primeira vez acredita-se, um líquido transparente, o vidro [30–32].

A história dos vidros segue com o casamento entre a cerâmica e o vidro, datada já do Egito antigo. São também do Egito antigo a arte de fazer vidros isentos de cerâmica e a adição de compostos de cobre originando vidros com tonalidades azuladas.

Foi por volta de 200 a.C. que uma das principais técnicas na produção de vidro, a técnica de sopragem, começou a ser utilizada por artesãos Sírios da região da Babilônia e Sidon. Data desta época, também, a utilização de moldes de madeira para a produção de peças de vidro padronizadas. Já os primeiros vidros incolores, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos.

Como pode ser observado com o decorrer das décadas as técnicas de produção de vidro foram se modernizando e aperfeiçoando. A tabela 3 mostra a partir de uma visão sucinta toda a evolução nas técnicas de produção do vidro [30]

Tabela 3 – Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga [30].

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a. C.	Síria (?)	Primeira fabricação de vidros pelos Fenícios.
7000 a. C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos.
3000 a. C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos.
1000 a. C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas.
669-626 a. C.	Assíria	Formulações de vidros encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal.
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor.
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro.
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais.
1200	Alemanha	Alemanha Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados coberto por uma camada de chumbo-antimônio: espelhos.
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies.

A partir do século XVIII, além do desenvolvimento no processo de fabricação dos vidros, foram iniciados estudos que investigavam novas aplicabilidades para esse material, atribuindo a este um papel muito mais relevante do que simplesmente servir de utensílios e peças artísticas. A tabela 4 apresenta os pontos de destaque no que diz respeito aos estudos e desenvolvimento do vidro nos últimos 300 anos.

Tabela 4 – Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos [30].

Data	Estudos e Desenvolvimentos.
1765	Início da produção do vidro cristal.
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles.
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis.
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano.
1863	Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio.
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância.
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos.
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio.
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro.
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento. De Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro.
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros.
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto).
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society.
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa.
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento.
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão.
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França.

## 4.2 Propriedades gerais dos Vidros

### 4.2.1 Definição

A definição de vidro vem sofrendo varias alterações com o passar do tempo e com o aprofundamento dos estudos a respeito do mesmo. Durante a década de 90, essa definição foi publicada em vários livros-texto por diversos autores diferentes. A tabela 5 mostra tais definições.

Tabela 5 – Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 [30].

Autor	[Ano	Definição
Elliott	[1990]	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea.”
Zarzycki	[1991]	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	[1994]	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya	[1994]	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
Shelby	[1997]	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

Uma das definições que mais se perpetuou dentre as apontadas anteriormente foi a de Zarzycki, e até hoje, definimos vidro como “sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea”.

### 4.2.2 Caracterização

Os vidros, diferente dos cristais, não apresentam uma periodicidade em sua estrutura molecular. Isso se dá pelo fenômeno de transição vítrea. A figura 8 apresenta a estrutura

de um vidro comparando-a a estrutura de um cristal. Nela podemos observar as diferentes características estruturais desses materiais.

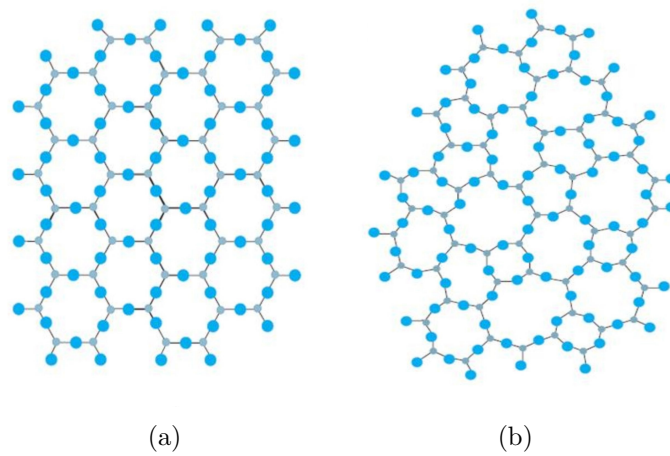


Figura 8 – Imagens das amostras (a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal e (b) representação da rede do vidro ausente de simetria e periodicidade a longo alcance [30].

O fenômeno de transição vítrea ocorre quando se resfria rapidamente um fundido não permitindo assim um rearranjo da estrutura para um estado simétrico e periódico, o que atribui ao vidro sua estrutura amorfa.

Afim de entender melhor o fenômeno de transição vítrea é válido analisar o diagrama volume-temperatura (V-T) da figura 9 que mostra o processo de formação de um vidro.

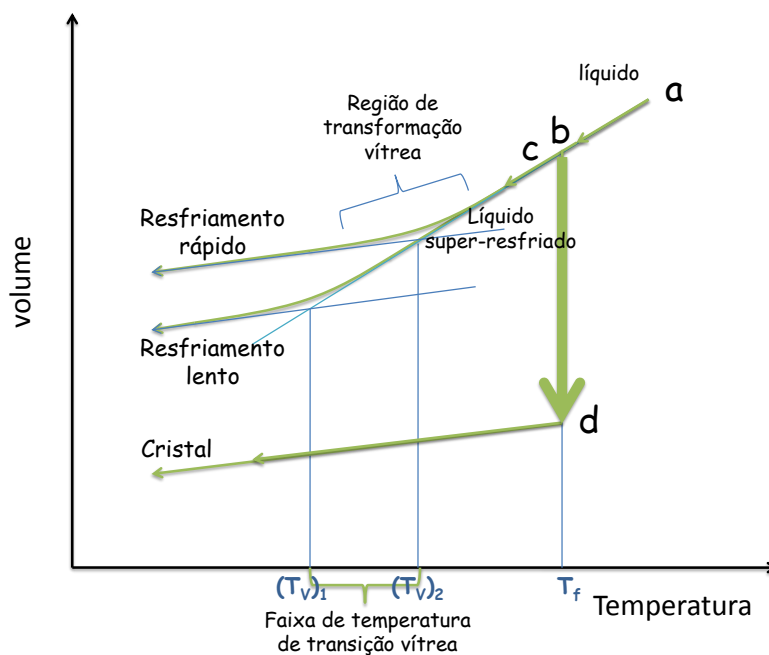


Figura 9 – Diagrama volume-temperatura do processo de formação vítrea. Figura adaptada de [19].



O diagrama apresenta a formação de vidro e cristal a partir do *melt*. No ponto “a” tem-se um determinado volume de material na forma líquida. Esse líquido é resfriado e conforme a velocidade de resfriamento ele pode percorrer os caminhos “abd” (processo de formação de um cristal) ou “abc” (processo de formação de um vidro).

A formação do cristal se dá a partir de um resfriamento lento, onde a estrutura ao chegar à temperatura de fusão ( $T_f$ ) se organiza lentamente. Quando o material sai de temperatura de fusão ele sofre uma brusca redução do volume o que se dá devido ao arranjo cristalino do material. Se ocorrer uma variação rápida na temperatura a estrutura do material não tem tempo suficiente de se organizar formando uma estrutura periódica e cristalina. Se o líquido passa pelo ponto “b” e não se cristaliza tem-se então um estado de super resfriamento onde a viscosidade do líquido aumenta rapidamente. A partir de uma temperatura suficientemente baixa a estrutura do material já não pode mais se rearranjar para ocupar um menor volume, chegando à temperatura de transição vítrea ( $T_v$ ). Essa temperatura pode variar conforme a velocidade de resfriamento o que irá influenciar no volume final do vidro.

Devido a sua estrutura não periódica o vidro se destaca como matriz hospedeira para fabricação de *laser* e fibras ópticas por apresentar propriedades isotrópicas [33].

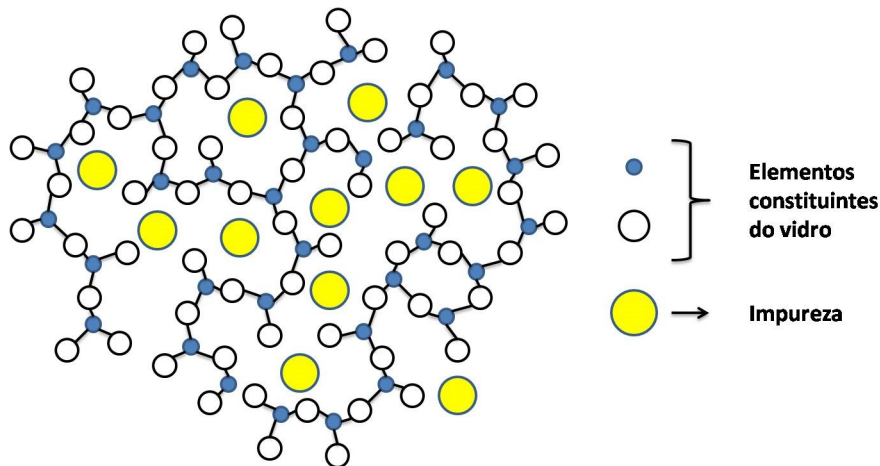


Figura 10 – Localização espacial dos dopantes no vidro. Adaptado de [19].

Na produção do vidro os elementos utilizados como dopantes são tratados como impurezas, substitucionais ou intersticiais, que são inseridos no vidro durante a fabricação e ocupam lugares aleatórios em sua estrutura (figura 10).

Além das propriedades isotrópicas, outras vantagens para utilização do vidro é sua fácil produção em grande escala e formatos diversos baixo custo se comparado com o custo da fabricação de cristais e uma aceitação de grande quantidade de dopantes.

### 4.2.3 Vidros Fosfatos

Vidros fosfatos podem ser utilizados como hospedeiros de terras-raras para produção de meios ativos para laser, o que desperta assim um grande interesse na área tecnológica. Eles apresentam alto coeficiente de expansão térmica e baixa temperatura de transição vítrea quando comparado com vidros silicatos ou boratos. Uma de suas desvantagens é a baixa durabilidade química em ambientes úmidos, além de uma elevada energia de fônons.

Estes vidros são conhecidos desde a década de 1950, entretanto sua utilização era bastante restrita devido a sua baixa durabilidade química em ambientes úmidos. A partir da década de 1980, quando suas propriedades higroscópicas passaram a ser convenientemente ajustadas pela adição de elementos modificadores em sua estrutura, sua utilização foi potencializada.

No presente trabalho serão utilizados vidros fosfatos com aluminato ( $Al_2O_3$ ) como modificador, que tem por principal função aumentar a resistência a umidade, além de aumentar a temperatura de transição vítrea e diminuir o coeficiente de expansão térmica.

A estrutura básica do vidro fosfato é dada por uma rede tridimensional composta por ligações tetraédricas de átomos de fósforo e oxigênio ( $P_2O_5$ ) como mostra a figura 11 [34].

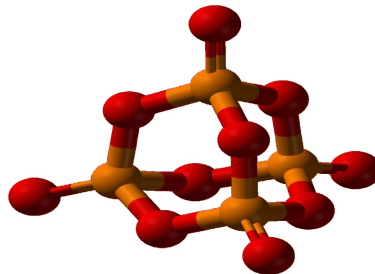


Figura 11 – Estrutura tetragonal do vidro fosfato – Oxigênio (bola vermelha), fosfato (bola laranja).

### 4.2.4 Vidro PZABP

O vidro PZABP tem esse nome devido as iniciais da sua composição nominal  $60P_2O_5 + 15ZnO + 5Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$  [mol%]

O vidro PZABP é vidros fosfatos que apresenta janela óptica larga (alta transparência), indo de 290nm até 3000nm aproximadamente (figura 12) [35].

Na figura 12 pode-se notar uma banda que aparece em torno de 3300nm que é associada as vibrações de estiramento das hidroxilas ( $OH^-$ ) [35].

Outra característica importante a ser mencionada é a temperatura de transição vítrea de um vidro PZABP. Essa temperatura se encontra numa faixa entre 450 °C e 460

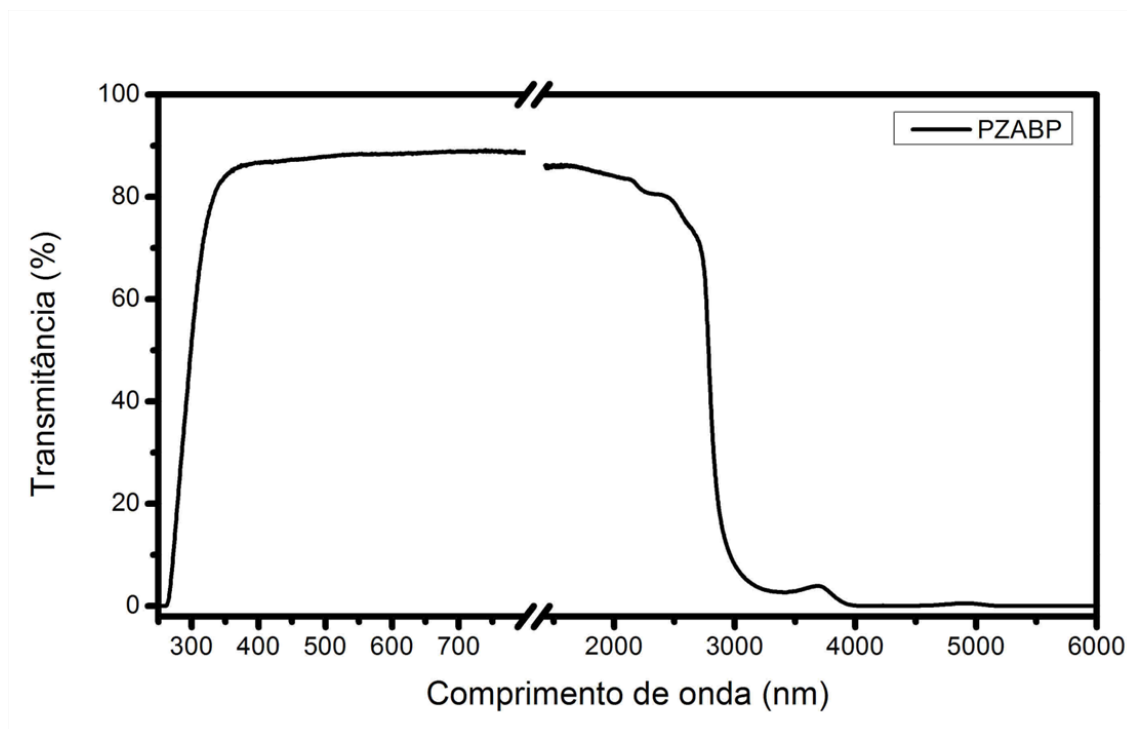


Figura 12 – Espectro de transmitância para a matriz vítrea PZABP [20].

°C [36]. Com base nessa temperatura de transição vítrea é possível afirmar que a interação da luz laser, utilizada nas caracterizações ópticas, com o vidro não é capaz de alterar estruturalmente a composição da matriz PZABP.

## 5 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo serão introduzidos os rudimentos da teoria utilizado na análise e tratamento de dados do presente trabalho. Inicialmente abordaremos a Lei de Lambert-Beer que fala da interação da luz com a matéria de forma clássica. Em seguida trataremos da Teoria de Perturbação Dependente do Tempo e do Coeficientes A e B de Einstein (para emissão espontânea e estimulada) que nos permite entender como ocorre a interação entre o campo eletromagnético e o sistema vítreo. Trataremos ainda a generalização dos coeficientes de Einstein para sistemas com níveis degenerados proposto por McCumber além das formulas de Futchbauer-Ladenburg. Por fim serão abordados os processos de transferência de energia não radiativos.

### 5.1 Lei de Lambert-Beer

A lei de Lambert-Beer relaciona a intensidade de luz incidente e transmitida com a espessura da camada do meio absorvente (caminho óptico percorrido). Ela pode ser enunciada da seguinte forma: *"A intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente"*.

$$dI \propto -I dx \quad (5.1)$$

$$dI = -\alpha I dx \quad (5.2)$$

$$\int \frac{dI}{I} = -\alpha \int dx \quad (5.3)$$

Chegando a equação final da Lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (5.4)$$

onde  $I_0$  e  $I$  são a intensidade de luz incidente e transmitida, respectivamente.  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear e  $d$  é a espessura da amostra. O coeficiente de absorção  $\alpha$  ( $[\alpha]=cm^{-1}$ ) pode ser expresso em função das intensidades de luz incidente e transmitida e da espessura da amostra:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{d \cdot \log e} = \frac{Abs}{d \cdot \log e} \quad (5.5)$$

varia de acordo com o comprimento de onda da luz incidente na amostra. A grandeza  $Abs$  (Absorbância ou densidade óptica) é definida como:

$$Abs = \log \frac{I_0}{I}. \quad (5.6)$$

A absorbância é uma grandeza que varia para amostras de concentrações e espessura diferentes. Já o coeficiente de absorção não apresenta relação com a espessura das amostras.

Para critério de comparação é mais útil utilizar o coeficiente de absorção linear para determinar a taxa de absorção do material em determinado comprimento de onda.

A partir do coeficiente de absorção linear é possível obter uma grandeza denominada seção de choque de absorção ( $\sigma$ ), dada por:

$$\sigma_{0j}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N}, \quad (5.7)$$

onde  $N$  ( $[N] = \text{íon/cm}^3$ ) é a concentração do meio absorvedor e os índices de  $\sigma$  representam os estados fundamental (índice 0) e excitado (índice  $j$ ) [37, 38].

## 5.2 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

Nessa seção é apresentado um resumo da teoria de perturbação dependente do tempo. Ela é utilizada para compreender a interação da radiação eletromagnética com sistemas atômicos tendo como aplicação mais importante para este trabalho a emissão e absorção de radiação por um átomo. Para um estudo mais detalhado dessa teoria é possível encontrá-la na literatura [39] [38].

Da equação de Schrodinger dependente do tempo temos:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (5.8)$$

Ela pode ser resolvida por separação de variáveis da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}, \quad (5.9)$$

em que  $\psi$  satisfaz a equação de Schrodinger dependente do tempo:

$$H\psi = E\psi. \quad (5.10)$$

### 5.2.1 Sistema de dois níveis

Supondo dois estados do sistema não perturbados  $\psi_1$  e  $\psi_2$ . Estes são auto estados do Hamiltoniano não perturbado  $H_0$ :

$$H^0\psi_a = E_a\psi_a \quad e \quad H^0\psi_b = E_b\psi_b, \quad (5.11)$$

e pela ortonormalidade temos:

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (5.12)$$

Qualquer estado pode ser expresso pela combinação linear destes, em especial:

$$\Psi(0) = c_a\psi_a + c_b\psi_b. \quad (5.13)$$

Separando a parte dependente do tempo temos:

$$\Psi(t) = c_a \psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b \psi_b e^{-iE_b t/\hbar}. \quad (5.14)$$

Sabe-se que  $|c_{a,b}|^2$  é a probabilidade da partícula estar no estado  $\psi'_{a,b}$ . A normalização de  $\Psi$  requer que:

$$|c_a|^2 + |c_b|^2 = 1. \quad (5.15)$$

### 5.2.1.1 Sistema Perturbado

Supondo uma perturbação dependente do tempo,  $H'(t)$ . Sendo que  $\psi_a$  e  $\psi_b$  contituem um conjunto completo. A função  $\Psi(t)$  pode ser escrita em função destes com as constantes  $c_a$  e  $c_b$  : como funções de t:

$$\Psi(t) = c_a(t) \psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b(t) \psi_b e^{-iE_b t/\hbar}. \quad (5.16)$$

Resolvendo  $c_a(t)$  e  $c_b(t)$  exigindo que  $\Psi$  satisfaça a equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad \text{em que } H = H^0 = H'(t) \quad (5.17)$$

e aplicando 5.17 em 5.16 temos:

$$\begin{aligned} & c_a [H^0 \psi_a] e^{-iE_a t/\hbar} + c_b [H^0 \psi_b] e^{-iE_b t/\hbar} + c_a [H' \psi_a] e^{-iE_a t/\hbar} + c_b [H' \psi_b] e^{-iE_b t/\hbar} \\ &= i\hbar \left[ \dot{c}_a \psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + \dot{c}_b \psi_b e^{-iE_b t/\hbar} \right. \\ & \quad \left. + c_a \psi_a \left( -\frac{iE_a}{\hbar} \right) e^{-iE_a t/\hbar} + c_b \psi_b \left( -\frac{iE_b}{\hbar} \right) e^{-iE_b t/\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Agora aplicando 5.11 em 5.17 temos:

$$c_a [H^0 \psi_a] e^{-iE_a t/\hbar} + c_b [H^0 \psi_b] e^{-iE_b t/\hbar} = i\hbar [\dot{c}_a \psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + \dot{c}_b \psi_b e^{-iE_b t/\hbar}]. \quad (5.19)$$

Isolando  $\dot{c}_a$  (tomando o produto interno como  $\psi_a$  e explorando a ortogonalidade entre  $\psi_a$  e  $\psi_b$ ):

$$c_a \langle \psi_a | H' | \psi_a \rangle e^{-iE_a t/\hbar} + c_b \langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle e^{-iE_b t/\hbar} = i\hbar \dot{c}_a e^{-iE_a t/\hbar}. \quad (5.20)$$

Utilizamos que:

$$H'_{ij} = \langle \psi_i | H' | \psi_j \rangle, \quad (5.21)$$

$$\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}, \quad (5.22)$$

como  $H'$  é hermitiano  $H'_{ij} = (H'_{ji})^*$ . Multiplicando por  $-(\frac{i}{\hbar})e^{iE_a t/\hbar}$ , temos:

$$\dot{c}_a = \frac{1}{i\hbar} [c_a H'_{aa} + c_b H'_{ab} e^{i(\omega_{ab})t}]. \quad (5.23)$$

Similarmente o produto interno com  $\psi_b$  separa  $\dot{c}_b$ :

$$c_a \langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle e^{-iE_a t/\hbar} + c_b \langle \psi_b | H' | \psi_b \rangle e^{-iE_b t/\hbar} = i\hbar \dot{c}_b e^{-iE_a t/\hbar}, \quad (5.24)$$

logo,

$$\dot{c}_b = \frac{1}{i\hbar} \left[ c_b H'_{bb} + c_a H'_{ba} e^{-i(\omega_{ab})t} \right]. \quad (5.25)$$

### 5.2.1.2 Teoria perturbacional dependente do tempo

Para um  $H'$  suficientemente pequeno, podemos resolver a equação (5.23) utilizando um processo de sucessivas aproximações. Assumindo que em  $t = 0$  o sistema estará no estado  $\psi_a(t = 0)$ , isto é:

$$c_a(0) = 1, \quad c_b(0) = 0. \quad (5.26)$$

**Perturbação de primeira ordem:** Resolvendo as equações diferenciais com as condições acima obtemos:

$$c_a(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int H'_{aa}(t) dt, \quad (5.27)$$

$$c_t(0) = \frac{1}{i\hbar} \int H'_{ba}(t) e^{i(\omega_{ab})t} dt. \quad (5.28)$$

Conhecendo o Hamiltoniano da perturbação é possível resolver am equação (5.23). Isso será feito na próxima seção.

## 5.2.2 Emissão e Absorção de Radiação

### 5.2.2.1 Ondas Eletromagnéticas

Um átomo, na presença de uma onda eletromagnética, responde principalmente ao componente elétrico. Se o comprimento de onda é grande (comparado ao tamanho do átomo) pode-se ignorar a variação espacial do campo, o átomo, então, estará exposto a um campo eletromagnético sinusoidal [39].

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(\omega t) \hat{k}. \quad (5.29)$$

Supondo uma luz monocromática e polarizada na direção  $z$  (caso da luz *laser*). O Hamiltoniano perturbado é:

$$H' = -qE_0 z \cos(\omega t), \quad (5.30)$$

em que  $q$  é a carga do elétron. Temos então,

$$H'_{ab} = -qE_0 \cos(\omega t) \quad em \ que \quad \wp \equiv q \langle \psi_a | z | \psi_b \rangle, \quad (5.31)$$

onde  $\wp$  é denominada radiação de dipolo elétrico.

Tomando a perturbação dependente do tempo em primeira ordem temos:

$$\begin{aligned} c_b(t) &\cong \frac{-\wp E_0}{i\hbar} \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_0 t'} dt' = \frac{-\wp E_0}{2i\hbar} \int_0^t [e^{i(\omega_0+\omega)t'} + e^{i(\omega_0-\omega)t'}] dt' \\ &= \frac{-\wp E_0}{2\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega_0+\omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega} - \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} \right]. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Para facilitar os cálculos restringiremos nossa atenção a frequência de perturbação ( $\omega$ ) que esteja bem próxima a frequência de transição, de modo que o segundo termo do colchete domina, especificamente supomos:

$$\omega_0 + \omega \gg |\omega_0 - \omega|. \quad (5.33)$$

Destacando o primeiro termo dos colchetes na equação (5.32) temos:

$$\begin{aligned} c_b(t) &\cong \frac{-\wp E_0}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t^2}}{\omega_0 - \omega} \left[ e^{i(\omega_0-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_0-\omega)t/2} \right] \\ &= \frac{\wp E_0}{2i\hbar} \frac{\text{sen}[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)} e^{i(\omega_0-\omega)t/2}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

### 5.2.2.2 Absorção, emissão estimulada e emissão espontânea

A partir do coeficiente  $c_b$  calculado na seção anterior sabemos que um átomo num estado  $\psi_a$ , de menor energia, excitado por um feixe de luz polarizada e monocromática tem como probabilidade de transição para um estado de maior energia  $\psi_b$ :

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |c_b(t)|^2 = \left( \frac{|\wp| E_0}{2\hbar} \right)^2 \frac{\text{sen}^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} \quad (5.35)$$

. Nesse processo o átomo absorve energia  $E_b - E_a = \hbar\omega_0$  do campo eletromagnético, se diz que ele “absorve um fóton” (figura 13(a)).

No caso em que o elétron se encontra em um estado de maior energia e é excitado por um feixe de luz polarizado o processo ocorre de forma similar ao caso anterior, com a única diferença de calcularmos nesse caso a probabilidade de uma transição descendente  $P_{b \rightarrow a} = |c_a(t)|^2$ , que é:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \left( \frac{|\wp| E_0}{2\hbar} \right)^2 \frac{\text{sen}^2[(\omega - \omega_0)t/2]}{(\omega - \omega_0)^2}. \quad (5.36)$$

Esse processo, previsto por Einstein, é chamado de emissão estimulada. Ele é um processo não óbvio, visto que uma partícula num estado de maior energia ao ser excitada por um fóton, decai para um nível de menor energia com a mesma probabilidade do processo oposto (que diferente desse é um processo já esperado).



No caso da emissão estimulada, o campo eletromagnético "ganha" uma energia  $\hbar\omega_0$  do átomo; se diz que um fóton entrou e dois fótons saíram - um original que causou a transição e um outro da própria transição (Figura 13(b)). Esse é o princípio por trás do *laser* (*light amplification by stimulated emission of radiation*, em português, amplificador de luz por emissão de radiação estimulada).

Para fins de aplicações futuras vamos supor que a luz coerente e monocromática incida na matéria por um tempo suficientemente grande. Tomando  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  e introduzindo  $V^0 = |\wp|E_0$  como o termo que representa a parte do campo sem dependência temporal. Com o passar do tempo, a probabilidade do átomo ser encontrado no estado  $a$  aumenta. No limite de  $t \rightarrow \infty$ , o valor do pico em  $\Delta\omega = 0$  é  $(V_{ki}^0/4\hbar^2) \rightarrow \infty$ .

Usando a função delta conforme a referência [40], temos:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega^2 t)}. \quad (5.37)$$

Podemos escrever

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{\pi}{2\hbar^2} |V^0|^2 t \delta(\Delta\omega), \quad (5.38)$$

a taxa de transição induzida pode ser escrita como

$$R_{b \rightarrow a} = \frac{dP_{b \rightarrow a}(t)}{dt} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |V^0|^2 \delta(\Delta\omega). \quad (5.39)$$

Há um terceiro mecanismo (além da absorção e da emissão estimulada) pelo qual a radiação interage com a matéria; é chamado de emissão espontânea (figura 13(c)). Nesse caso, um átomo em um estado excitado faz uma transição descendente com a liberação de um fóton, mas sem qualquer campo eletromagnético aplicado para iniciar o processo.

### 5.2.2.3 Perturbações incoerentes

No caso em que o sistema é exposto às ondas eletromagnéticas em uma ampla gama de frequências, nesse caso passamos a ter uma densidade de energia no intervalo de frequência  $\rho(\omega)d\omega$  e a probabilidade de transição líquida assume a forma de uma integral:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \left( \frac{|\wp|E_0}{\hbar} \right)^2 \int_0^\infty \rho(\omega) \frac{\text{sen}^2[(\omega - \omega_0)t/2]}{(\omega - \omega_0)^2} d\omega. \quad (5.40)$$

O termo entre colchetes é precisamente posicionado em  $\omega_0$ , enquanto  $\rho(\omega)$  é bastante largo, de modo que podemos substituir  $\rho(\omega)$  por  $\rho(\omega_0)$  e levá-lo para fora da integral:

$$P_{b \rightarrow a}(t) \cong \left( \frac{|\wp|E_0}{\hbar} \right)^2 \rho(\omega_0) \int_0^\infty \frac{\text{sen}^2[(\omega - \omega_0)t/2]}{(\omega - \omega_0)^2} d\omega. \quad (5.41)$$

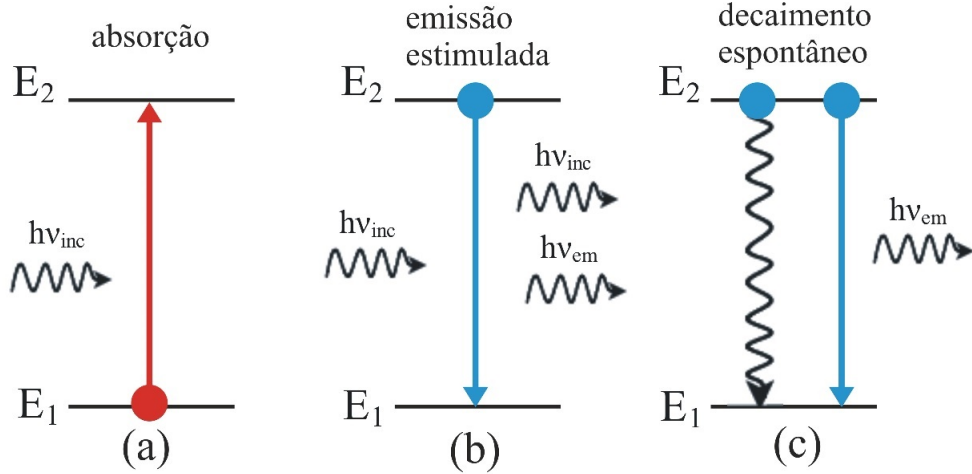


Figura 13 – Três maneiras pelas quais a luz interage com os átomos: (a) absorção, (b) emissão estimulada e (c) emissão espontânea.

Usando a mudança de variáveis para  $x \equiv (\omega_0 - \omega)/2$  e estendendo os limites de integração para  $x = \pm\infty$  (uma vez que a integral é zero fora dos limites de integração) e utilizando a integral definida:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{sen}^2 x}{x^2} dx = \pi, \quad (5.42)$$

encontramos:

$$P_{b \rightarrow a}(t) \cong \left( \frac{|\wp| E_0}{\hbar} \right)^2 \rho(\omega_0) t. \quad (5.43)$$

Nesse caso a probabilidade de transição é proporcional a  $t$ . O fenômeno de “inversão”, característico de uma perturbação monocromática, é removido quando atingimos o sistema com uma dimensão incoerente de frequências. Em especial a taxa de transição ( $R \equiv dP/dt$ ) é agora uma constante:

$$R_{b \rightarrow a} = \left( \frac{|\wp| E_0}{\hbar} \right)^2 \rho(\omega_0). \quad (5.44)$$

Até aqui foi presumido que a onda de perturbação entra na direção  $y$  e é polarizada na direção  $z$ . No caso de um átomo banhado em radiação vinda de todas as direções e com todas as possíveis polarizações, a energia nos campos ( $\rho(\omega)$ ) é compartilhada igualmente entre os diferentes modos. Logo, o que precisamos no lugar de  $|\wp|^2$  é a média de  $|\wp \cdot \hat{n}|^2$ , em que

$$\wp \equiv q \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_b \rangle. \quad (5.45)$$

Sabendo que [39]:

$$|\wp \cdot \hat{n}|^2 = \frac{1}{3} |\wp|^2, \quad (5.46)$$

chegamos a conclusão que a taxa de transição para emissão estimulada do estado  $b$  para o estado  $a$ , sob a influência de luz incidente incoerente e não polarizada de todas as direções, é:

$$R_{b \rightarrow a} = \frac{1}{6} \left( \frac{|\varphi| E_0}{\hbar} \right)^2 \rho(\omega_0), \quad (5.47)$$

em que  $\varphi$  é o elemento de matriz do momento de dipolo elétrico entre os dois estados e  $\rho(\omega_0)$  é a densidade de energia nos campos, por uma unidade de frequência, avaliada em  $\omega_0 = (E_b - E_a)$

### 5.2.3 Emissão espontânea

#### 5.2.3.1 Coeficiente A e B de Einstein

Imaginando um recipiente de átomos com  $N_a$  átomos no estado de menor energia ( $\psi_a$ ) e  $N_b$  átomos num estado de maior energia ( $\psi_b$ ). Seja a taxa de emissão espontânea, e o número de partículas deixando o estado de maior energia por esse processo, por unidade de tempo,  $N_b A$ . A taxa de transição para emissão estimulada, como visto na seção anterior, é proporcional à densidade de energia do campo eletromagnético:  $B_{ba} \rho(\omega_0)$ ; o número de partículas que saem do estado de maior energia por esse mecanismo, or unidade de tempo, é  $N_b B_{ba} \rho(\omega_0)$ . A taxa de absorção é igualmente proporcional a  $\rho(\omega_0)$  - chamando-a de  $B_{ab} \rho(\omega_0)$ ; o número de partículas que se juntam ao nível de maior energia por unidade de tempo é, portanto,  $N_a B_{ab} \rho(\omega_0)$ . Dito isso, então,

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A - N_b B_{ba} \rho(\omega_0) + N_a B_{ab} \rho(\omega_0). \quad (5.48)$$

Se estes átomos estão em equilíbrio térmico com o campo ambiente, o número de partículas em cada nível é constante,  $dN_b/dt = 0$ , e segue-se que:

$$\rho(\omega_0) = \frac{A}{(N_a/N_b) B_{ab} - B_{ba}}. \quad (5.49)$$

Pelo princípio da mecânica quântica, sabemos que o número de partículas com energia  $E$  em equilíbrio térmico à temperatura  $T$  é proporcional ao fator de Boltzmann,  $\exp(-E/k_b T)$ , assim

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{e^{-E_a/k_b T}}{e^{-E_b/k_b T}} = e^{\hbar\omega_0/k_b T}, \quad (5.50)$$

logo,

$$\rho(\omega_0) = \frac{A}{e^{\hbar\omega_0/k_b T} (B_{ab} - B_{ba})}. \quad (5.51)$$

Já a fórmula do corpo negro de Plank nos diz que a densidade de energia da radiação térmica é:

$$\rho(\omega) = \frac{8\pi\omega^2}{c^3} \frac{h\omega}{e^{h\omega/k_b T} - 1}. \quad (5.52)$$

Comparando as duas expressões, concluímos que:

$$B_{ab} = B_{ba} = B \quad (5.53)$$

e

$$\frac{A_{ba}}{B} = \frac{8\pi h\omega^3 n^3}{c^3}, \quad (5.54)$$

onde  $n$  é o índice de refração do meio. A equação (5.53) confirma o que já foi visto anteriormente: a taxa de transição para emissão estimulada é a mesma da absorção. Um novo resultado importante é encontrado na equação (5.54), que nos dá a taxa de emissão espontânea em função da taxa de emissão estimulada [41].

#### 5.2.4 Tempo de vida de um estado excitado

A equação (5.54) nos dá a taxa de transição para a emissão espontânea e temos nela nosso resultado fundamental. Suponha, agora, a promoção de um grande número de átomos para o estado excitado. Como consequência da emissão espontânea, esse número diminuirá com o passar do tempo. Em um intervalo de tempo  $dt$  será perdida uma fração  $A_{21}dt$  desses átomos:

$$dN_b = -AN_b dt, \quad (5.55)$$

supondo que não há nenhum mecanismo para realimentar o sistema, ao resolver para  $N_2$ , obtemos:

$$N_b(t) = N_b(0)e^{-At}. \quad (5.56)$$

O número restante de átomos no estado excitado diminui exponencialmente com uma constante de tempo

$$\tau = \frac{1}{A}. \quad (5.57)$$

Chamamos isso de tempo de vida do estado. Tecnicamente, é o tempo que leva para  $N_2(t)$  chegar a  $1/e \approx 0,368$  do seu valor inicial.

Um átomo no estado excitado tem vários modos de decaimento podendo decair para mais de um estado. Nesse caso, as taxas de transições se somam e o tempo de vida fica

$$\tau = \frac{1}{A_{21}^1 + A_{21}^2 + A_{21}^3 \dots} = \frac{1}{\sum_i A_{21}^i}. \quad (5.58)$$

## 5.3 Teoria de McCumber

A teoria de McCumber [42] generaliza as relações de Einstein para transições de banda larga. Como já mencionado anteriormente o íon  $Yb^{3+}$  apresenta uma banda de absorção bastante larga, o que faz da Teoria de McCumber a ferramenta ideal para o tratamento dos dados obtidos neste trabalho.

Uma matriz vítrea dopada com elementos Terras raras pode facilmente ser considerada um sistema com impurezas distribuídas uniformemente em um dielétrico homogêneo de volume  $V$ . Assumimos que a densidade de população pode ser especificada para diferentes níveis Stark e que a população total é igual a concentração de íons na matriz não variando. Os níveis Stark de energia estão em equilíbrio térmico para cada abertura de nível. As aberturas de nível são causadas pela interação do íon com o meio dielétrico em que estão.

Considerando duas aberturas de níveis, nas quais cada nível individual é nomeado de  $i$  e  $j$ , com  $i = 1$  até  $2J_1 + 1$  para a abertura com menor energia e  $j = 1$  até  $2J_2 + 1$  para a com maior energia.  $J_1$  e  $J_2$  são os números quânticos dos dois estados. Essa situação é mostrada na figura 14.

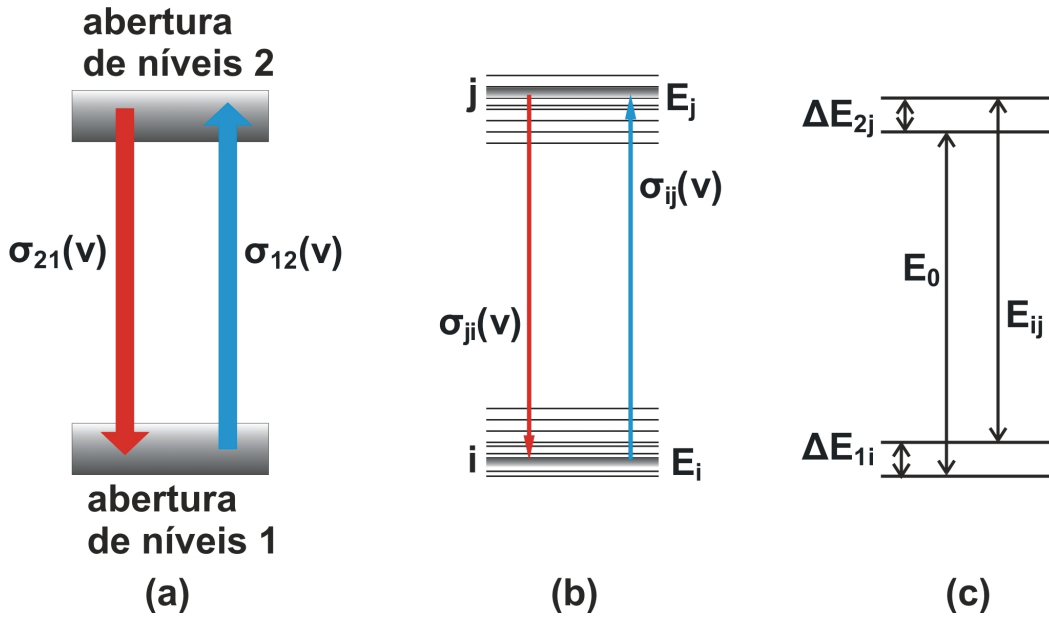


Figura 14 – Representação das transições ópticas entre as duas aberturas de níveis em um sistema dopado com TR. (a)  $\sigma_{21} = \sigma_{12}(\nu)e^{(E-h\nu)/k_B T}$ ; (b)  $\sigma_{ij}(\nu) = \sigma_{ji}(\nu)$ ; (c)  $\Delta E_{2j} = \Delta E_{1i} + E_{ij} - E_0$ .

As seções de choque para as aberturas de níveis 1 e 2 são escritas tomando em conta todas as contribuições individuais de cada nível:

$$N_1 \sigma_{12}(\nu) = \sum_{i,j} N_{1i} \sigma_{ij}(\nu), \quad (5.59)$$

$$N_2\sigma_{21}(\nu) = \sum_{i,j} N_{2j}\sigma_{ji}(\nu), \quad (5.60)$$

onde  $N_1$  e  $N_2$  são a população total de cada uma das duas aberturas de níveis e  $N_{1i}$  e  $N_{2j}$  são a população de cada nível individual  $i$  e  $j$  respectivamente.

Pelos princípios da mecânica estatística, sabemos que no equilíbrio térmico, a distribuição de população entre os diferentes níveis é descrito pela distribuição de Boltzmann. A concentração de íons  $N_{Mk}$  em qualquer nível  $k$  em uma abertura de níveis  $M$  pode ser escrita como:

$$N_{Mk} = N_M \frac{e^{-\Delta E_{Mk}/k_B T}}{\sum_k e^{-\Delta E_{Mk}/k_B T}}, \quad (5.61)$$

onde  $N_M$  é a população na abertura de níveis e  $\Delta E_{Mk}$  é a separação de energia entre  $k$  e o menor nível de energia da separação. A partir destes resultados obtidos nas equações (5.59), (5.60) e (5.61) definimos as seções de choque de emissão e absorção como:

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{1}{Z_1} \sum_{i,j} e^{-\Delta E_{1i}/k_B T} \sigma_{ij}(\nu), \quad (5.62)$$

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{1}{Z_2} \sum_{i,j} e^{-\Delta E_{2j}/k_B T} \sigma_{ji}(\nu), \quad (5.63)$$

onde  $Z_1 = \sum_i e^{-\Delta E_{1i}/k_B T}$  e  $Z_2 = \sum_j e^{-\Delta E_{2j}/k_B T}$  são as funções de partição das duas aberturas de níveis. As equações 5.62 e 5.63 são exatas e válidas para qualquer sistema de íons em equilíbrio térmico com a matriz hospedeira.

As seções de choque da absorção e da emissão entre os níveis individuais das aberturas de níveis,  $i$  e  $j$ , podem ser escritas como [43]:

$$\sigma_{ij}(\nu) = \frac{h\nu}{I} W_{ij}(\nu), \quad (5.64)$$

$$\sigma_{ji}(\nu) = \frac{h\nu}{I} W_{ji}(\nu), \quad (5.65)$$

onde  $I$  é a intensidade da luz na frequência  $\nu$  em uma certa distância dentro do meio.  $W_{ij}$  e  $W_{ji}$  são as taxas de transição induzidas de absorção e emissão entre os níveis  $i$  e  $j$  respectivamente.

Assumindo níveis de energia infinitamente finos interagindo com uma onda plana de frequência angular  $\omega = 2\pi\nu$ . Utilizamos a taxa de transição induzida para um feixe de luz polarizado e monocromático ( equação 5.39), logo as seções de choque de absorção e emissão ficam:

$$\sigma_{ij}(\nu) = \frac{\pi^2}{h^2} \frac{h\nu}{I} |V_{ij}^0|^2 \delta(\nu - \nu_{ij}), \quad (5.66)$$

$$\sigma_{ji}(\nu) = \frac{\pi^2}{h^2} \frac{h\nu}{I} |V_{ji}^0|^2 \delta(\nu - \nu_{ij}), \quad (5.67)$$

onde  $|V_{ij}^0|^2$  e  $|V_{ji}^0|^2$  são os quadrados dos elementos de matriz da parte independente do tempo do potencial de interação ligando os estados  $i$  e  $j$ , e  $\nu_{ij} = (E_{2j} - E_{1i})/h$  é a frequência da transição atômica  $i \longleftrightarrow j$ .

Usando equações (5.66) e (5.67) nas equações (5.62) e (5.63), encontramos a relação entre as seções de choque de emissão e absorção:

$$\frac{Z_2 \sigma_{21}(\nu)}{Z_1 \sigma_{12}(\nu)} = \frac{\sum_{ij} e^{-\Delta E_{2j}/k_B T} |V_{ij}^0|^2 \delta(\nu - \nu_{ij})}{\sum_{ij} e^{-\Delta E_{1i}/k_B T} |V_{ji}^0|^2 \delta(\nu - \nu_{ij})}. \quad (5.68)$$

Escrevendo a energia do nível  $j$  como  $\Delta E_{2j} = \Delta E_{1i} + h\nu_{ij} - E_0$ , onde  $E_0$  é a separação entre as duas aberturas de níveis. Somando sob todos os estados, pela propriedade do Delta de Dirac, os únicos termos não nulos são aqueles em que  $\nu_{ij}$  é igual à frequência do campo  $\nu$ . Logo, a equação (5.68) fica:

$$\frac{Z_2 \sigma_{21}(\nu)}{Z_1 \sigma_{12}(\nu)} = \frac{|V_{ij}^0|^2 e^{-\Delta E_{1i}/k_B T} e^{(E_0 - h\nu)/k_B T}}{|V_{ji}^0|^2 e^{-\Delta E_{1i}/k_B T}}. \quad (5.69)$$

Como o hamiltoniano que descreve a interação entre o campo magnético e o sistema é hermitiano os elementos de matriz  $|V_{ij}^0|^2$  e  $|V_{ji}^0|^2$  são iguais. Logo, a relação entre a seção de choque de absorção e emissão pode ser escrita como:

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{Z_1}{Z_2} \sigma_{12}(\nu) e^{(E_0 - h\nu)/k_B T}. \quad (5.70)$$

Definindo uma energia efetiva  $\epsilon$ , tal que:

$$e^{-\epsilon/k_B T} = \frac{Z_1}{Z_2} e^{E_0/k_B T}, \quad (5.71)$$

a relação descrita na equação (5.70) fica:

$$\sigma_{21}(\nu) = \sigma_{12}(\nu) e^{(\epsilon - h\nu)/k_B T} \quad (\text{Relação de McCumber}), \quad (5.72)$$

que representa a relação de McCumber ou de reciprocidade para as seções de choque de absorção e emissão. Essa é a generalização da relação entre os coeficientes B de Einstein (equação 5.53) que relaciona espectros de emissão e absorção numa mesma frequência. Utilizando-se da relação de McCumber é possível fazer previsões para seções de choque, valores absolutos e distribuições espectrais.

#### 5.4 Fórmula de Futchbauer-Ladenburg

A fórmula de Futchbauer-Ladenburg (FL) [44] relaciona os coeficientes de absorção aos coeficientes A e B de Einstein para um sistema de dois níveis degenerados.

Considere um sistema com dois níveis de energia, 1 e 2, e degenerescências  $g_1$  e  $g_2$ , interagindo com um feixe quase monocromático com densidade espectral  $\rho_\nu(\nu)$  muito fina quando comparada a forma de linha de transição atômica. Podemos assumir que forma de linha é constante através do *range* de frequência da luz de excitação, com seu valor  $g(\nu)$  sendo tomado na frequência de excitação  $\nu_p$ . As taxas de transição induzidas ficam:

$$W_{12} = B_{12}g(\nu_p) \int \rho_\nu(\nu)d\nu = B_{12}g(\nu_p)\rho, \quad (5.73)$$

$$W_{21} = B_{21}g(\nu_p) \int \rho_\nu(\nu)d\nu = B_{21}g(\nu_p)\rho, \quad (5.74)$$

onde as taxas de transição são proporcionais á densidade de energia do *laser* incidente. O número de fótons por unidade de volume por unidade de tempo que se soma ao feixe incidente, é dado pela equação :

$$\frac{dN}{dt} = B_{21}g_{em}(\nu_p)\rho N_2 - B_{12}g_{abs}(\nu_p)\rho N_1, \quad (5.75)$$

onde  $\nu_p$  é a frequência de excitação. Aqui só consideramos o número de fótons coerentes, descartando o processo de emissão espontânea, visto que esse processo não contribui significativamente para o aumento no número de fótons no feixe.

Ao se propagar no meio o feixe é absorvido de acordo com a lei de Lambert-Beer:

$$\frac{dI(x)}{dx} = -\alpha(\nu)I(x), \quad (5.76)$$

onde  $I(x)$  é a intensidade da luz em um lugar  $x$  dentro da amostra e  $\alpha(\nu)$  é o coeficiente de absorção.

A mudança na densidade de energia por unidade de tempo pode ser escrita como [45]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{dN}{dt}h\nu = \frac{d}{dt} \left( \frac{I}{c/n} \right). \quad (5.77)$$

Partindo da equações 5.76 e 5.77 podemos escrever o coeficiente de absorção em termos da população dos níveis e dos coeficientes  $B_{12}$  e  $B_{21}$  de Einstein

$$\alpha(\nu) = \left( B_{12}N_1g_{abs}(\nu_p) - B_{21}N_2g_{em}(\nu_p) \right) \frac{h\nu}{c/n}. \quad (5.78)$$

Usando a relação entre os coeficientes B de Einstein para o caso de níveis degenerados  $g_1B_{12} = g_2B_{21}$ , onde  $g_1$  e  $g_2$  são as degenerescências dos níveis 1 e 2. Com isso o coeficiente de absorção fica:

$$\alpha(\nu) = \left( \frac{g_2}{g_1}N_1g_{abs}(\nu) - N_2g_{em}(\nu) \right) \frac{B_{21}h\nu_0}{c/n} \quad (5.79)$$



Com o objetivo de expressar essa equação em termos de quantidades mensuráveis  $A_{21} = 1/\text{Tempo de vida radiativo}$ , usaremos a relação de Einstein (equação 5.54) escrevendo a equação (5.79) da seguinte forma:

$$\alpha(\nu) = \frac{A_{21}c^2}{8\pi n^2\nu_0^2} \left( \frac{g_2}{g_1} N_1 g_{abs}(\nu) - N_2 g_{em}(\nu) \right) = \sigma_{21}(\nu) N_2 - \sigma_{12}(\nu) N_1 \quad (5.80)$$

Tal que as seções de choque de absorção e emissão têm as seguintes expressões:

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{A_{21}c^2}{8\pi n^2\nu_0^2} g_{em}(\nu) \quad (\text{Relação de FL para emissão 1}), \quad (5.81)$$

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{g_2}{g_1} \frac{A_{21}c^2}{8\pi n^2\nu_0^2} g_{abs}(\nu) \quad (\text{Relação de FL para absorção 1}). \quad (5.82)$$

Integrando equações (5.81) e (5.82), podemos escrever a relação entre seção de choque de emissão e absorção Utilizaremos na análise de dados a equação (5.82) que liga a seção de choque de absorção à taxa de transição radiativa assim obtendo o tempo de vida radiativa da transição.

## 5.5 Processos não radiativos

Um sistema num nível excitado tende a retornar ao seu nível fundamental. Essas transições entre níveis diferentes de energia geralmente são associadas a emissão de fótons (processo radiativo), podendo ser pela emissão de um único fóton com o valor da diferença de energia entre os níveis envolvidos (forma direta), ou pelo processo onde o fóton decai para mais de um nível de energia mais baixo até chegar no estado fundamental (forma indireta).

Entretanto existem outros processos pelos quais um sistema excitado pode retornar ao nível fundamental sem que haja emissão de fótons, estes são denominados processos não radiativos. Nesses processos a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental é dissipada em sua maioria na forma de fônons. Quando a energia de transição é muito grande (energia 3 a 4 vezes maior que o fônon mais energético) o processo envolve a emissão de mais de um fônon.

### 5.5.1 Transição multifônon

A taxa total de transição de um nível mais energético para o nível de menos energia em um lantanídeo é:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nr}, \quad (5.83)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação é a taxa de emissão radiativa e o segundo termo corresponde a transferência de energia de forma não radiativa, onde a energia é transferida para estrutura.

A figura 15 nos dá processo de transição multifônon:

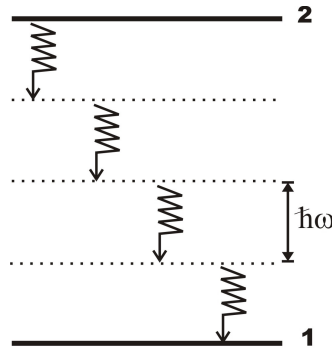


Figura 15 – Transição não radiativa do nível de maior energia 2, para o de menor energia 1 pelo processo de emissão multifônon.

A diferença de energia entre os níveis é repartida pelo número  $n$  de fônons da rede que participaram do processo, com a frequência  $\omega_i$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \sum_i^n \hbar\omega_i. \quad (5.84)$$

A taxa de transição não radiativa entre níveis energéticos do campo cristalino pertencendo a diferentes sítios é predominantemente determinada pela *lei do gap de energia* [46].

$$W_{nr} = \frac{1}{\tau_0} e^{(-a\Delta E/\hbar\omega_M)} \quad (5.85)$$

onde  $a$  e  $\tau_0$  são parâmetros ajustáveis,  $\omega_M$  é relacionado à frequência do fônon de maior energia do meio hospedeiro e  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os níveis. A *lei do gap de energia* assume que a probabilidade de relaxação multifônon depende apenas do número de fônons necessários para fazer a ponte energética entre os níveis envolvidos. Para um aprofundamento sobre o assunto ver as referências [46, 47].

### 5.5.2 Transferência de energia

Outro processo não radiativo muito recorrente é a transferência de energia entre íons. A transferência de energia depende da distância entre os íons, variando com a concentração de íons na matriz. Existem processos de transferência de energia radiativos e não radiativos, ressonantes e assistidos por fônon. Vamos discutir apenas os aspectos mais gerais dos dois processos interessantes a esse trabalho, entretanto, para mais informações sobre o tema ver referência [48].

**Transferência radiativa ressonante:** Nesse processo (figura16) um íon (A) passa de um estado excitado para um estado de menor energia emitindo um fóton. Esse fóton então é reabsorvido por um outro íon (B) da matriz que passa para um nível de maior energia. Os íons A e B não precisam ser do mesmo tipo. Nesse processo a intensidade de emissão do íon A é afetada pela concentração do íon B. A probabilidade desse tipo de transferência de energia está diretamente relacionada com a superposição entre a forma de linha de emissão de A e a forma de linha de absorção de B.

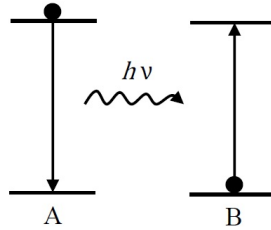


Figura 16 – Transferência de energia radiativa ressonante.

**Transferência não radiativa ressonante:** Nesse processo (figura17) um íon (A) passa de um estado excitado para um estado de menor energia transferindo a energia para um íon (B) antes que ocorra emissão de um fóton. O íon A volta para o estado fundamental e o íon B passa para um estado excitado. Os íons A e B não precisam ser do mesmo tipo. A interação de troca apresenta uma dependência exponencial com a distância entre os íons.

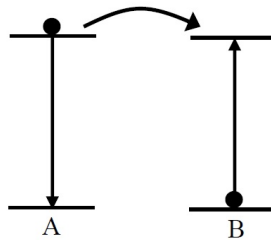


Figura 17 – Transferência de energia não radiativa ressonante.

## 6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo será descrito todo o processo de instrumentação utilizado na caracterização das amostras analisadas bem como a montagem experimental. Serão tratadas as técnicas de absorção óptica, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo.

Inicialmente serão apresentadas os conjuntos de amostras analisados. Em seguida será apresentada uma descrição dos componentes básicos em montagem de espectroscopia óptica. Por fim serão tratadas as técnicas e montagens utilizadas para caracterização das amostras.

### 6.1 Conjunto de amostras

No presente trabalho foram analisados quatro conjuntos de amostras produzidos pelo Professor Dr. Noelio O. Dantas do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia – MG, Brasil. Os sistemas vítreos estudados são fosfatos dopados com íons terras raras  $Yb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  e nanopartículas de ZnTe.

Os quatro conjuntos têm como composição da matriz hospedeira (matriz vítrea)  $60P_2O_5 + 15ZnO + 5Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$  [mol%], chamada matriz PZABP. As dopagens com íons  $Yb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  e  $Te$  variam entre os conjuntos como mostrado abaixo:

- **Conjunto 1:**  $PZABP + [xTm_2O_3]$  (peso %); onde  $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ .
- **Conjunto 2:**  $PZABP + [1Te + xTm_2O_3]$  (peso %); onde  $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ .
- **Conjunto 3:**  $PZABP + [2Yb_2O_3 + xTm_2O_3]$  (peso %); onde  $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ .
- **Conjunto 4:**  $PZABP + [1Te + 2Yb_2O_3 + xTm_2O_3]$  (peso %); onde  $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ .

A figura 18 mostram as fotos dos conjuntos 1, 2, 3 e 4. Pode-se observar que os dois conjuntos dopados com Te apresentam uma coloração rosada enquanto outros dois são transparentes no visível. Isso se dá, pois quando dopada com Te a matriz PZABP forma nanopartículas de ZnTe, o que atribui ao vidro essa coloração.

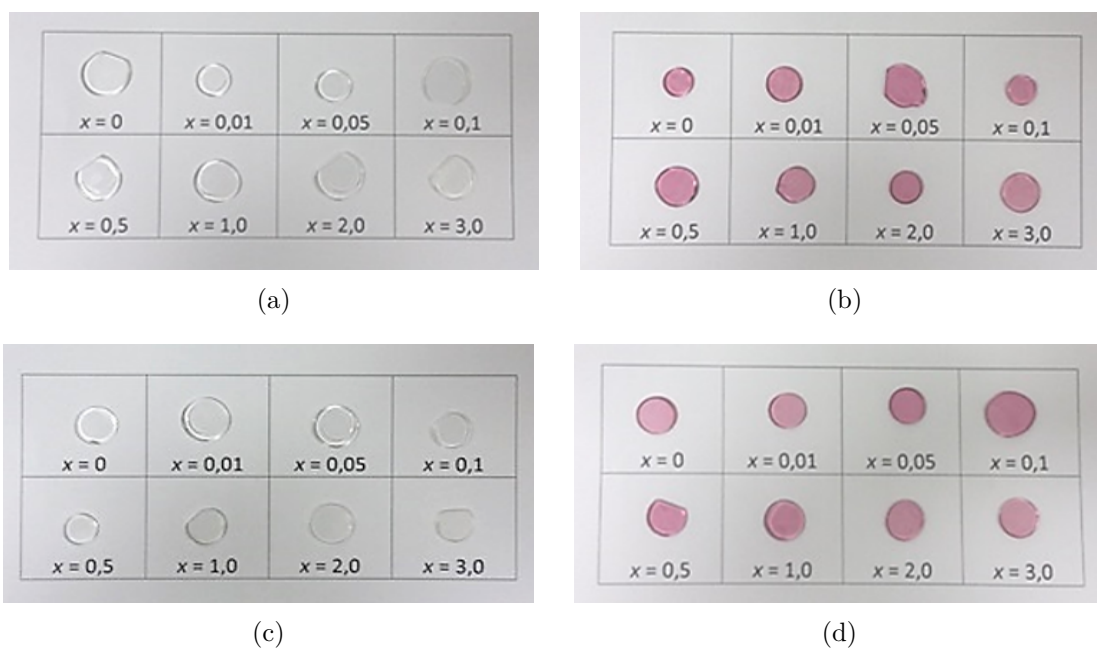


Figura 18 – Imagens das amostras (a) Conjunto 1:  $PZABP + [xTm_2O_3]$  (peso %), (b) Conjunto 2:  $PZABP + [1Te + xTm_2O_3]$  (peso %), (c) Conjunto 3:  $PZABP + [2Yb_2O_3 + xTm_2O_3]$  (peso %), (d) Conjunto 4:  $PZABP + [1Te + 2Yb_2O_3 + xTm_2O_3]$  (peso %).

## 6.2 Densidade

A densidade das amostras foi medida pelo método de Arquimedes e a partir desse resultados foi calculada a densidade iônica.

O método de Arquimedes é utilizado para calcular a densidade de líquidos ou sólidos por meio da imersão total destes em um líquido qualquer (desde que seja conhecido a densidade deste líquido). Tomada a massa do líquido deslocado com  $m_l$ , sabendo que o empuxo ( $E$ ) é determinado pela seguinte expressão  $E = m_l g$  e que  $m_l = \rho_l V$  temos que  $E = \rho_l V g$ , onde  $\rho_l$  é a densidade do líquido e  $V$  é o volume submerso do corpo. O volume de um corpo que se encontra totalmente submerso pode ser expresso em função de sua massa pela equação  $V = m_c / \rho_c$ . Logo  $E = \rho_l (m_c / \rho_c) g$ , e como  $E = m_l g$  temos:

$$\rho_c = \frac{m_c}{m_l} \rho_l \quad (6.1)$$

Para medir a massa do volume de líquido deslocado foi utilizada uma balança, um recipiente com água destilada (visto que sua densidade é conhecida,  $\rho_{\text{água destilada}} = 1$ ) e uma cesta acoplada a um suporte imersa na água destilada, tomando o cuidado para não tocar a parede e o fundo do recipiente. A balança utilizada foi uma balança da Shimadzu, modelo AY220.

Com o arranjo montado, a balança era zerada, os vidros eram colocados cuidadosamente dentro da cesta e suas massas eram medidas em imersão sendo consequentemente equivalentes às massas de líquido deslocado.

Para calcular a densidade de íon das amostras foi utilizada a seguinte expressão:

$$N = \frac{n}{6,2 \times 10^{23}} \times \frac{x\%}{1 + x\%} \times \frac{\rho_c}{M_{composto}} \quad (6.2)$$

onde  $x\%$  é a porcentagem de dopante no vidro,  $\rho$  é a densidade do vidro,  $6,02 \times 10^{23}$  é o número de Avogadro,  $M_{composto}$  é a massa molar do componente da matriz vítrea onde encontra-se o íon estudado e  $n$  é o número de íons estudados em seu respectivo componente da matriz.

Como exemplo, para calcular o número de íons de Yb na amostra  $PZABP + [2Yb_2O_3 + 0,5Tm_2O_3]$  (peso %) temos:

$$N = \frac{2}{6,2 \times 10^{23}} \times \frac{2,5\%}{1 + 2,5\%} \times \frac{\rho_c}{Massa\ molar\ 2Yb_2O_3}, \quad (6.3)$$

onde  $n$  é o termo em negrito e a porcentagem de dopantes no vidro ( $x\%$ ) é a soma dos termos sublinhados.

### 6.3 Componentes utilizados nas montagens de espectroscopia óptica

#### 6.3.1 Monocromador

Os monocromadores são projetados para realizar a varredura espectral das amostras. Monocromadores que varrem regiões espectrais diferentes são semelhantes no que se refere a sua construção mecânica. Os elementos ópticos encontrados em todo monocromador são: (1) lente de entrada que produz uma imagem óptica retangular, (2) uma lente ou espelho colimador que produz um feixe paralelo de radiação, (3) um prisma ou uma rede que dispersa a radiação em seus comprimentos de onda constituintes, (4) um elemento de focalização que forma novamente a imagem da fenda de entrada e a focaliza sobre uma superfície plana chamada plano focal e (5) uma fenda de saída no plano focal que isola a banda espectral desejada [49].

O monocromador utilizado na montagem para realização das medidas de luminescência é um monocromador modelo DK-480 (tipo *Czerny-Turner*) da empresa “*Spectral Products*” (figura 19).



Figura 19 – Monocromador do tipo Czerny-Turner modelo DK480 da Spectra Physics com seu controle externo e o cd de instalação do programa.

Ele é equipado com um sistema que possibilita o ajuste das fendas de entrada e saída na faixa entre  $10\mu\text{m}$  e  $3000\mu\text{m}$ . Tanto o ajuste de fendas, como a seleção e posição da rede utilizada e o alinhamento são controlados por um microprocessador interno que pode ser acessado por um controle externo ou por um programa demonstrativo, escrito em Microsoft Visual Basic TM 16bit versão 4.0 para Windows TM usando a porta RS232 (porta serial) para a comunicação. O diagrama óptico do monocromador utilizado pode ser visto na figura 20.

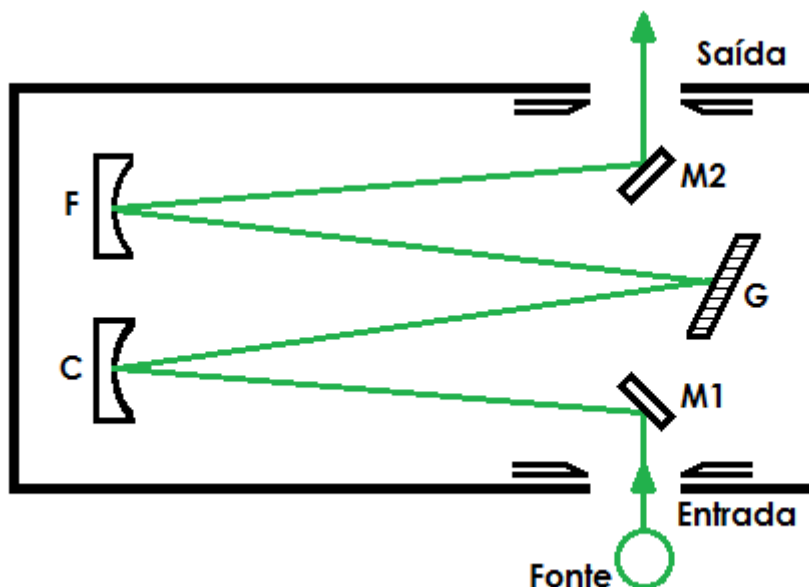


Figura 20 – Desenho esquemático do monocromador, onde M1 e M2 são espelhos planos, C é um espelho colimador, F é um espelho focal e G é a rede de difração.

O comprimento de onda analisado é estipulado pela rotação da rede de difração G. O monocromador possui três redes de difração que permitem uma análise de espectros na faixa entre 185nm e 3000nm. Elas são:

- Rede G1: 600 linhas/mm, com região de atuação entre 350nm e 1300nm;
- Rede G2: 600 linhas/mm, com região de atuação entre 950nm a 3000nm;
- Rede G3: 2400linhas/mm, com região de atuação entre 180nm e 680nm.

### 6.3.2 Detector

O termo detector refere-se a um dispositivo eletrônico, mecânico ou químico que identifica, registra ou indica uma mudança em uma das variáveis de seu ambiente, como pressão, temperatura, carga elétrica, radiação eletromagnética, radiação nuclear, presença de partículas ou moléculas [49].

Na técnica de luminescência foi utilizado um detector InGaAs (IGA-030-H) da “*Electro-Optical System*” que atua entre uma região de 900nm a 1700nm, ele é um detector de semiconductor fotovoltaico, sendo basicamente uma junção tipo p-n polarizada inversamente. A radiação incidente sobre a junção produz pares elétrons-buracos livres que são separados pelo campo elétrico interno aumentando a corrente de difusão dos portadores (figura 21). Através da corrente de difusão é possível medir a intensidade de luz incidente [37,49].

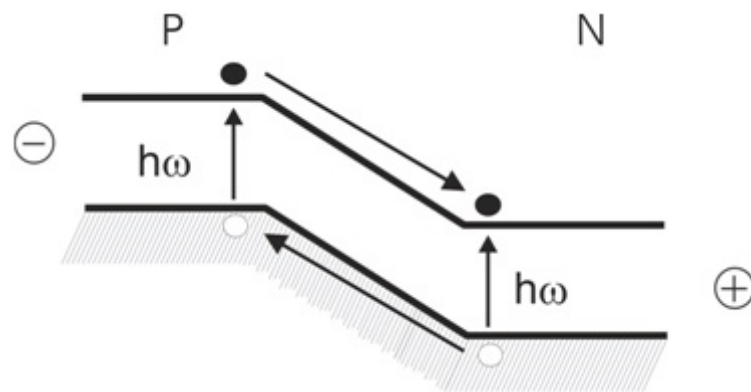


Figura 21 – Junção p-n polarizada reversamente. Os portadores (bola preta representando elétrons e bola branca representando buracos) deslizam para parte com energia menor, aumentando a corrente de difusão.

Na técnica de fotoluminescência resolvida no tempo foi utilizado um detector InGaAs (IGA-010-H) da “*Electro-Optical System*” que atua entre uma região de 800nm a 1700nm que possui o mesmo princípio de funcionamento apresentado anteriormente. Sua única diferença está relacionada ao tempo de resposta, que é da ordem de  $10^4$  vezes mais rápido que o detector utilizado na técnica de fotoluminescência (IGA-030-H).

Na técnica de fotoluminescência, para analisar a região do espectro visível foi utilizada uma fotomultiplicadora de GaAs modelo AD324 da “*Spectral Products*” com uma atuação na região entre 185nm e 900nm com alta voltagem ajustável entre 0V e 1000V.



Fotomultiplicadoras são aparelhos que convertem luz em uma corrente elétrica mensurável. Elas são equipamentos extremamente sensíveis que apresentam um sinal de resposta (intensidade de corrente elétrica) tanto maior quanto maior for a quantidade de luz detectada. A figura 22 mostra de forma esquemática uma fotomultiplicadora típica.

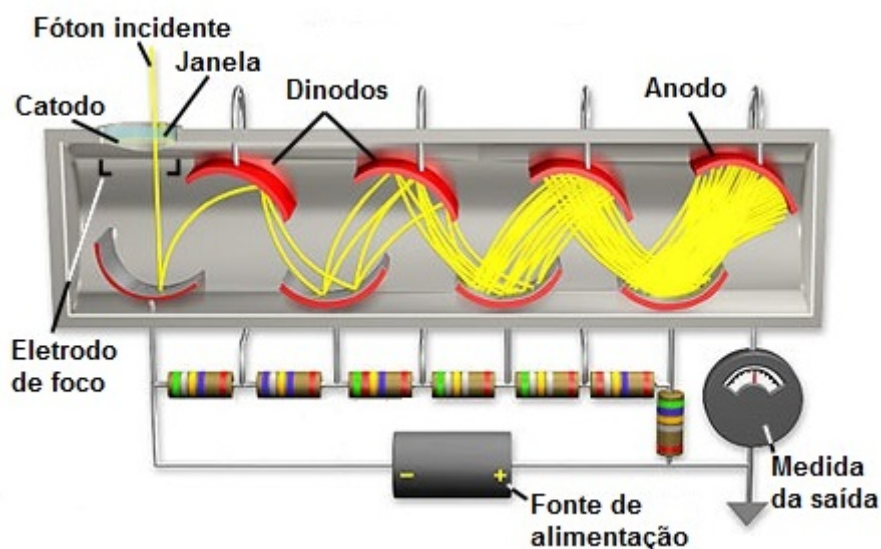


Figura 22 – Esquema de funcionamento de uma fotomultiplicadora

Consiste de um catodo feito de um material fotossensível seguido por um sistema de coleção de elétrons, uma seção multiplicadora de elétrons (ou cadeia de dinodos) e finalmente um anodo. Todas as partes são usualmente colocadas em um tubo de vidro evacuado. A luz entra na fotomultiplicadora por uma janela, o fóton incide no fotocatodo emitindo um elétron via efeito fotoelétrico. Devido a tensão aplicada o elétron é acelerado em direção a uma placa designada dinodo. Ao chocar-se com o dinodo o elétron transfere parte de sua energia para os elétrons do dinodo liberando novos elétrons e multiplicando assim o sinal inicial. Esse processo é repetido ao longo de uma cadeia de dinodos, e quando os elétrons atingem o anodo onde o sinal é coletado formando uma corrente elétrica amplificada e detectável [37].

### 6.3.3 Amplificador de sinais

O amplificador de sinais utilizado foi um amplificador síncrono ou, em inglês, *lock-in*. Esse amplificador permite a recuperação de sinais que se encontram muito contaminados por ruídos fazendo isso através da detecção síncrona. Na detecção síncrona dois sinais são dados ao instrumento, um sinal tem uma frequência fixa e é denominado sinal de entrada enquanto o outro sinal, sinal de referência, diz ao *lock-in* o sinal de interesse. Uma vez que o ruído não possui frequência fixa este não apresentará contribuição para o sinal final como pode ser observado na figura 23.

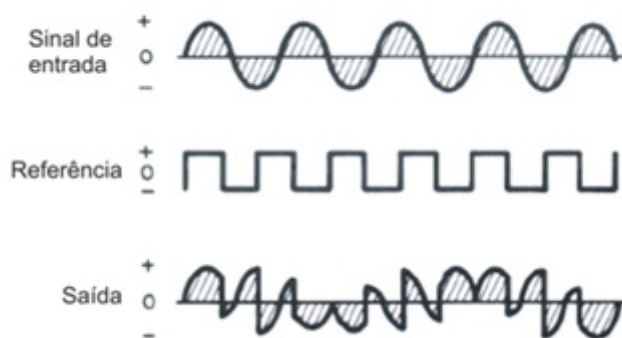


Figura 23 – Representação do sinal obtido por um amplificador do tipo *lock-in*.

O *lock-in* utilizado é o SR530 produzido pela *Stanford Research Systems*, mostrado na figura 24.



Figura 24 – *Lock-in* modelo SR530 da *Stanford Research Systems* (SRS).

#### 6.4 Técnica de Fotoluminescência (FL)

As medidas de fotoluminescência foram feitas a partir de uma montagem própria do laboratório (figura 25) com excitação das amostras com três *lasers* diferentes:

- Laser de He-Cd emitindo em 325 nm com potência de 30mW;
- Laser semiconductor emitindo em 532 nm com potência de 300mW;
- Laser semiconductor emitindo em 980 nm com potência de 1,3W.

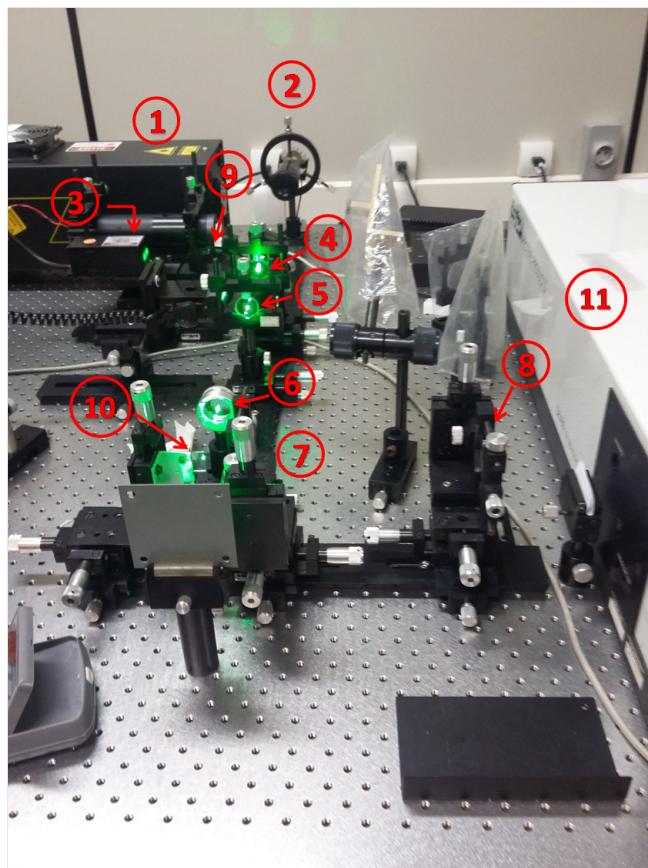


Figura 25 – Montagem experimental utilizada para técnica de fotoluminescência. Onde 1 é o laser de He-Cd que emite em 325 nm; 2 é laser semiconductor que emite em 980nm; 3 é o laser semiconductor que emite em 532nm; 4, 5, 6, 7 e 8 são lentes; 9 é o chopper; 10 é a mostra e 11 é o monocromador.

As medidas foram feitas utilizando-se *lock-in* para amplificar o sinal (com sensibilidade do *lock-in* variando para cada medida), *chopper* com frequência de 200Hz para modular o feixe do *laser*, passo de 0,5nm e tempo de detecção de 100ms. A abertura da fenda do monocromador varia para cada medida sendo especificada no capítulo de resultados, nos gráficos de emissão. A rede do monocromador utilizada para fazer as medidas foi a rede de difração G2 que tem uma região de atuação entre 950nm – 3000nm. O detector utilizado para técnica de fotoluminescência foi o detector InGaAs (IGA-030-H) utilizado para medidas no infra-vermelho.

Foram feitas também medidas de emissão na região do visível, para essas medidas foi utilizada a fotomultiplicadora no lugar do detector. Nas medidas feitas com a fotomultiplicadora não se usa o *lock-in* para amplificar o sinal.

A montagem para a medida de luminescência é apresentada na figura 26.

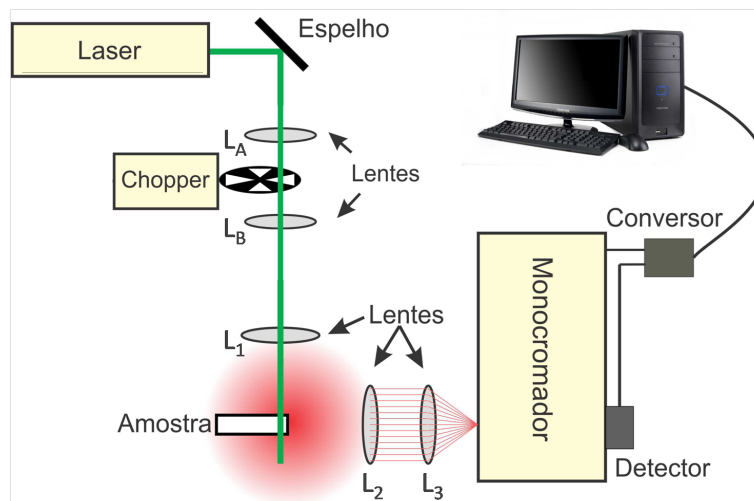


Figura 26 – Esquema de montagem para medida de luminescência do LEM-UFJF.

Na figura 26 as lentes  $L_A$  e  $L_B$  são lentes convergentes com foco de 50mm e 60mm respectivamente, elas são usadas para diminuir o tempo de resposta de modulação do *laser* pelo *chopper* e para melhorar o alinhamento do *laser*. As Lentes  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  possuem foco de 60mm, 30mm e 100mm respectivamente. A lente  $L_1$  possui translado para ajustar o foco sobre a amostra, a incidência do *laser* é perpendicular à amostra e deve ocorrer bem próximo a borda. As lentes  $L_2$  e  $L_3$  possuem translado x, y e z para maximizar o sinal da luminescência emitida pela amostra que chega ao monocromador.

### 6.5 Técnica de Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT)

As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo foram feitas a partir de uma montagem própria do laboratório com excitação das amostras com o *laser* semiconductor emitindo em 980 nm com potência de 1,3W.

O *laser* utilizado na medida de fotoluminescência resolvida no tempo foi escolhido a partir da análise dos resultados obtidos nos espectros de emissão das amostras.

As medidas foram feitas utilizando-se o amplificador de sinal SR445A (Stanford Research Systems) (nessa medida o tempo de resposta do sinal tem que ser muito rápido o que impossibilita o uso do *lock-in* como amplificador de sinal), *chopper* com frequência de 20Hz, para modular o feixe do *laser*. A abertura da fenda do monocromador varia para cada medida sendo especificada no capítulo de resultados nos gráficos de emissão. A rede do monocromador utilizada para fazer as medidas foi a rede G2 que tem uma região de atuação entre 950nm – 3000nm. O detector utilizado para técnica de fotoluminescência é um detector InGaAs (IGA-010-H), que possui um tempo de resposta mais rápido quando comparado ao detector utilizado nas medidas de fotoluminescência. Os dados foram coletados por meio de um osciloscópio Minipa modelo MO-2300 sendo efetuadas 128 médias pelo osciloscópio para cada medida.

A montagem para medida de fotoluminescência resolvida no tempo é apresentada na figura 27.

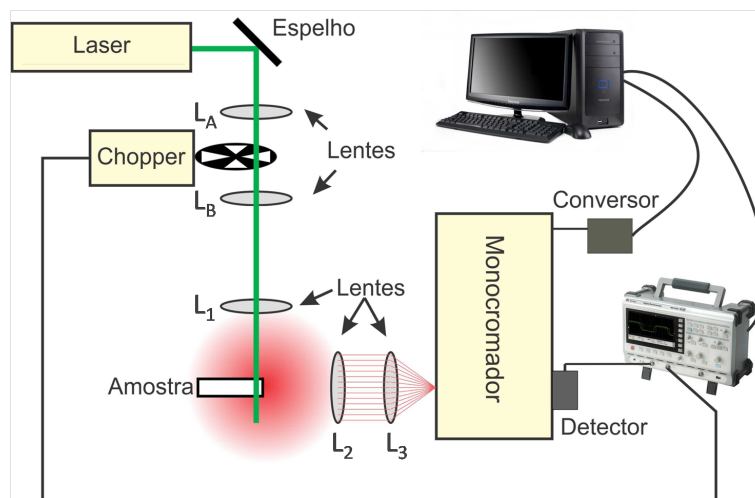


Figura 27 – Esquema de montagem para medida de fotoluminescência resolvida no tempo do LEM-UFJF.

A montagem utilizada na técnica de fotoluminescência resolvida no tempo é praticamente a mesma utilizada na técnica de fotoluminescência com pequenas modificações. Nessa montagem o sinal do detector é enviado para o osciloscópio e o sinal do *chopper* é usado como referência. O monocromador é fixado em um comprimento de onda definido que é especificado nos resultados.

O tempo de resposta do sistema foi medido anteriormente ao tempo de decaimento das amostras com o objetivo de verificar se este influenciaria nos resultados de tempo de decaimento dos íons. O tempo de resposta do sistema foi medido direcionando o próprio feixe laser no detector (com uma intensidade muito baixa, visto que grandes intensidades de luz não podem chegar ao detector) com a mesma frequência do *chopper* utilizada nas medidas de fotoluminescência resolvida no tempo. O laser utilizado foi o laser 980 nm, e como resposta do tempo de decaimento do sistema obtivemos  $t = 0,14927ms$ , que pode ser observado na figura 28.

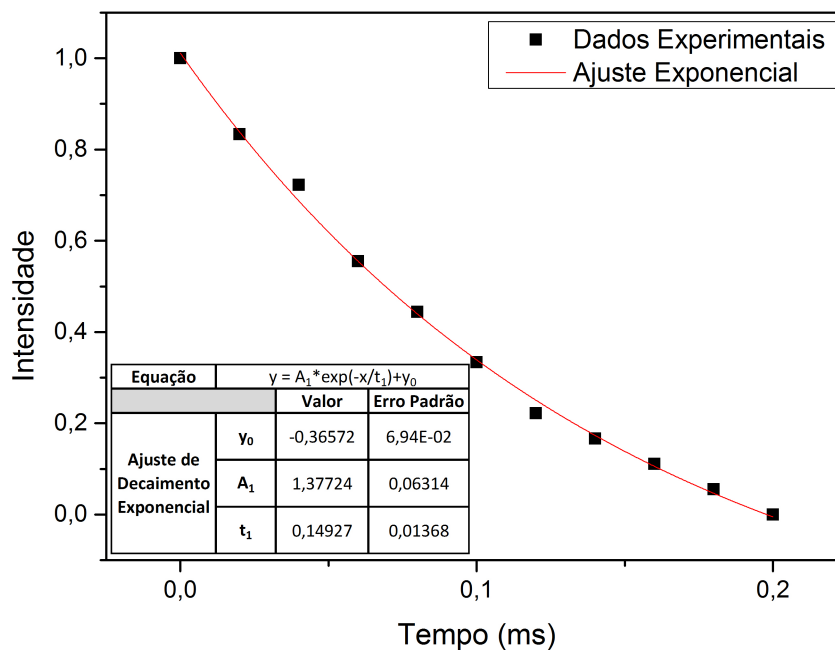


Figura 28 – Tempo de resposta do sistema para o laser de 980 nm.

## 6.6 Técnica de Absorção Óptica (AO)

A análise da absorção óptica das amostras deste trabalho foi feita em temperatura ambiente nas regiões do UV-Vísivel (UV-Vis), infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio (MIR). Para essas técnicas foram usados três espectrofotômetros diferentes.

As medidas de transmitância (ou absorbância) na região do UV-Vis foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro UV-2550 fabricado por *Shimadzu*, mostrado na figura 29.



Figura 29 – Espectrofotômetro UV-Vis *Shimadzu* de duplo feixe modelo UV 2550 que opera na faixa de 190nm a 1100nm.

Este equipamento usa um diodo de silício como detector e é composto de duas lâmpadas como fonte de radiação: uma lâmpada de deutério (190nm – 350nm) e uma lâmpada de halogênio (350nm - 1100nm). Este espectrômetro possui uma resolução espectral de  $0,1nm$ . As medidas foram feitas na região de 330nm até 850nm com passo de  $0,5nm$ . A figura 30 mostra o esquema de montagem do espectrômetro UV-2550.

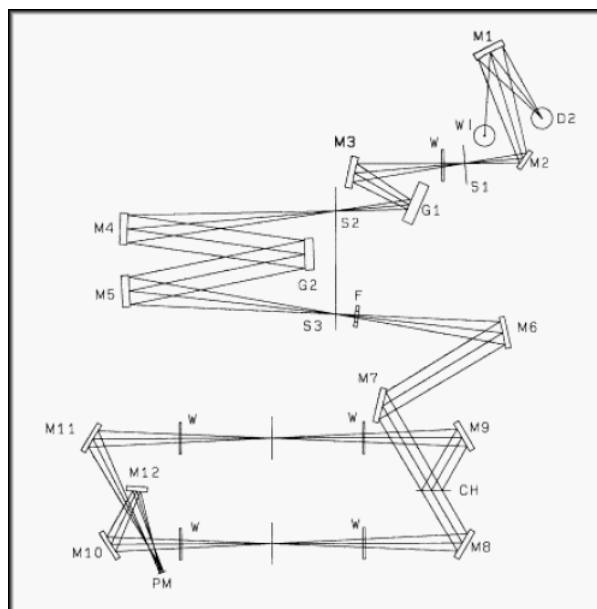


Figura 30 – Montagem do espectrômetro UV-2550. Onde CH é o divisor de feixe; D<sub>2</sub> e W<sub>1</sub> são as lâmpadas de Deutério e Halogênio respectivamente; S<sub>1,2,3</sub> são fendas; F é o filtro; G<sub>1,2</sub> são grades de difração; M<sub>1-12</sub> são espelhos; PM é a fotomultiplicadora e W é a janela de Quartzo.

As medidas na região do NIR foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro MPA FT-NIR (*Fourier Transform Near Infrared*) fabricado pela *Bruker*, mostrado na figura 31.



Figura 31 – Espectrofotômetro MPA FT-IR – NIR *Bruker* que opera na faixa de 780nm a 2780nm.

O MPA possui uma esfera integradora com detector de PbS (780nm-2780nm) e um detector InGaAs (650nm-1725nm) e uma resolução de  $2\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram feitas de 670nm até 2500nm.

As medidas na região do MIR foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro VERTEX-70 FT-IR (*Fourier Transform Infrared*) fabricado pela *Bruker*, mostrado na figura 32.



Figura 32 – Espectrofotômetro Vertex 70 FT-MIR *Bruker* que opera na faixa de  $400\text{cm}^{-1}$  a  $8000\text{cm}^{-1}$ .

O espectrofotômetro Vertex 70 FT-MIR trabalha numa região de  $8000\text{cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$  e sua resolução espectral é de  $0,1\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas na região de  $500\text{cm}^{-1}$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ .

O princípio de funcionamento dos espectrômetros MPA FT-IR – NIR e Vertex 70 FT-MIR é diferente do princípio de funcionamento do espectrômetro UV-Vis, neles é empregado como princípio o interferômetro de Michelson. A espectroscopia FT consiste na geração de um interferograma e pelo cálculo da transformada de Fourier deste interferograma é obtido o espectro de transmitância e/ou absorvância. A figura 33 ilustra o interior de um espectrômetro FT, nela é apresentado o caminho óptico do equipamento FTIR VERTEX 70.



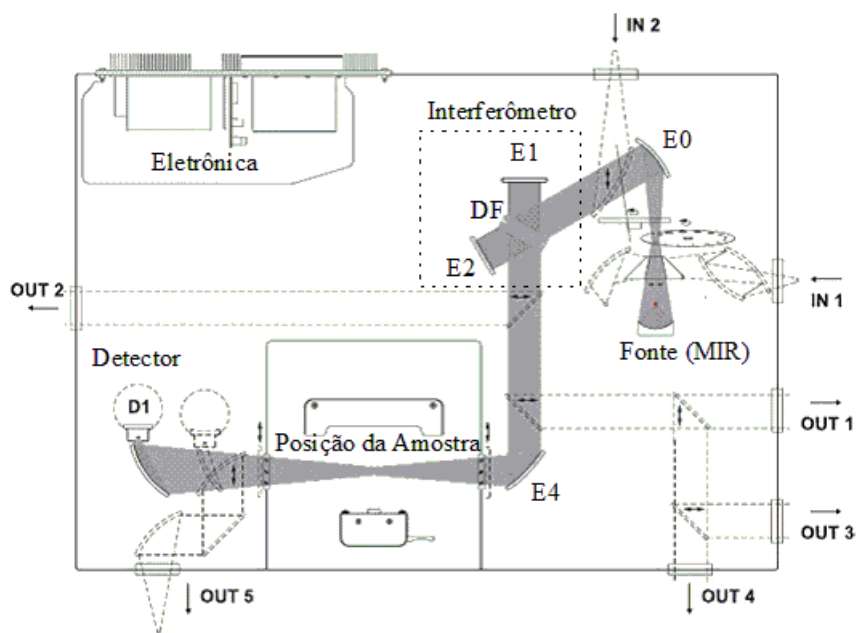


Figura 33 – Espectrofotômetro modelo Vertex 70 FT-MIR da *Bruker*, que opera na faixa de  $400\text{cm}^{-1}$  a  $8000\text{cm}^{-1}$ .

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os dados medidos e analisados. Fizemos a análise de 4 (quatro) conjuntos no total, cada um contendo 8 (oito) amostras. Os detalhes sobre cada conjunto são apresentados na seção 6.1 deste trabalho. Foram feitas medidas de absorção, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo. Todas em temperatura ambiente e usando as montagens descritas no capítulo 6 .

No decorrer das análises, como poderá ser observado neste capítulo, descartamos algumas amostras que não apresentaram emissão dos elementos estudados neste trabalho. Ao final das análises, obtivemos duas amostras que apresentaram bons resultados, sendo cada uma com características diferentes.

### 7.1 Absorção

Fizemos as medidas da transmitância de todas as amostras dos conjuntos na região do UV-Vis, NIR e MIR calculando a absorbância através da equação

$$abs = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7.1)$$

em seguida utilizando o valor da absorbância juntamente com a espessura de cada amostra para calcular o coeficiente de absorção através da equação 5.5.

#### 7.1.1 Conjunto 1 : PZABP + xTm

A figura 34 apresenta o espectro na região do UV-VIS e NIR do conjunto 1. Ela mostra o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda das amostras.

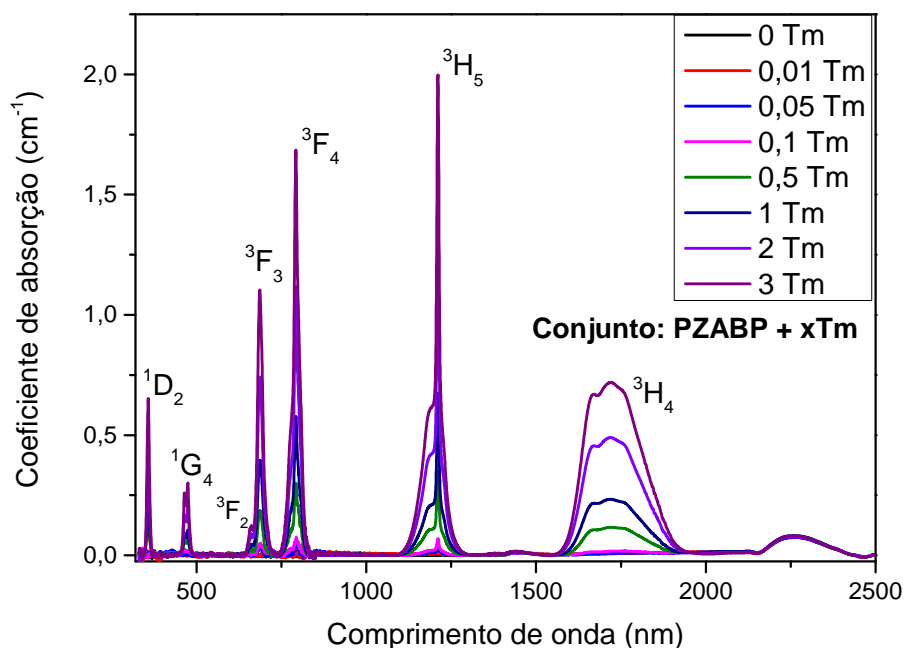


Figura 34 – Espectro de absorção do conjunto PZABP + xTm na região do UV-Vis e NIR.

Podemos observar 6 picos de absorção do Túlio referentes a transição do estado fundamental  $^3H_6$  para os seguintes estados excitados:  $^1D_2$  (357,5 nm);  $^1G_4$  (474,5 nm);  $^3F_3$  (686nm);  $^3F_4$  (792,5nm);  $^3H_5$  (1211nm) e  $^3H_4$  (banda larga de absorção centrada em 1720nm). O pico de maior intensidade se encontra em 1211nm e todos os picos apresentam aumento na intensidade conforme a dopagem de Túlio aumenta.

Para cada espectro encontramos uma linha de base e a subtraímos do espectro original.

A figura 35 mostra a transmitância em função do número de onda na região do MIR do conjunto 1. Os picos apresentados neste espectrograma são referentes ao grupo funcional OH [50] presente na matriz. Analisando o gráfico podemos perceber que as amostras são opacas na região do MIR.

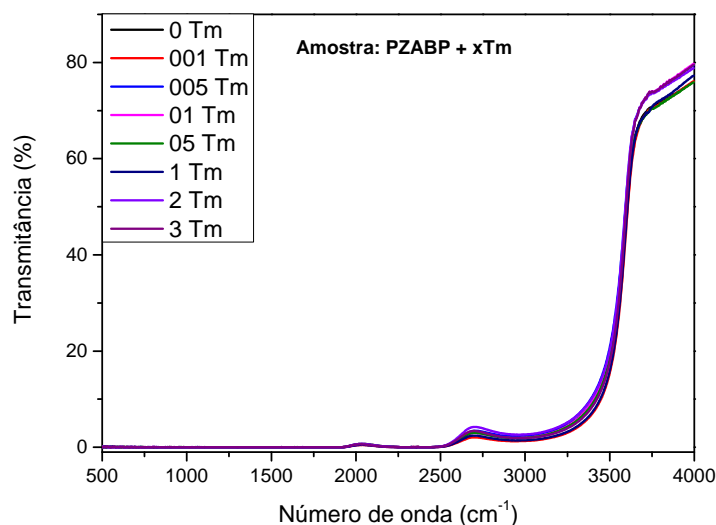


Figura 35 – Espectro de transmitância do conjunto PZABP + xTm na região do MIR.

A figura 36 mostra a área integrada do coeficiente de absorção em função das dopagens das amostras. A área integrada do coeficiente de absorção é utilizada para calcular a taxa de emissão espontânea como mostra a equação 5.82. Utilizamos as transições  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  e  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  para calcular os valores apresentados.

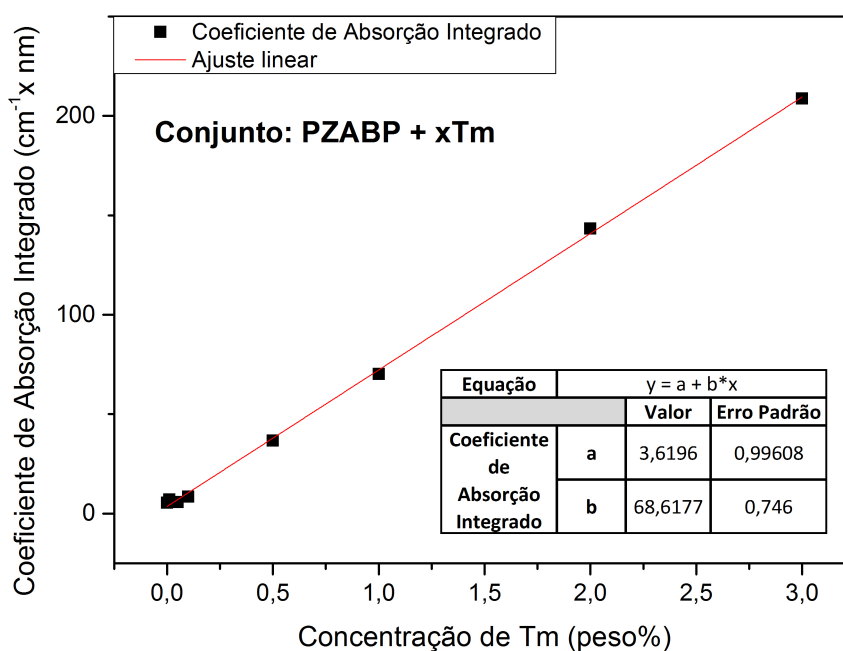


Figura 36 – Soma do coeficiente de absorção integrado das transições  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  e  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  do conjunto PZABP + xTm.

Vemos que os coeficientes tem uma relação linear com a quantidade de dopante, o que está de acordo com a equação 5.7. Onde  $N$  é a quantidade de íons por  $cm^3$  e  $\sigma(\omega)$  é a secção de choque do íon.

A tabela 6 nos mostra os valores do coeficiente de absorção integrado e a espessura das amostras do conjunto PZABP+ xTm variando com a dopagem.

Tabela 6 – Coeficiente de absorção integrado e espessura das amostras do conjunto 1.

Concentração de Dopante (%Tm)	Coeficiente de Absorção Integrado ( $cm^{-1} \times nm$ )	Espessura $\pm 0,001$ (mm)
0,00	5,45	1,810
0,01	7,15	1,870
0,05	5,76	1,851
0,10	8,52	1,851
0,50	36,72	1,844
1,00	70,24	1,894
2,00	143,34	1,829
3,00	208,76	1,901

### 7.1.2 Conjunto 2: PZABP + 1Te + xTm

As mesmas análises anteriores foram feitas no conjunto de amostras dopados com Te (formando nanocristais de ZnTe) e Tm (PZABP + 1Te +xTm).

A figura 37 mostra o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda das amostras do conjunto 2.

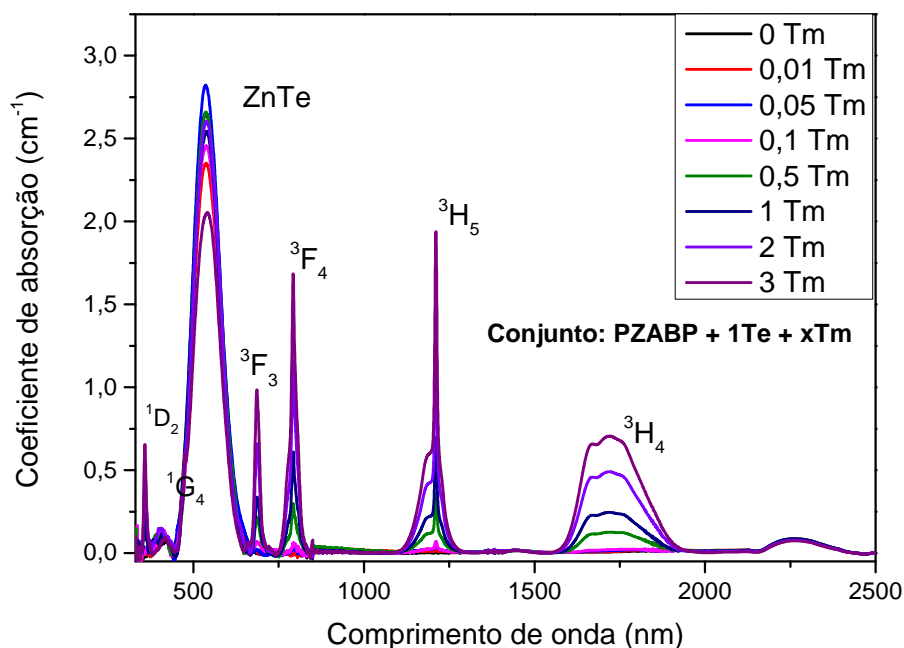


Figura 37 – Espectro de absorção do conjunto PZABP + 1Te + xTm na região do UV-Vis e NIR.

Podemos observar os seis picos de absorção já vistos na figura 37 referentes a dopagem com  $Tm^{3+}$  e uma banda larga de absorção não vista anteriormente. Essa banda, centrada em 536nm (região do visível) é referente aos nanocristais de ZnTe e como pode ser observado, não apresenta nenhuma relação com a dopagem de  $Tm^{3+}$ .

A figura 38 mostra a transmitância em função do número de onda na região do MIR do conjunto 2. Os picos apresentados neste espectrograma não são referentes a dopagem com  $Tm^{3+}$  ou aos nanocristais de ZnTe. Analisando o gráfico podemos perceber que as amostras são opacas na região do MIR.

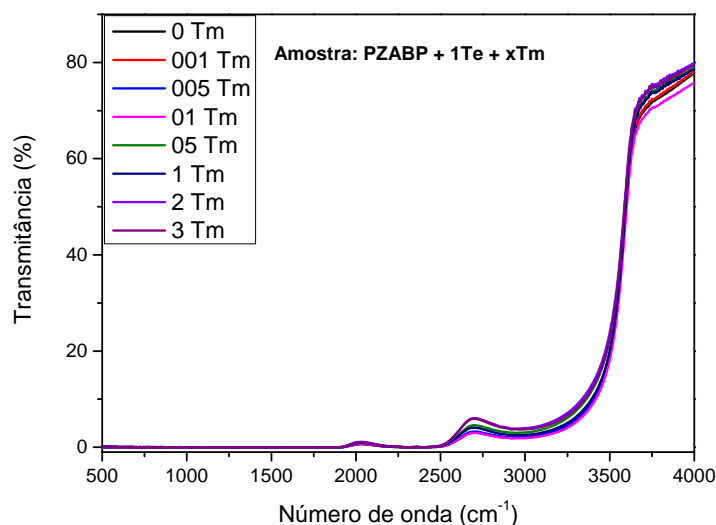


Figura 38 – Espectro de transmitância do conjunto PZABP + 1Te+ xTm na região do MIR.

A figura 39 apresenta a área integrada do coeficiente de absorção em função da dopagem das amostras. Utilizamos as transições  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  e  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  para calcular os valores apresentados.

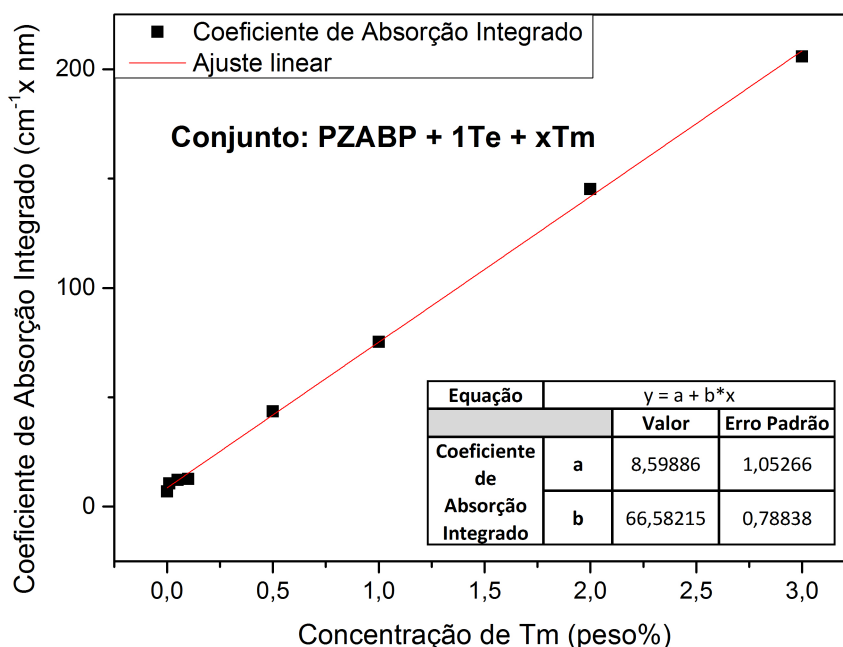


Figura 39 – Soma do coeficiente de absorção integrado das transições  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  e  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  do conjunto PZABP + 1Te + xTm.

Analisando a figura 39 vemos que os coeficientes têm uma relação linear com a

quantidade de dopante.

A tabela 7 mostra o coeficiente de absorção integrado e a espessura das amostras do conjunto 2 variando com a dopagem.

Tabela 7 – Coeficiente de absorção integrado e espessura das amostras do conjunto 2.

Concentração de Dopante (%Tm)	Coeficiente de Absorção Integrado ( $cm^{-1} \times nm$ )	Espessura $\pm 0,001$ (mm)
0,00	6,95	1,709
0,01	10,58	1,729
0,05	12,23	1,683
0,10	12,60	1,665
0,50	43,57	1,582
1,00	75,28	1,631
2,00	145,19	1,625
3,00	205,83	1,695

### 7.1.3 Conjunto 3: PZABP + 2Yb + xTm

As figuras 40 e 41 apresentam o espectro de absorção (regiões do UV-VIS\NIR) e transmitância (regiões do MIR) respectivamente do conjunto de amostras dopados com Itérbio e Túlio.

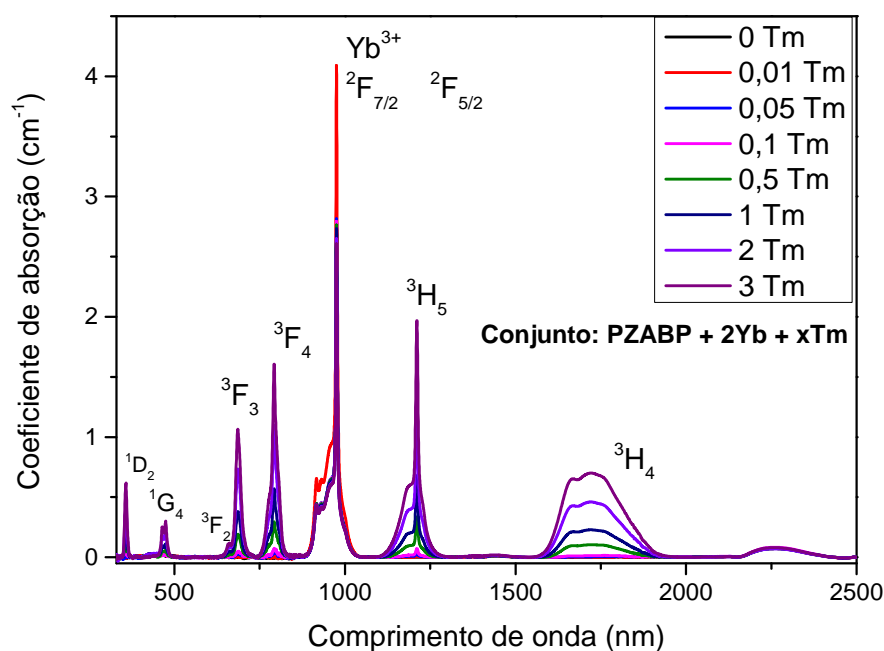


Figura 40 – Espectro de absorção do conjunto PZABP + 2Yb + xTm na região do UV-Vis e NIR.



Na figura 40 podemos observar os picos de absorção do referentes a dopagem com  $Tm^{3+}$  e um novo pico de absorção referente a transição  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  (975nm) do  $Yb^{3+}$  que não varia com a concentração de Túlio. Este pico amostras que o Itérbio apresenta taxa de absorção constante, independento da concentração de Túlio. Podemos observar apenas uma mudança na intensidade de um pico de absorção do  $Yb^{3+}$  com 0,01Tm (peso%), indicando uma variação na dopagem de Itérbio para essa amostra, variação essa não mencionada na composição da amostra.

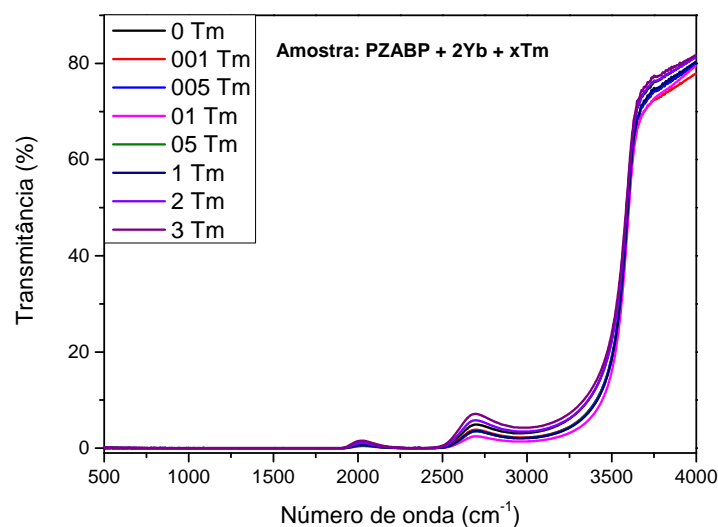


Figura 41 – Espectro de transmitância do conjunto PZABP + 2Yb + xTm na região do MIR.

Na figura 41 novamente podemos ver que as amostras não apresentam picos de transmitância referentes aos dopantes nesta região, sendo opacas na região do infravermelho médio.

A figura 42 apresenta a área integrada do coeficiente de absorção em função das dopagens das diferentes amostras. Utilizamos as transições  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  e  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  para calcular os valores apresentados.

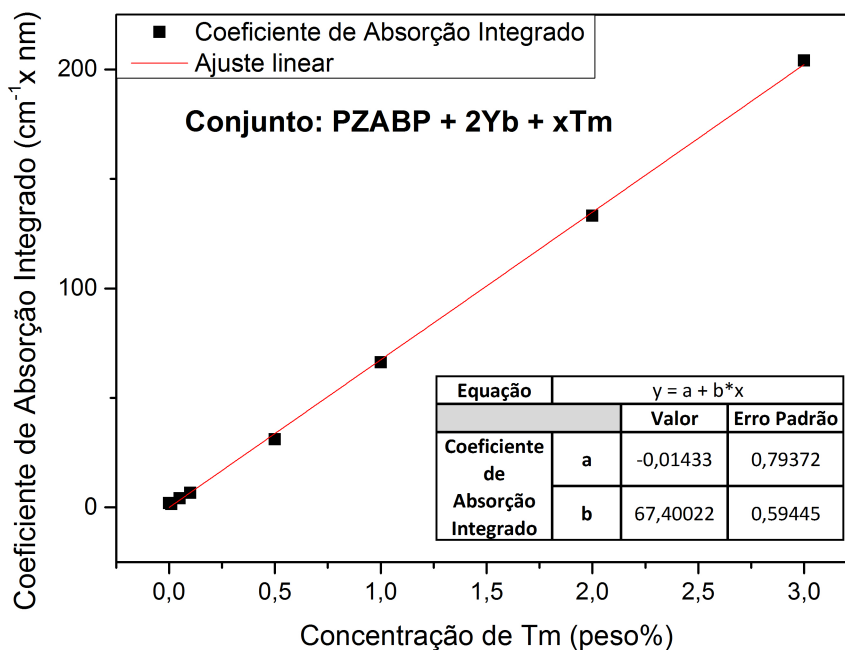


Figura 42 – Soma do coeficiente de absorção integrado nas transições  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  e  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  do conjunto PZABP+ 2Yb+ xTm.

Vemos que os coeficientes têm uma relação linear com a quantidade de dopante ao analisar a figura 42.

A tabela 8 nos mostra o coeficiente de absorção integrado e a espessura das amostras do conjunto 3 variando com a dopagem.

Tabela 8 – Coeficiente de absorção integrado e espessura das amostras do conjunto 3.

Concentração de Dopante (%Tm)	Coeficiente de Absorção Integrado ( $cm^{-1} \times nm$ )	Espessura $\pm 0,001$ (mm)
0,00	1,91	1,627
0,01	1,47	1,801
0,05	4,13	1,831
0,10	6,63	1,954
0,50	31,16	1,964
1,00	66,20	1,877
2,00	133,25	1,660
3,00	204,02	1,557

#### 7.1.4 Conjunto 4: PZABP + 1Te + 2Yb + xTm

As figuras 43 e 44 apresentam o espectro de absorção nas regiões do UV-VIS\ NIR e MIR respectivamente do conjunto de amostras PZABP + 2Yb + xTm .

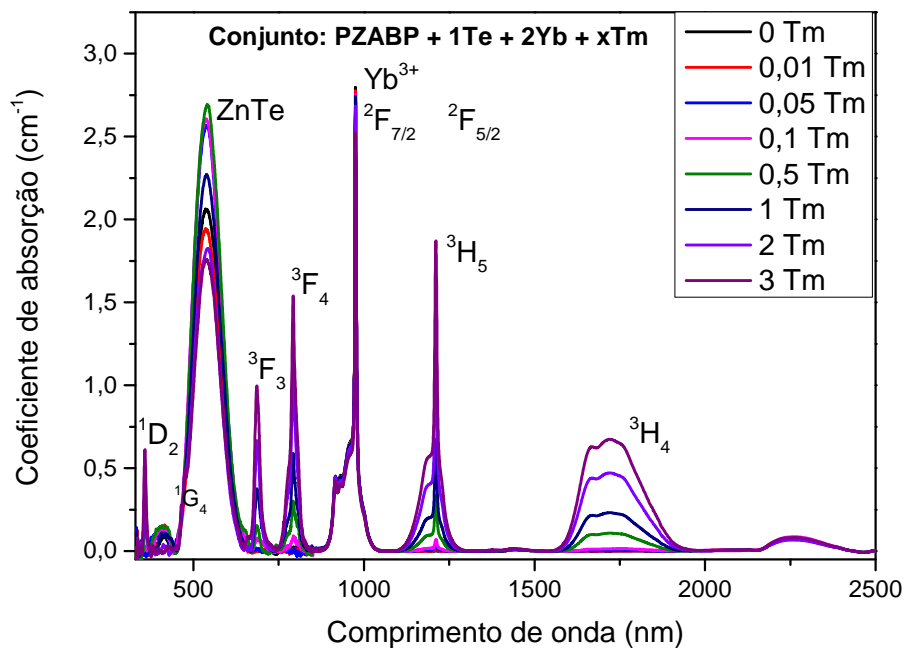


Figura 43 – Espectro de absorção do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xTm na região do UV-Vis e NIR.

Na figura 43, em conformidade com os dados anteriormente apresentados, observamos que as amostras contendo todos os dopantes apresentam os picos referentes a absorção do Túlio e dos nanocristais de ZnTe na região do UV-Vis e na região do infravermelho próximo observamos picos de absorção referentes ao Túlio e ao Itérbio.

Por fim, na figura 44, como já previsto, vemos que as amostras não tem pico de transmissão referentes aos dopantes nesta região, sendo opacas na região do infravermelho médio.

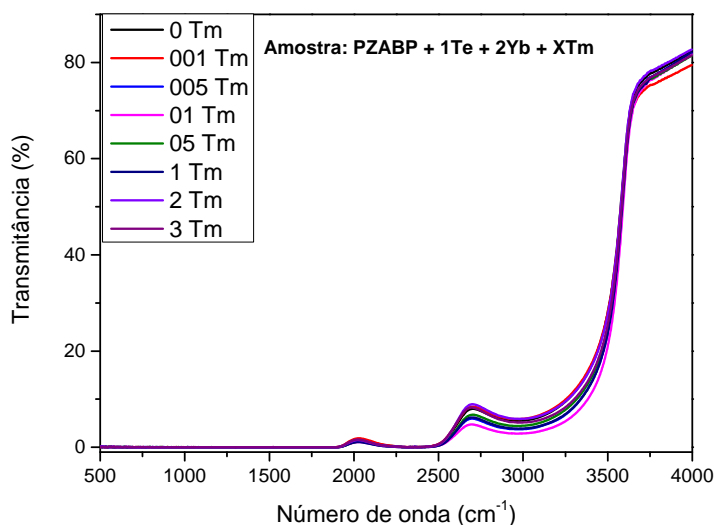


Figura 44 – Espectro de transmitância do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xTm na região do MIR.

A figura 45 mostra a área integrada do coeficiente de absorção em função das dopagens das diferentes amostras. Utilizamos as transições  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  e  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  para calcular os valores apresentados.

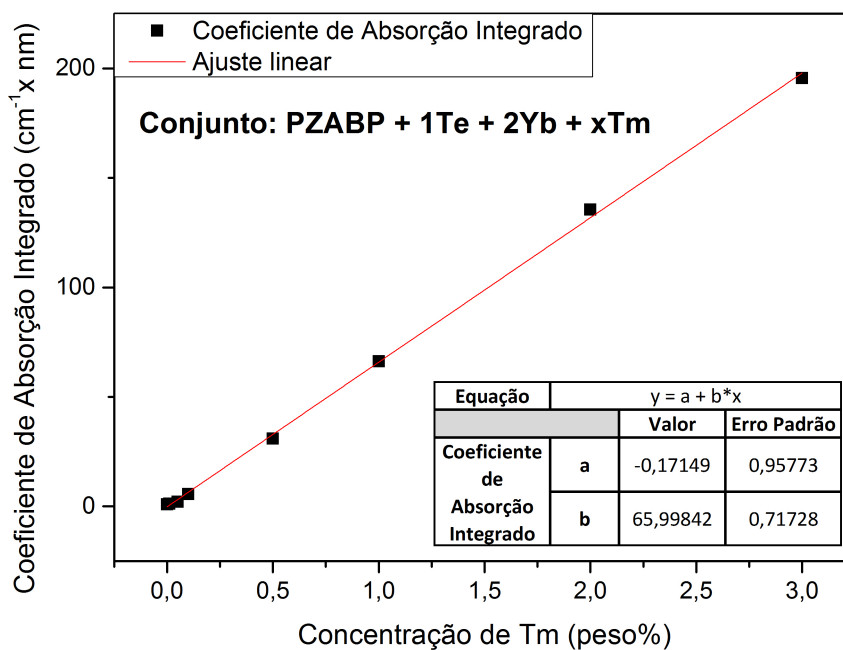


Figura 45 – Soma do coeficiente de absorção integrado das transições  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  e  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xTm.

Analisando a figura 45 vemos que os coeficientes têm uma relação linear com a quantidade de dopante.

A tabela 9 mostra o coeficiente de absorção integrado e a espessura das amostras do conjunto 4 variando com a dopagem.

Tabela 9 – Coeficiente de absorção integrado e espessura das amostras do conjunto 4.

Concentração de Dopante (%Tm)	Coeficiente de Absorção Integrado ( $cm^{-1} \times nm$ )	Espessura $\pm 0,001$ (mm)
0,00	0,96	1,481
0,01	1,22	1,537
0,05	2,14	1,567
0,10	5,58	1,638
0,50	30,89	1,652
1,00	66,25	1,660
2,00	135,60	1,633
3,00	195,53	1,493

#### 7.1.5 Análise Geral

Ao analisar os dados obtidos podemos traçar um gráfico mostrando os picos de absorção de cada dopante nas faixas de frequência observadas. Através destes dados sabemos quais os melhores comprimentos de onda de excitação para cada dopante. A figura 46 mostram os picos de absorção dos conjuntos analisados acima nas regiões do UV-VIS e NIR.

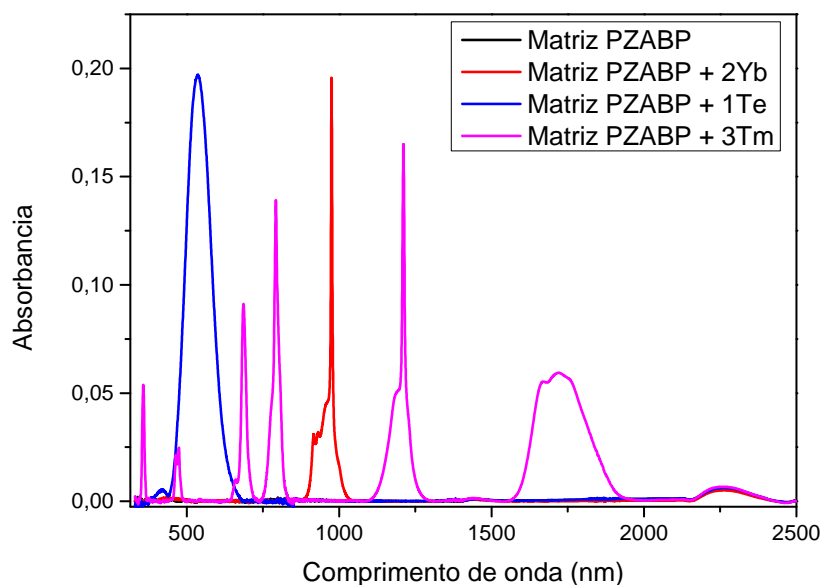


Figura 46 – Picos de absorção das amostras PZABP + 0Tm; PZABP + 2Yb + 0Tm; PZABP + 1Te + 0Tm e PZABP + 1Te + 2Yb + 0Tm, onde é possível identificar os picos de emissão da matriz e de cada dopante separadamente.

## 7.2 Luminescência

A partir dos resultados da fotoluminescência temos como objetivo observar as emissões do  $Tm^{3+}$ , investigando como os nanocristais de ZnTe e o  $Yb^{3+}$  contribuem separadamente e juntos nessa emissão. No decorrer do trabalho fizemos também a análise da emissão do  $Yb^{3+}$  comparando sua emissão nos diferentes conjuntos de amostras e investigando a relação entre as diferentes dopagens de  $Tm^{3+}$  e a intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$ .

### 7.2.1 Conjuntos descartados

Os conjuntos 1 e 2 não apresentaram picos de emissão referentes aos íons estudados do presente trabalho. Seus resultados foram bastante ruidosos, não sendo possível fazer análises embasada nos gráficos de emissão destes conjuntos.

Os resultados da fotoluminescência dos conjuntos 1 e 2 são apresentados no anexo A.

### 7.2.2 Espectro de Emissão no Infravermelho Próximo

As medidas de fotoluminescência no NIR foram feitas excitando as amostras com os *lasers* de 325nm, 532nm e 980nm. Em cada amostra foi medida a luminescência em 3 pontos distintos tendo como resultado final a média destes três valores.

## 7.2.2.1 Laser 325nm

As figuras 47 e 48 mostram os espectros de emissão dos conjuntos 3 e 4 respectivamente. Nelas é observada a intensidade de luz detectada em função do comprimento de onda das amostras. A sensibilidade do lock-in foi utilizada em  $200\mu V$  e  $1mV$  para os conjuntos 3 e 4 respectivamente (nos gráficos trabalhamos com as mesmas sensibilidades por fins de comparação de resultados).

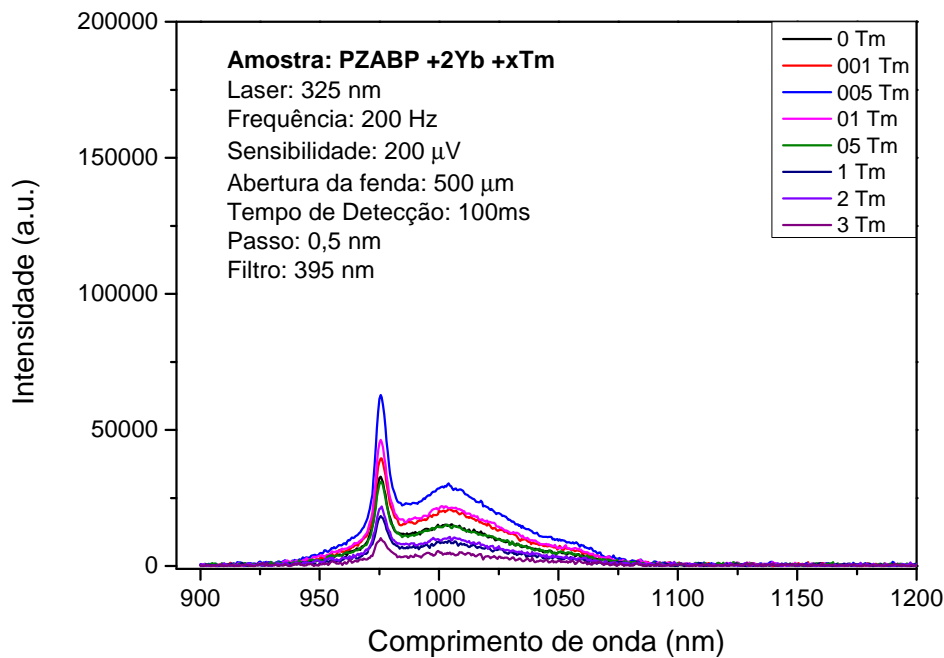


Figura 47 – Espectro de emissão do  $Yb^{3+}$  para amostras do conjunto 3 com bombeio em 325nm, em função da concentração de  $Tm^{3+}$ .

O espectro da figura 47 apresenta dois picos de emissão do  $Yb$  centrados em 975,5nm e 1004nm. Esses picos crescem conforme a dopagem de  $Tm^{3+}$  aumenta até o percentual de  $Tm^{3+}$  chegar a 0,05Tm (peso%), a partir desse valor a intensidade dos picos passa a ter outro comportamento, e decresce com o aumento da dopagem de  $Tm^{3+}$ . Esse comportamento, no qual a intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  decai com aumento da dopagem de  $Tm^{3+}$ , indica uma transferência de energia (de forma não radiativa) do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ . Partindo da análise acima chegamos à conclusão que a amostra com maior intensidade de emissão para o  $Yb^{3+}$  é a amostra dopada com 0,05Tm (peso%). É importante ressaltar que a amostra dopada com 0,01 $Tm^{3+}$  apresenta uma dopagem de  $Yb^{3+}$  superior quando comparada as demais amostras (figura 40).

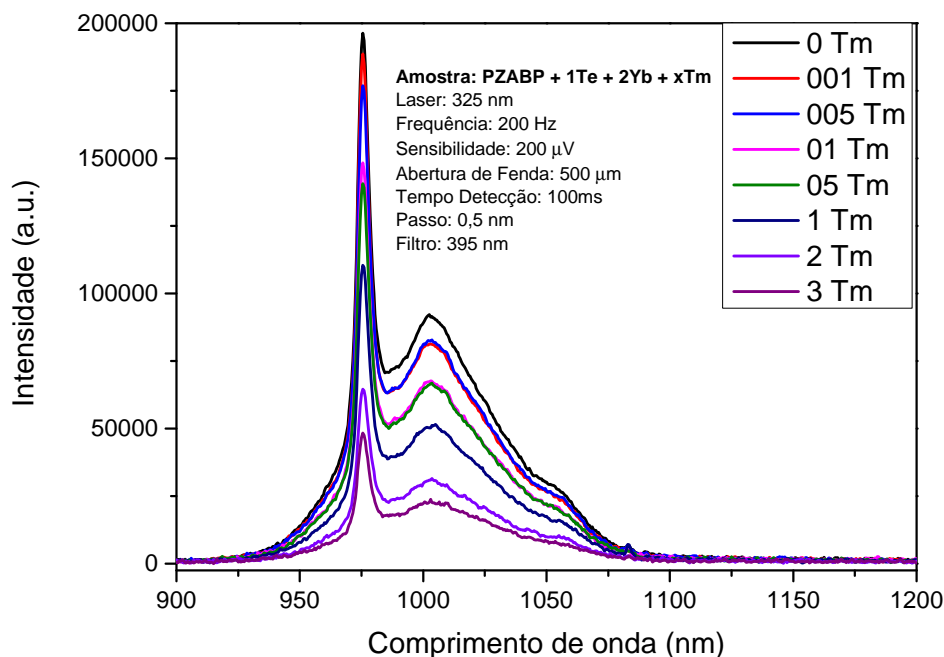


Figura 48 – Espectro de emissão do  $Yb^{3+}$  para amostras do conjunto 4 com bombeio em 325nm, em função da concentração de  $Tm^{3+}$ .

O espectro apresentado na figura 48 possui os mesmos dois picos de emissão do  $Yb^{3+}$  que foram mostrados na figura 47 (amostras que não possuem nanocristais de ZnTe), entretanto, diferente das amostras anteriores, a intensidade das amostras deste conjunto decresce com o aumento da dopagem de  $Tm^{3+}$  em todas as dopagens, o que indica transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$  em todas as amostras do conjunto 4.

Além da diferença mencionada acima, comparando os dois gráficos podemos observar uma aumento considerável na intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  para amostras com nanocristais de ZnTe, onde a intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  é aproximadamente 3 vezes maior nas amostra do conjunto 4 (com nanocristais de ZnTe). Isso nos indica novamente o processo de transferência não radiativa, mas desta vez dos nanocristais de ZnTe para o íon  $Yb^{3+}$ .

#### 7.2.2.2 Laser 532nm

A figura 49 e 50 mostram os espectros de emissão dos conjuntos 3 e 4 respectivamente. Nelas é observada a intensidade de luz detectada em função do comprimento de onda das amostras. A sensibilidade do lock-in é utilizada em  $200\mu V$  e  $2mv$  para os conjuntos 3 e 4 respectivamente (nos gráficos trabalhamos com as mesmas sensibilidades por fins de comparação de resultados).



O *laser* de 532nm bombeia diretamente na banda de absorção dos nanocristais de ZnTe (figura46). Utilizaremos este *laser* com a finalidade de avaliar se há transferência dos nanocristais de ZnTe para os íons  $Tm^{3+}$  e/ou  $Yb^{3+}$ . Foi analisada a região de 900nm a 1060nm e de 1080nm a 1200nm com o intuito de evitar a segunda ordem de difração do *laser* que ocorre em 1064nm.

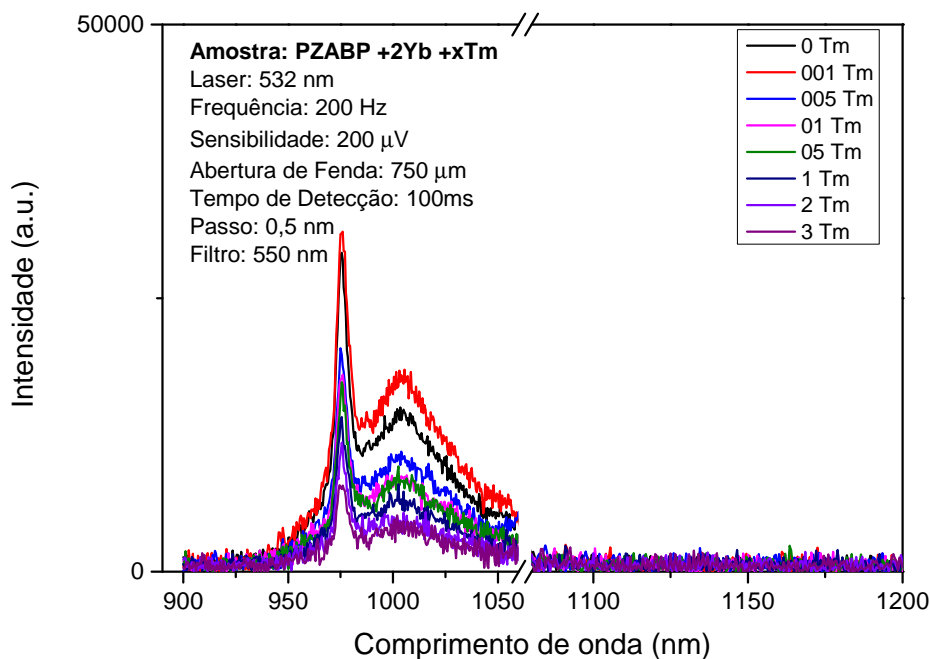


Figura 49 – Espectro de emissão do  $Yb^{3+}$  para amostras do conjunto 3 com bombeio em 532nm, em função da concentração de  $Tm^{3+}$ .

Novamente encontramos nessas amostras dois picos de emissão do  $Yb^{3+}$  centrados em 976nm e 1004nm. O gráfico apresentado é bem parecido com o gráfico da figura 47 (mesmo conjunto bombeado com 325nm), entretanto, neste caso as intensidades de emissão decresce conforme a dopagem de  $Tm^{3+}$  aumenta. O único pico que não possui esse comportamento é o pico da amostra dopada com 0,01Tm (peso%), que pela análise do gráfico 40 apresenta uma dopagem de  $Yb^{3+}$  superior às demais amostras. Novamente as análises dos picos de emissão do  $Yb^{3+}$  indicam um processo de transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ .

Para esse bombeio a amostra que apresenta maior intensidade de emissão é a amostra com dopagem de 0,01Tm(peso%).

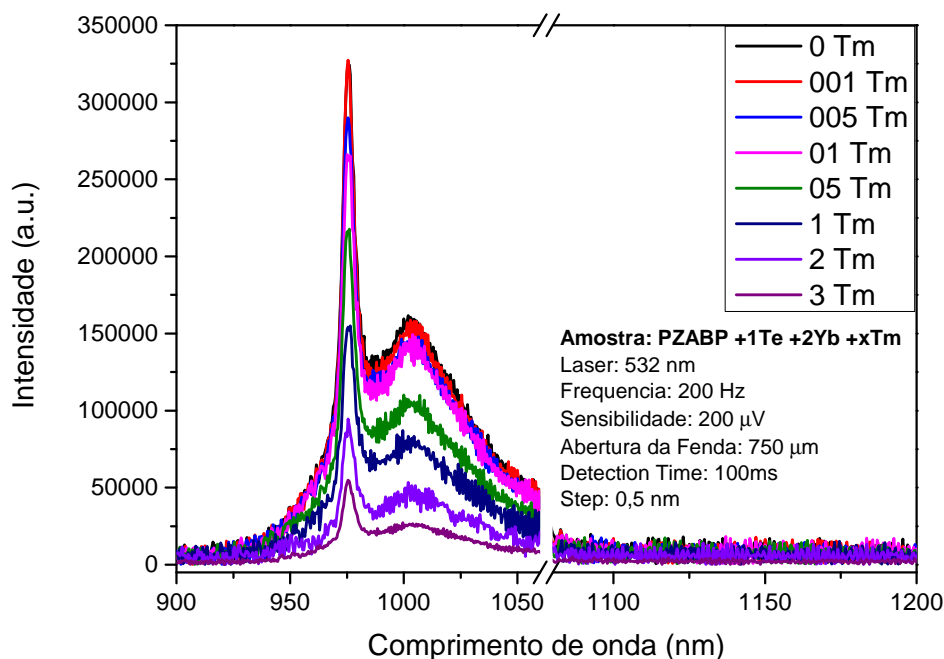


Figura 50 – Espectro de emissão do  $Yb^{3+}$  para amostras do conjunto 4 com bombeio em 532nm, variando com a concentração de  $Tm^{3+}$ .

Analogamente a situação apresentada no bombeio com 325nm os espectros dos conjuntos 3 e 4 apresentam mesmos picos de emissão do  $Yb^{3+}$ , apenas com intensidades diferentes. Quando comparado com o espectro do conjunto 3 (figura 49), o espectro do conjunto 4 (figura 50) apresenta uma diferença no comportamento na intensidade de emissão, que decresce com a dopagem para todos os valores de  $Tm^{3+}$  indicando o processo de transferência de energia do íon  $Yb^{3+}$  para o íon  $Tm^{3+}$ .

Novamente podemos observar um aumento considerável na intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  para amostras com nanocristais de ZnTe, a diferença ao compararmos com os mesmos resultados para a excitação com o *laser* de 325nm (figuras 47 e 48) é que a intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  aumenta em aproximadamente 10 vezes nas amostra do conjunto 4 (com nanocristais de ZnTe). Isso nos indica novamente o processo de transferência não radiativa dos nanocristais de ZnTe para os íons de  $Yb^{3+}$ . O aumento de intensidade muito maior, quando comparado com a variação sofrida pelas amostras excitadas com o *laser* de 325 nm, ocorre devido ao *laser* de 532nm ter energia compatível com a banda de absorção dos nanocristais de ZnTe.

### 7.2.2.3 Laser 980nm

As figuras 51 e 52 mostram os espectros de emissão dos conjuntos PZABP + 1Te + xTm e PZABP + 1Te + 2Yb + xTm respectivamente. Nelas é observada a intensidade de

luz detectada em função do comprimento de onda das amostras. O *laser* de 980nm bombeia diretamente na banda de absorção do  $Yb^{3+}$  (como mostrado na figura 46). Utilizaremos este *laser* com a finalidade de avaliar se há transferência do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ .

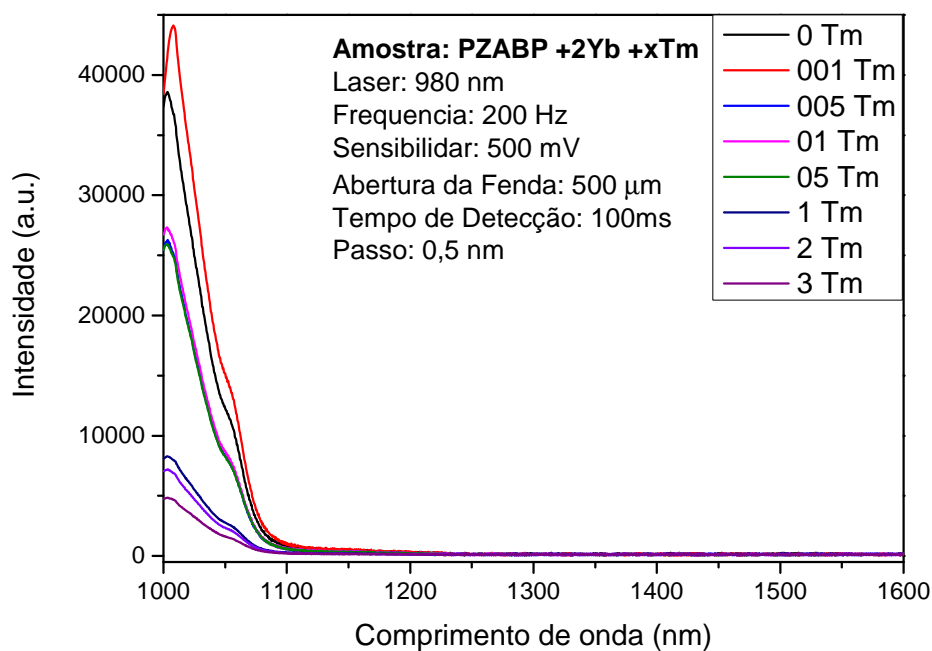


Figura 51 – Espectro de emissão do  $Yb^{3+}$  para amostras do conjunto 3 com bombeio em 980nm, variando com a concentração de  $Tm^{3+}$ .

No bombeio de 980nm para as amostras do conjunto 3 vemos o segundo pico de emissão da banda do  $Yb^{3+}$  que se localiza em 1003nm. Analisando o gráfico percebemos que a intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  decai conforme a dopagem com  $Tm^{3+}$  aumenta, o que indica uma transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ .

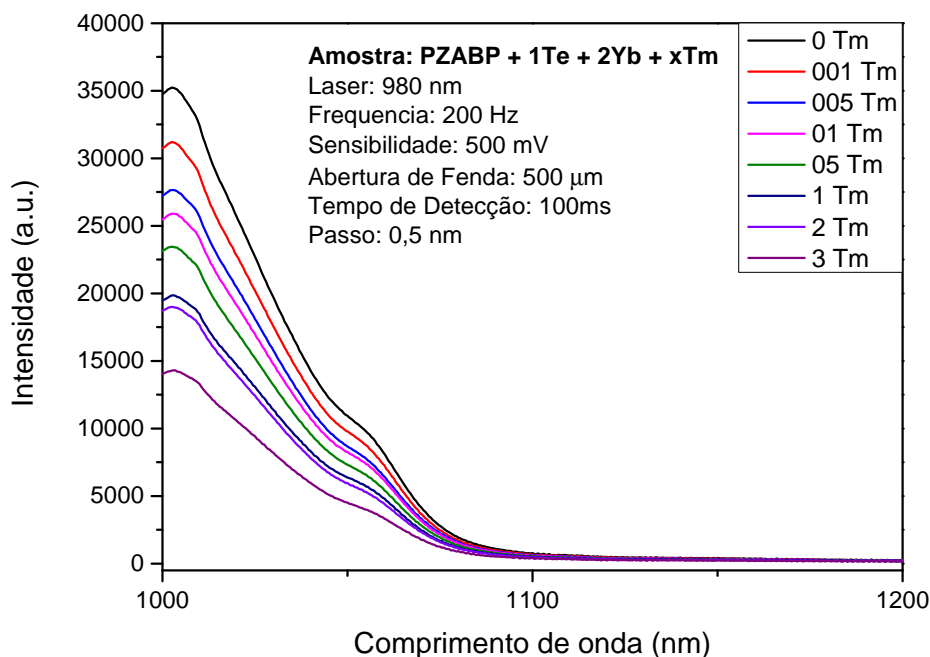


Figura 52 – Espectro de emissão do  $Yb^{3+}$  para amostras do conjunto 4 com bombeio em 980nm, variando com a concentração de  $Tm^{3+}$ .

Novamente observamos o segundo pico da banda de emissão do  $Yb^{3+}$  centrado em 1003nm. Analisando estes dados percebemos que a intensidade de emissão diminui com o aumento da dopagem do  $Tm^{3+}$ , dando mais indícios de transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ .

### 7.2.3 Espectro de emissão no visível

Na região do visível fizemos testes com os *lasers* de bombeio 325nm e 532nm não observando emissão em nenhum comprimento de onda para todos os conjuntos. Com o *laser* 980nm, que excita diretamente a banda de absorção do  $Yb^{3+}$ , conseguimos ver a emissão do  $Tm^{3+}$  apenas nos conjuntos dopados com  $Yb^{3+}$ . Atribuímos esse resultado ao fenômeno de transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ .

Em cada amostra foi medida a fotoluminescência em 3 pontos distintos tendo como resultado final a média destes três valores. As medidas foram feitas com o *chopper* em 200Hz, as fendas do monocromador em 3000 $\mu$ m, passo de 0,5nm, tempo de aquisição de 100ms e com a alta voltagem em 1000W. Foi analisada uma região de 350nm a 750nm.

As figuras 53 e 54 mostram os espectros de emissão dos conjuntos 3 e 4 respectivamente. Nelas é observada a intensidade de luz detectada em função do comprimento de onda.

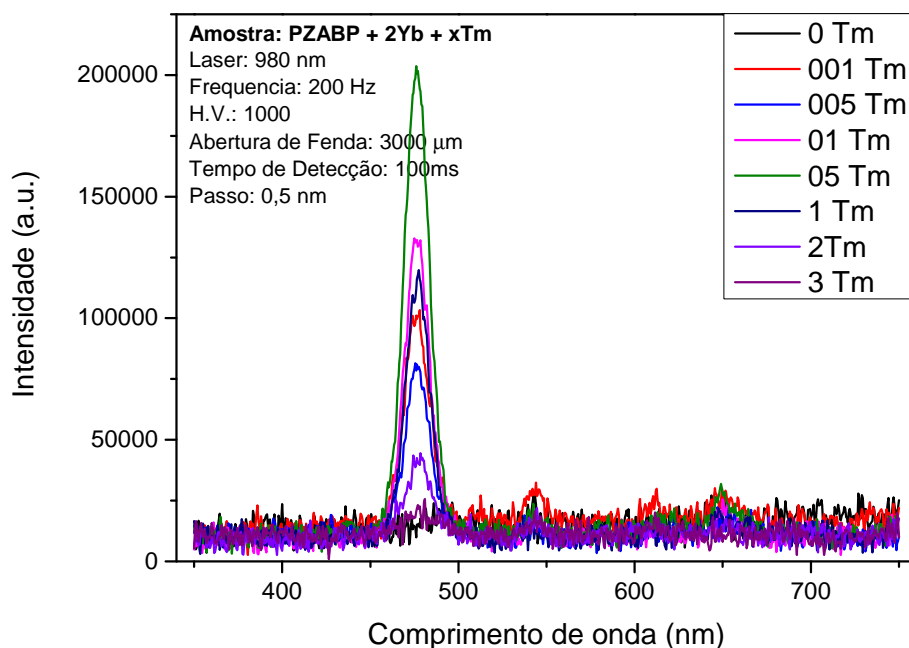


Figura 53 – Espectro de emissão do  $Tm^{3+}$  devido a transição  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  para amostras 3 com bombeio em 980nm – Região UV-Vis, em função da concentração de  $Tm^{3+}$ .

Para obter os resultados apresentados na figura 53 tivemos que trabalhar com o equipamento no seu máximo. Abrimos a fenda o máximo possível e utilizamos a maior alta voltagem do equipamento para conseguir detectar a emissão do  $Tm^{3+}$ . A olho nu foi possível enxergar a emissão azul do  $Tm^{3+}$  (com uma baixa intensidade) apenas em algumas amostras do conjunto.

Analisando a figura 53 observamos um pico de emissão do  $Tm^{3+}$  centrado em 476nm. A intensidade desse pico aumenta conforme a dopagem de  $Tm^{3+}$  aumenta, até atingir uma dopagem de 0,5Tm (peso%). As amostras com dopagem maior que 0,5Tm (peso%) começam a ter um comportamento inverso e decrescer sua intensidade de emissão com o aumento da dopagem. Podemos atribuir esse comportamento ao fenômeno de reabsorção, visto que o  $Tm^{3+}$  possui uma banda de absorção (figura 46) próxima a banda de emissão observada na figura 53. Conforme a densidade de íons aumenta fica mais fácil ocorrer o efeito de reabsorção dos fótons emitidos, posto que o  $Tm^{3+}$  apresenta bandas de absorção e emissão ressonantes.

Novamente utilizamos o limite do equipamento para obter os resultados apresentados na figura 54.

Analisando a figura 54 observamos o mesmo pico de emissão do  $Tm^{3+}$  centrado em 476nm como um comportamento similar ao pico de emissão do conjunto 3. A intensidade do pico aumenta conforme a dopagem de  $Tm^{3+}$  aumenta até chegar a dopagem de 0,5Tm

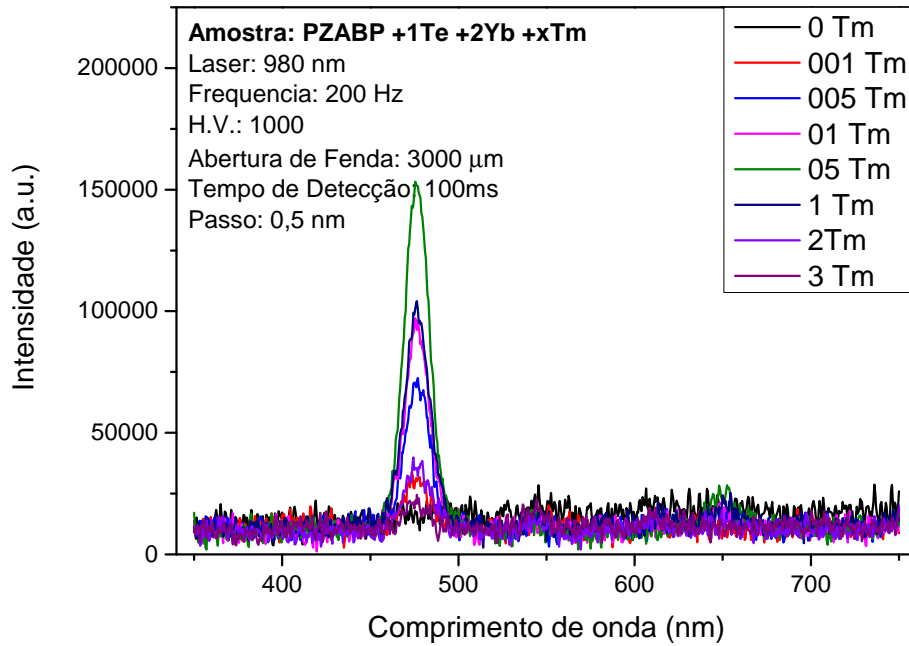


Figura 54 – Espectro de emissão do  $Tm^{3+}$  devido a transição  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  para amostras 4 com bombeio em 980nm – Região UV-Vis, em função da concentração de  $Tm^{3+}$ .

(peso%), onde amostras com dopagem maior que esta começam a ter um comportamento inverso e decrescer com o aumento da dopagem. Novamente atribuímos esse comportamento ao fenômeno de reabsorção dos íons  $Tm^{3+}$ .

Comparando os gráficos que apresentam a emissão do  $Tm^{3+}$  para os conjuntos com e sem nanocristais de ZnTe (figuras 53 e 54 respectivamente) percebemos que a intensidade de emissão das amostras com os nanocristais de ZnTe é menor do que a apresentada pelas amostras sem os nanocristais de ZnTe. Esse comportamento pode ser mais bem compreendido ao analisarmos novamente a figura 46, nela vemos uma grande banda de absorção do ZnTe na região onde ocorre a emissão do  $Tm^{3+}$ . Logo, a queda na intensidade de emissão do  $Tm^{3+}$  se dá pelo fenômeno de reabsorção causado pelos nanocristais de ZnTe.

### 7.3 Tempo de Vida da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do $Yb^{3+}$

Tentamos realizar as medidas do tempo de vida das transições  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  do  $Tm^{3+}$  em 476nm, entretanto, devido à pequena intensidade de emissão, não foi possível realizar a técnica de fotoluminescência resolvida no tempo para esse espectro de emissão.

Foram também feitas as medidas do tempo de vida da transição  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  em 1003nm do  $Yb^{3+}$  utilizando-se a técnica de fotoluminescência resolvida no tempo. Para

essas medidas o monocromador foi fixado em 1003 nm.

### 7.3.1 Conjunto 3

A figura 55 mostra a intensidade da fotoluminescência em função do tempo de uma das amostras do conjunto PZABP + 2Yb + xTm. Foram feitas três medidas, uma em cada ponto da amostra, calculado o tempo de vida de cada uma através do ajuste teórico do decaimento exponencial ao decaimento típico da emissão. Como resultado do tempo de vida experimental, temos a média destes três valores.

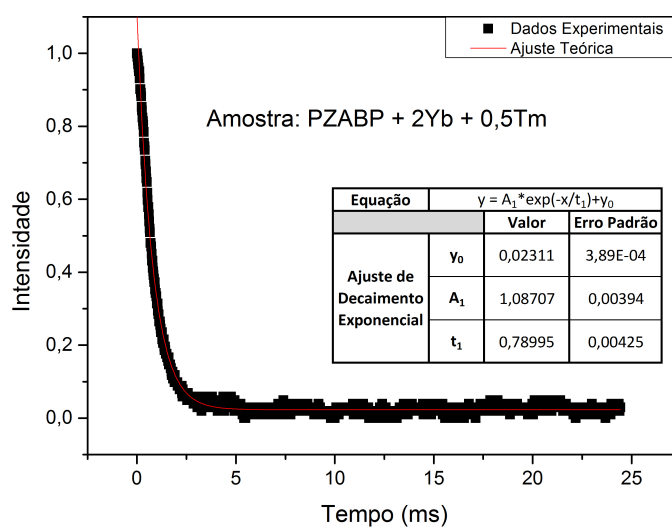


Figura 55 – Decaimento e ajuste para amostra PZABP + 2Yb + 0,5Tm.

A partir do procedimento mencionado acima, tivemos os seguintes valores obtidos para o tempo de vida experimental do conjunto 3 (tabela 10):

Tabela 10 – Tempo de vida experimental do conjunto 3.

Concentração de Dopante (%Tm)	Tempo de vida experimental do $Yb^{3+}$ (ms)
0,00	$1,009 \pm 0,005$
0,01	$0,848 \pm 0,006$
0,05	$0,987 \pm 0,008$
0,10	$0,93 \pm 0,05$
0,50	$0,785 \pm 0,006$
1,00	$0,652 \pm 0,009$
2,00	$0,52 \pm 0,01$
3,00	$0,47 \pm 0,01$

Percebemos que o tempo de vida do  $Yb^{3+}$  diminui com o aumento da concentração de  $Tm^{3+}$ . A figura 56 mostra mais claramente a queda do tempo de vida experimental com a concentração.

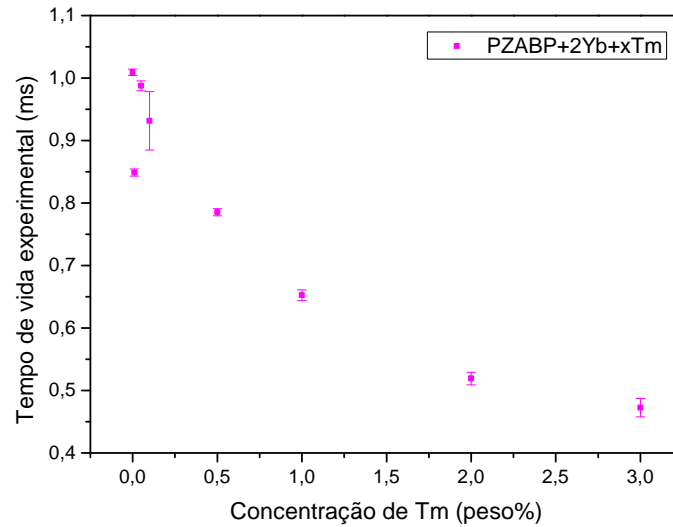


Figura 56 – Dependência do tempo de vida da transição  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  do  $Yb^{3+}$  com a concentração de  $Tm^{3+}$  para o conjunto 3.

Analisando apenas o gráfico do tempo de vida em função da concentração podemos chegar a uma conclusão antecipada de que a eficiência quântica do material cai com o aumento da concentração de dopante. Entretanto, primeiro precisamos analisar o tempo de vida calculado, para obter o valor da eficiência quântica. O tempo de vida calculado foi obtido através da equação 5.57.

A tabela 11 nos mostra os valores calculados para os tempo de vida variando a dopagem de  $Tm^{3+}$  juntamente com a densidade de íons de Itérbio, índice de refração das amostras e coeficiente de absorção integrado do pico de emissão do Itérbio (transição  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ).



Tabela 11 – Tempo de vida calculado do conjunto 3.

Concentração de Dopante (%Tm)	Densidade de íons de $Yb^{3+}$ ( $10^{20}$ ) [ $N/cm^3$ ]	Índice de refração $\pm$ 0,0001	$\int \alpha(\lambda)d\lambda$ ( $cm^{-1} \times nm$ )	Tempo de vida calculado do $Yb^{3+}$ [ms]
0,00	1,43	1,5800	59,9	0,862
0,01	1,71	1,5815	87,8	0,702
0,05	2,20	1,5815	60,9	1,190
0,10	2,12	1,5850	60,5	1,250
0,50	1,52	1,5840	60,0	0,910
1,00	1,90	1,5863	59,0	1,150
2,00	1,59	1,5856	57,8	0,988
3,00	2,17	1,5845	57,3	1,350

Visto que a concentração de  $Yb^{3+}$  não varia para as diferentes amostras, não são esperadas as variações nos resultados de densidade de íons de  $Yb^{3+}$  e na área integrada do coeficiente de absorção ( $\int \alpha(\lambda)d\lambda$ ), observadas na tabela 11. Essa variação é atribuída ao procedimento de dopagem das matrizes vítreas, no qual o peso total das amostras com diferentes porcentagens de dopantes não é normalizado. Devido a essas variações podemos atribuir um erro ao tempo de vida calculado. A tabela 12 mostra a média erro propagado no tempo de vida calculado devido a uma variação do desvio padrão da média das grandezas mencionadas.

Tabela 12 – Propagação no erro do tempo de vida calculado para as amostras do conjunto 3.

Grandeza (%Tm)	Desvio Padrão da Média	Média na variação do tempo de vida calculado do $Yb^{3+}$ [ms]
Densidade de íons de $Yb^{3+}$ ( $10^{20}$ ) [ $N/cm^3$ ]	0,28	0,17
$\int \alpha(\lambda)d\lambda$ [ $cm^{-1} \times nm$ ]	10,14	0,16

### 7.3.2 Conjunto 4

Os mesmos procedimentos mencionados acima foram utilizados para medir o tempo de vida das amostras do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xTm. A figura 57 mostra a intensidade da fotoluminescência em função do tempo de uma das amostras do conjunto.

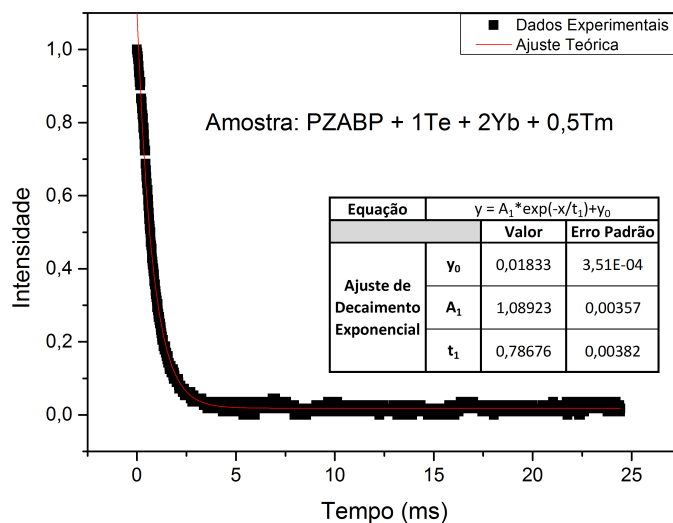


Figura 57 – Decaimento e ajuste para amostra PZABP + 1Te + 2Yb + 0,5Tm.

A partir da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo tivemos os seguintes valores obtidos para o tempo de vida experimental do conjunto 4 (tabela 13):

Tabela 13 – Tempo de vida experimental do conjunto 4.

Concentração de Dopante (%Tm)	Tempo de vida experimental do $Yb^{3+}$ (ms)
0,00	1,033 ± 0,001
0,01	1,021 ± 0,009
0,05	0,976 ± 0,007
0,10	0,927 ± 0,004
0,50	0,80 ± 0,01
1,00	0,67 ± 0,01
2,00	0,54 ± 0,01
3,00	0,47 ± 0,01

Novamente podemos perceber que o tempo de vida do  $Yb^{3+}$  diminui com o aumento da concentração de  $Tm^{3+}$ . A figura 58 mostra mais claramente a queda do tempo de vida experimental com a concentração.

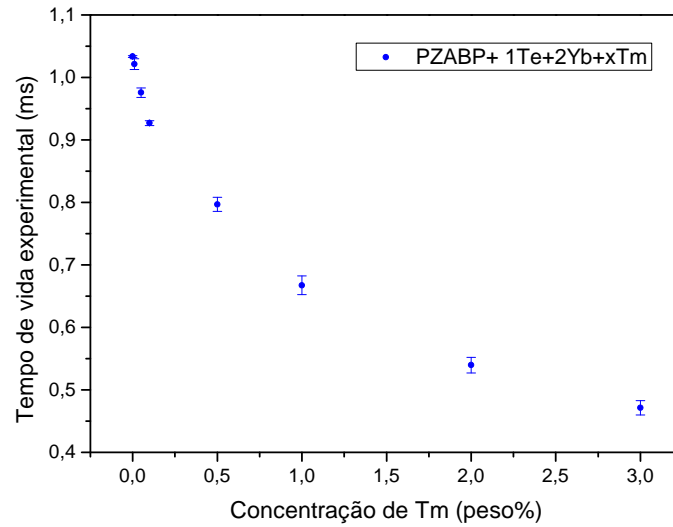


Figura 58 – Dependência do tempo de vida da transição  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  do  $Yb^{3+}$  com a concentração de  $Tm^{3+}$  para o conjunto 4.

A tabela 14 nos mostra os valores calculados para os tempo de vida variando a dopagem de  $Tm^{3+}$  juntamente com a densidade de íons de Itérbio, índice de refração das amostras e coeficiente de absorção integrado do pico de emissão do Itérbio (transição  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ).

Tabela 14 – Tempo de vida calculado do conjunto 4.

Concentração de Dopante (%Tm)	Densidade de íons de $Yb^{3+}$ ( $10^{20}$ ) [ $N/cm^3$ ]	Índice de refração de $\pm$ 0,0001	$\int \alpha(\lambda)d\lambda$ ( $cm^{-1} \times nm$ )	Tempo de vida calculado do $Yb^{3+}$ [ms]
0,00	1,76	1,5870	61,2	1,03
0,01	2,15	1,5873	60,6	1,27
0,05	2,41	1,5851	59,6	1,45
0,10	2,09	1,5861	60,3	1,24
0,50	1,89	1,5871	60,6	1,12
1,00	1,69	1,5865	60,5	1,00
2,00	2,01	1,5877	58,6	1,22
3,00	1,99	1,1575	55,3	2,42

Novamente não são esperadas as variações na densidade de íons de  $Yb^{3+}$  e na área integrada do coeficiente de absorção ( $\int \alpha(\lambda)d\lambda$ ), apresentadas na tabela 14. A tabela 15 mostra a média do erro propagado no tempo de vida calculado devido a uma variação do desvio padrão da média das grandezas mencionadas.

Tabela 15 – Propagação no erro do tempo de vida calculado para as amostras do conjunto 4.

Grandeza (%Tm)	Desvio Padrão da Média	Média na variação do tempo de vida calculado do $Yb^{3+}$ [ms]
Densidade de íons de $Yb^{3+}$ ( $10^{20}$ ) [ $N/cm^3$ ]	0,21	0,12
$\int \alpha(\lambda)d\lambda$ [ $cm^{-1} \times nm$ ]	1,90	0,04

Os erros apresentados na tabelas 12 e 15 acabam se propagando também para os resultados de eficiência quântica das amostras.

#### 7.4 Eficiência Quântica

Calculamos a eficiência quântica através da equação

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{cal}}. \quad (7.2)$$

Para isso usaremos os dados apresentados nas tabelas 10, 13,11 e 14.

##### 7.4.1 Conjunto 3

A Eficiência quântica de cada amostra do Conjunto PZABP + 2Yb + xTm é dada na tabela 16.

Tabela 16 – Eficiência quântica do conjunto 3.

Concentração de Dopante (%Tm)	Eficiência Quântica
0,00	117%
0,01	121%
0,05	83%
0,10	74%
0,50	86%
1,00	57%
2,00	52%
3,00	35%

Vemos que a eficiência da emissão do  $Yb^{3+}$  tem um comportamento decrescente (no geral) com o aumento da dopagem de  $Tm^{3+}$ . Podemos perceber também dois resultados bastante fora do padrão. A eficiência quântica da amostras dopadas com 0%Tm e 0,001%Tm apresentam valores maiores que 100%. Esses resultados podem ser justificados pela propagação do erro dos cálculos do tempo de vida atribuídos as variações na densidade de íons de  $Yb^{3+}$  e na área integrada do coeficiente de absorção ( $\int \alpha(\lambda)d\lambda$ ). Se novamente utilizarmos o mesmo procedimento para calcular a variação da eficiência quântica em

função da variação do desvio padrão da média dos valores do tempo de vida calculado chegamos aos resultados apresentados na tabela 17.

Tabela 17 – Propagação no erro da eficiência quântica para as amostras do conjunto 3.

Grandeza (%Tm)	Desvio Padrão da Média	Média da variação na Eficiência Quântica
Tempo de vida calculado	0,22	11,90%

A partir da análise das tabelas 17 e 12, chegamos a conclusão que os valores obtidos para eficiência quântica (tabela 16) não tem uma precisão exata, podendo variar bastante com pequenas alterações nos resultados da densidade iônica e do coeficiente de absorção integrado. Devido a esses resultados concluímos que os valores obtidos para eficiência quântica serviram apenas para analisarmos o comportamento das amostras com a variação da dopagem.

Além dos fatos já apresentados, a eficiência de 120,94% da amostra dopada com 0,01Tm (peso%) pode ser explicada também ao analisarmos o gráfico com espectro de absorção do conjunto 3 (figura 41). Assim vemos que o pico do Itérbio para a amostra dopada com 0,01Tm tem uma intensidade maior se comparado ao mesmo pico das demais amostras. Isso indica uma variação na dopagem de  $Yb^{3+}$  não prevista nos cálculos que afeta diretamente o valor do coeficiente de absorção integrado dessa amostra e na emissão do  $Yb^{3+}$ .

#### 7.4.2 Conjunto 4

A Eficiência quântica de cada amostra do Conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xTm é dada na tabela 18.

Tabela 18 – Eficiência quântica do conjunto 4.

Concentração de Dopante (%Tm)	Eficiência Quântica
0	101%
0,01	81%
0,05	67%
0,1	75%
0,5	71%
1	67%
2	44%
3	20%

Vemos novamente um comportamento decrescente da eficiência quântica da emissão do  $Yb^{3+}$  com o aumento da dopagem de  $Tm^{3+}$ . Mais uma vez observamos valores de

eficiência quântica maiores que 100%, que são explicados pelos mesmos argumentos utilizados anteriormente, onde a tabela 19 nos mostra a variação da eficiência quântica em função da variação do desvio padrão da média dos valores do tempo de vida calculado.

Tabela 19 – Propagação no erro da eficiência quântica para as amostras do conjunto 4.

Grandeza (%Tm)	Desvio Padrão da Média	Média da variação na Eficiência Quântica
Tempo de vida calculado	0,15	8,16%

## 7.5 Discussão de resultados

Nessa seção serão discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho.

### 7.5.1 Absorção

A partir da análise das medidas de absorção dos conjuntos podemos observar que para todas as amostras o coeficiente de absorção cresce linearmente com a concentração do  $Tm^{3+}$  (figuras 36, 39, 42 e 45). Isso implica uma distribuição homogênea dos íons de  $Tm^{3+}$ , sem formação de aglomerados. Foram observados 6 picos de absorção do Túlio nas regiões do UV-Vis e NIR centrados em: 357,5 nm; 474,5 nm; 686nm; 792,5nm; 1211nm e uma banda larga de absorção centrada em 1720nm, onde o pico de maior intensidade se encontra em 1211nm.

Nas amostras dopadas com nanocristais de ZnTe (Conjuntos 2 e 4) podemos ver uma banda de absorção centrada em 536nm (figuras 37 e 43) que não apresenta dependência com a concentração de  $Tm^{3+}$ .

Podemos ver também o pico de absorção do  $Yb^{3+}$  centrado em 975nm (figuras 40 e 43) nos conjunto 3 e 4 que apresentam dependência com a concentração de  $Tm^{3+}$ . Um resultado importante é observado ao analisarmos a intensidade de emissão do pico do  $Yb^{3+}$  na amostras dopada com 0,01 $Tm^{3+}$  do conjunto 3. Nele podemos perceber uma variação não esperada na dopagem de  $Yb^{3+}$  que afeta diretamente os resultados de emissão Tempo de vida e eficiência quântica da luminescência do  $Yb^{3+}$ .

Nenhum dos conjuntos apresentou bandas de absorção dos íons estudados na região do infravermelho médio.

### 7.5.2 Luminescência

Nas medidas de luminescência para todas as linhas de *laser* os conjuntos sem o íon  $Yb^{3+}$  (conjuntos 1 e 2) não apresentaram nenhum tipo de emissão:

- **Laser 325nm:** Foi observada uma única emissão do  $Yb^{+3}$  ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ) e um espectro de emissão com dois picos centrados em 975,5nm e 1004nm. A intensidade de emissão apresenta uma relação com a concentração de  $Tm^{3+}$  indicando que há transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ . As amostras do conjunto 4 (dopadas com nanocristais de ZnTe) apresentam intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  aproximadamente 3 vezes maior que as amostras do conjunto 3 (sem nanocristais de ZnTe), o que indica um processo de transferência de energia dos nanocristais de ZnTe para o íons  $Yb^{3+}$ . Na amostra sem dopagem de Tm do conjunto 4 o  $Yb^{3+}$  apresentou a maior intensidade de emissão em seus dois picos.
- **Laser 532nm:** Novamente foi observada uma única emissão do  $Yb^{+3}$  ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ) e um espectro de emissão com dois picos centrados em 975,5nm e 1004nm. A intensidade de emissão apresenta uma relação com a concentração de  $Tm^{3+}$  indicando que há transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ . As amostras do conjunto 4 (dopadas com nanocristais de ZnTe) apresentam intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  aproximadamente 10 vezes maior que as amostras do conjunto 3 (sem nanocristais de ZnTe), o que indica um processo de transferência de energia dos nanocristais de ZnTe para o íons  $Yb^{3+}$ . Isso se deve ao fato do *laser* de 532nm excita diretamente a banda de absorção dos nanocristais de ZnTe (figura 46). Obtivemos maior intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  com a amostras com nanocristais de ZnTe e sem dopagem de  $Tm^{3+}$  devido a transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ .
- **Laser 980nm:** O bombeio de 980nm excita diretamente na banda de absorção do Itérbio (figura 46), gerando duas emissões distintas.
  - A intensidade do pico de emissão em 1004nm ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ) do  $Yb^{3+}$  decresce com o aumento da concentração de  $Tm^{3+}$ . As amostras do conjunto sem nanopartículas de ZnTe (conjunto 3) apresentou maior intensidade de emissão quando comparadas às amostras contendo nanopartículas. Isso pode indicar transferência de energia do  $Tm^{3+}$  para a matriz com nanocristais de ZnTe, visto que o *laser* excita diretamente no banda de absorção do Itérbio.
  - A intensidade do pico de emissão do  $Tm^{+3}$  ( ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ ) na região do visível centrado em 476nm tem um comportamento crescente com o aumento da concentração de  $Tm^{3+}$  até 0,5Tm (peso%). A partir dessa dopagem a intensidade da emissão do  $Tm^{3+}$  começa a decrescer com o aumento da concentração de  $Tm^{3+}$ . Esse comportamento pode ser associado ao efeito de reabsorção entre os próprios íons de  $Tm^{3+}$ .

### 7.5.3 Tempo de vida e Eficiência Quântica

Foram medidos tempos de vida e eficiências quânticas dos conjuntos 3 e 4 para a emissão em 1004nm do  $Yb^{+3}$  ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ) excitando as amostras com o *laser* de

980nm, visto que os resultados de luminescência com maior intensidade foram observados com essa linha de excitação. Devido a baixa intensidade da emissão não foi possível medir tempo de vida e eficiência quântica das amostra no pico de 476nm do  $Tm^{+3}$  ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ).

A partir das análises de tempo de vida e eficiência quântica podemos concluir que para todas as amostras a eficiência quântica cai com o aumento da concentração de  $Tm^{+3}$ . Dessa forma percebe-se uma relação entre a concentração e o tempo de vida de emissão do estado excitado dos terras raras, comportamento este já observado em outros trabalhos. [51–54]. Também percebemos que a eficiência quântica do conjunto 4 (com nanopartículas de ZnTe) é menor que a eficiência quântica do conjunto 3 (sem nanopartículas de ZnTe), o que é compatível com os resultados de fotoluminescência obtidos com o bombeio de 980nm (figuras 51 e 52). Apesar dos resultados indicarem



## 8 CONCLUSÕES

No presente capítulo serão apresentadas as conclusões desse trabalho.

### 8.1 Absorção

- Foram identificados os picos de absorção de todos os dopantes presentes nas amostras;
- Para todas as amostras o coeficiente de absorção cresce linearmente com a concentração do  $Tm^{3+}$ , implicando uma distribuição homogênea dos íons de  $Tm^{3+}$  na matriz;
- A intensidade dos picos de absorção dos nanocristais de ZnTe e dos íons de  $Yb^{3+}$  não apresenta dependência com a concentração de  $Tm^{3+}$ .

### 8.2 Luminescência

- Para todas as excitações as amostras sem itérbio não apresentaram emissões significativas;
- Para as excitações em 532nm e 980nm, a intensidade da emissão do  $Yb^{3+}$  decresce com o aumento da dopagem de  $Tm^{3+}$  para todas as amostras.
- Para a excitação em 325nm a intensidade da emissão do  $Yb^{3+}$  decresce com o aumento da dopagem de  $Tm^{3+}$  para as amostras que não contem nanocristais de ZnTe.
- Para a excitação em 325nm a intensidade da emissão do  $Yb^{3+}$  cresce conforme a dopagem de  $Tm^{3+}$  aumenta até o percentual de  $Tm^{3+}$  chegar a 0,05Tm (peso%), a partir desse valor a intensidade decresce com o aumento da dopagem de  $Tm^{3+}$  para as amostras que contem nanocristais de ZnTe.
- Para a excitação em 325nm as amostras dopadas com nanocristais de ZnTe apresentam intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  aproximadamente 3 vezes maior que as amostras sem nanocristais de ZnTe.
- Para a excitação em 532nm as amostras dopadas com nanocristais de ZnTe apresentam intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  aproximadamente 10 vezes maior que as amostras sem nanocristais de ZnTe.
- Para a excitação em 980nm as amostras dopadas com nanocristais de ZnTe apresentam intensidade de emissão do  $Yb^{3+}$  ligeiramente menos que as amostras sem nanocristais de ZnTe.

- Para excitação em 980nm a intensidade de emissão do  $Tm^{+3}$  cresce com o aumento da concentração de  $Tm^{+3}$  até 0,5Tm (peso%), a partir dessa dopagem a intensidade decresce com o aumento da concentração de  $Tm^{+3}$ .
- Para a excitação em 980nm as amostras dopadas com nanocristais de ZnTe apresentam intensidade de emissão do  $Tm^{3+}$  ligeiramente menor que as amostras sem nanocristais de ZnTe.

### 8.3 Tempo de vida e Eficiência Quântica

- Para todas as amostras a eficiência quântica do íon  $Yb^{3+}$  cai com o aumento da concentração de  $Tm^{3+}$ ;
- As amostras dopadas com nanocristais de ZnTe apresentam menor eficiência quântica do íon  $Yb^{3+}$  quando comparadas com as amostras sem nanocristais de ZnTe.

Esta caracterização indica que a presente configuração dos materiais analisados não apresenta aplicabilidade como meio ativo para fabricação de *lasers* na região do azul. Porém, foi observado que a presença de nanocristais de ZnTe potencializa a emissão do Itérbio, sinalizando novas aplicações para estes materiais.

## REFERÊNCIAS

- 1 WERTS, M. H. V. Making sense of lanthanide luminescence. *Science Progress*, v. 88, Part 2, p. 101–31, 2005.
- 2 WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. [S.l.]: Interscience (Wiley), 1965.
- 3 <[HTTPS://PT.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/CARL\\_AUER\\_VON\\_WELSBACH](https://pt.wikipedia.org/wiki/Carl_Auer_von_Welsbach)>. 2016.
- 4 SILVA, F. R. G. e; CAPELO, R. G.; ALBUQUERQUE, R. Q. Recent advances in lanthanide spectroscopy in brazil. *Journal of Luminescence*, v. 170, Part 2, p. 472 – 483, 2016.
- 5 ROCIO, M. A. R. et al. Terras-raras: situação atual e perspectivas. *BNDES Setorial*, n. 35, mar. 2012, p. 369-420, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2012.
- 6 AKASAKA, T. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: Chunhui Huang, 2010.
- 7 FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 127, p. 2058–2075, Sep 1962. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.127.2058>>.
- 8 HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide(iii) complexes and their photonic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 5, n. 3, p. 183 – 202, 2004. ISSN 1389-5567. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138955670400036X>>.
- 9 <[HTTPS://PT.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/IT%C3%A9RBIO](https://pt.wikipedia.org/wiki/IT%C3%A9RBIO)>. 2016.
- 10 CAMARGO, A. S. de et al. Energy transfer processes in  $\text{yb}^{3+} \text{tm}^{3+}$  co-doped sodium alumino-phosphate glasses with improved 1.8  $\mu\text{m}$  emission. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 25, p. 255240, 2008.
- 11 MITA, Y.; TOGASHI, M.; YAMAMOTO, H. Energy transfer processes in rare-earth-ion-doped materials. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 87, p. 1026–1028, 2000.
- 12 POLMAN, A.; VEGGEL, F. C. van. Broadband sensitizers for erbium-doped planar optical amplifiers: review. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 21, n. 5, p. 871–892, 2004.
- 13 QUIRINO, W. G. *Espectroscopia ótica de vidros tetrafosfatos dopados com  $\text{Yb}^{3+}$* . Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Juiz de Fora, 2003.
- 14 TUTT, L. W.; BOGGESE, T. F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials. *Progress in Quantum Electronics*, v. 17, p. 299–338, 1993.
- 15 <[HTTPS://PT.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/T%C3%BALIO](https://pt.wikipedia.org/wiki/T%C3%BALIO)>. 2016.

- 16 MALTA, O. et al. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in eu 3+ doped materials. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 33, n. 3, p. 261–272, 1985.
- 17 ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, The American Association for the Advancement of Science, v. 271, n. 5251, p. 933, 1996.
- 18 PATRA, S.; PRADHAN, S. Quickest single-step one pot mechanosynthesis and characterization of znTe quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 509, n. 18, p. 5567–5570, 2011.
- 19 CARMO, A. *Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas. 2011. 137f.* Tese (Doutorado) — Tese (Pós-Graduação em Física)-Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.
- 20 SILVA, G. H. *Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos com nanocristais semicondutores ZnTe e íons Eu<sup>3+</sup>.* Tese (Doutorado) — Tese (Pós-Graduação em Física)-Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.
- 21 BRUS, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 80, n. 9, p. 4403–4409, 1984.
- 22 FALCI, R. F. *Caracterização óptica de vidros PZABP dopados com Yb<sup>3+</sup> e nanocristais de ZnTe.* Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Juiz de Fora, 2013.
- 23 YANG, P. et al. Zns nanocrystals co-activated by transition metals and rare-earth metals—a new class of luminescent materials. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 93, n. 2, p. 101–105, 2001.
- 24 EHRHART, G. et al. Energy transfer between semiconductor nanoparticles (zns or cds) and eu 3+ ions in sol–gel derived zro 2 thin films. *Optical Materials*, Elsevier, v. 30, n. 10, p. 1595–1602, 2008.
- 25 JOSE, G. et al. Fluorescence enhancement from eu 3+ ions in cdse nanocrystal containing silica matrix hosts. *Materials Letters*, Elsevier, v. 57, n. 5, p. 1051–1055, 2003.
- 26 <EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/ZINC\_TELLURIDE>. 2016.
- 27 GRAHN, H. T. *Introduction to semiconductor physics*. [S.l.]: World Scientific, 1999.
- 28 SILVA, A. d. S. *Crescimento, caracterizações e estudo de nanocristais de ZnTe e Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te em matrizes vítreas.* Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- 29 DANTAS, N. O. et al. Thermal activated energy transfer between luminescent states of mn<sup>2+</sup>-doped znTe nanoparticles embedded in a glass matrix. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 3520–3529, 2012.
- 30 ALVEZ, O.; GIMENEZ, I.; MAZALI, I. Vidros. cadernos temáticos. *Química Nova na Escola*, 2001.
- 31 <HTTPS://PT.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/OBSIDIANA>. 2016.

- 32 <HTTPS://PT.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/TECTITO>. 2016.
- 33 CALLISTER, W. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000.
- 34 CASSANJES, F. C. et al. Vidros fosfatos de metais de transição. Universidade Federal de Alfenas, 2014.
- 35 LASER performance parameters of Yb<sup>3+</sup> doped UV-transparent phosphate glasses. *Chemical Physics Letters*, v. 592, p. 164 – 169, 2014.
- 36 THERMAL analyzes of phosphate glasses doped with Yb<sup>3+</sup> and ZnTe nanocrystals. *Journal of Luminescence*, v. 169, Part A, p. 353 – 358, 2016.
- 37 DEMTRÖDER, W. *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 38 QUIMBY, R. S. *Photonics and lasers: an introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.
- 39 GRIFFITHS, D.; QUÂNTICA, M. *2ª Edição*. [S.l.]: Editora Pearson Education, 2011.
- 40 LIBOFF, R. L. *Introductory Quantum Mechanics*. [S.l.]: Addison - Wesley, 1980.
- 41 SVELTO, O.; HANNA, D. C. Principles of lasers. Springer, 1998.
- 42 MCCUMBER, D. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Physical Review*, APS, v. 136, n. 4A, p. A954, 1964.
- 43 MARTIN, R. M. *Reciprocity between Emission and Absorption for Rare Earth Ions in Glass*. Dissertação (Mestrado) — Worcester Polytechnic Institute, 2006.
- 44 MARTIN, R. M. *Reciprocity between Emission and Absorption for Rare Earth Ions in Glass*. Tese (Doutorado) — WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2006.
- 45 QUIMBY, R. S. *Photonics and Lasers - An Introduction*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2006.
- 46 BURSHTAIN, Z. Radiative, nonradiative, and mixed-decay transitions of rare-earth ions in dielectric media. *Optical Engineering*, International Society for Optics and Photonics, v. 49, n. 9, p. 091005–091005, 2010.
- 47 LIU, G.; JACQUIER, B. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006. v. 83.
- 48 BARTOLO, B. D.; GOLDBERG, V. *Radiationless processes*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 62.
- 49 HOLLER, F. J. et al. *Princípios de análise instrumental*. [S.l.]: Bookman, 2009.
- 50 BARBOSA, L. C. d. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. *Viçosa: UFV*, v. 189, 2007.
- 51 LIAO, P.; WEBER, H. Fluorescence quenching of the 4f<sub>3/2</sub> state in nd-doped yttrium aluminum garnet (yag) by multiphonon relaxation. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 45, n. 7, p. 2931–2934, 1974.

- 52 POLLNAU, M.; JACKSON, S. D. Energy recycling versus lifetime quenching in erbium-doped 3- $\mu$ m fiber lasers. *Quantum Electronics, IEEE Journal of, IEEE*, v. 38, n. 2, p. 162–169, 2002.
- 53 LIAO, J. et al. Radiative-trapping and fluorescence-concentration quenching effects of yb: Yal 3 (bo 3) 4 crystals. *JOSA B, Optical Society of America*, v. 23, n. 12, p. 2572–2580, 2006.
- 54 GUYOT, Y. et al. Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of yb 3+-doped calcium aluminosilicate glasses. *JOSA B, Optical Society of America*, v. 28, n. 10, p. 2510–2517, 2011.

## ANEXO A – Espectro de emissão dos conjuntos descartados

As figuras 59, 60, 61, 62, 63 e 64 mostram o espectro de emissão dos conjuntos 1 e 2 (PZABP + xTm e PZABP + 1Te + xTm respectivamente) excitados com as linhas de laser 325nm, 532nm e 980nm. Nelas é observada a intensidade de luz detectada (u.a.) em função do comprimento de onda (nm) das amostras, usando um passo de 0,5nm para cada amostragem. As medidas foram feitas com chopper em 200Hz, fendas do monocromador e sensibilidade do lock-in variando para cada medida e tempo de aquisição de 100ms. Em todos os gráficos as especificações aqui mencionadas são apresentadas.

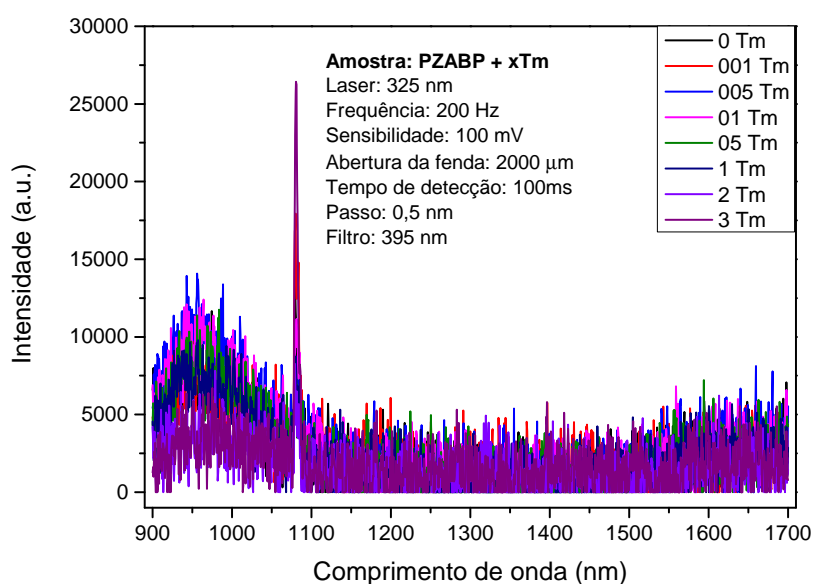


Figura 59 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 1 com bombeio em 325nm.

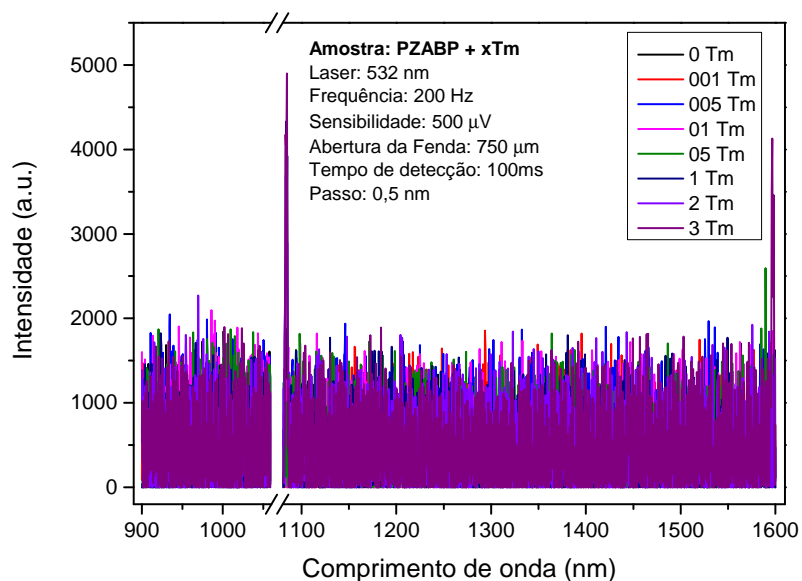


Figura 60 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 1 com bombeio em 532nm.

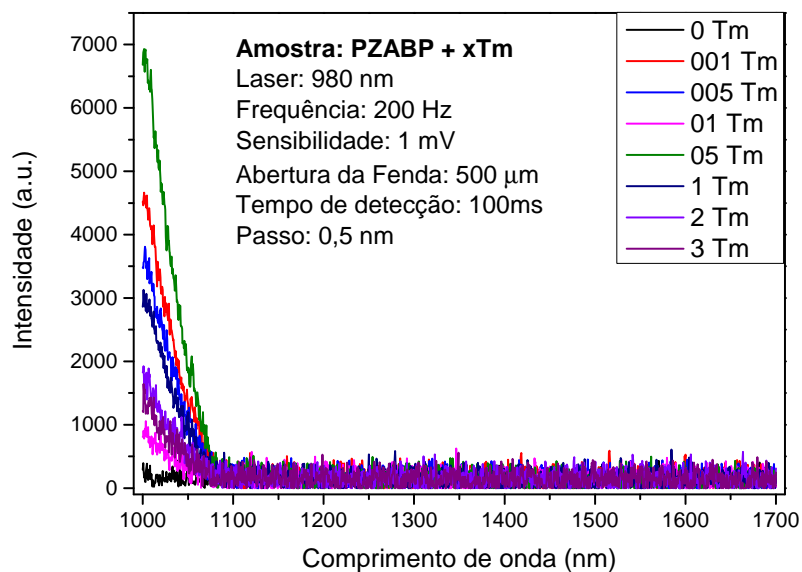


Figura 61 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 1 com bombeio em 980nm.



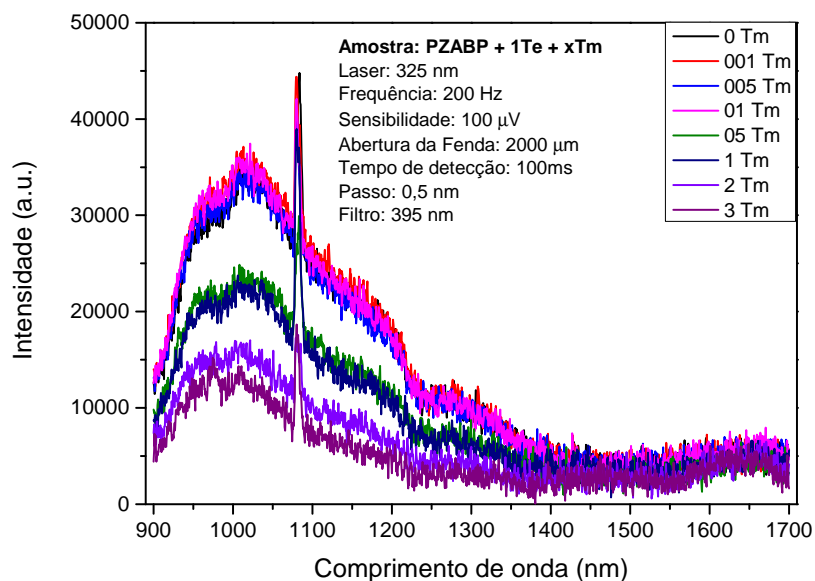


Figura 62 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 2 com bombeio em 325nm.

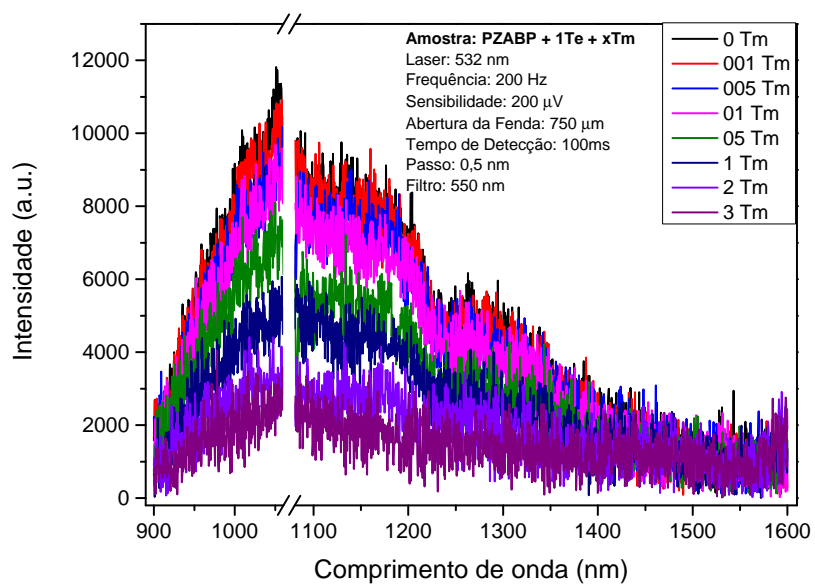


Figura 63 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 2 com bombeio em 532nm.

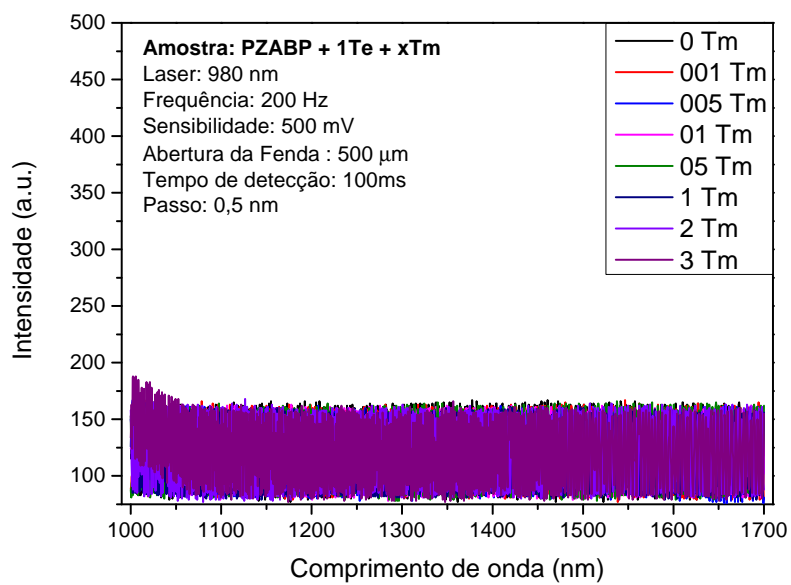


Figura 64 – Espectro de emissão para amostras do conjunto 2 com bombeio em 980nm.