



Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Diogo Rubio Sant' Anna das Dôres

**Determinação dos Parâmetros Ópticos, Estruturais e  
Espectroscópicos de Vidros Fosfato-Silicato Dopados com  
Érbio: Parâmetros Judd-Ofelt**

Juiz de Fora  
2016

Diogo Rubio Sant' Anna das Dôres

**Determinação dos Parâmetros Ópticos, Estruturais e  
Espectroscópicos de Vidros Fosfato-Silicato Dopados com  
Érbio: Parâmetros Judd-Ofelt**

Dissertação apresentada ao Departamento de  
Física da Universidade Federal de Juiz de Fora,  
para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Zélia Maria da Costa Ludwig



# **Determinação dos Parâmetros Ópticos, Estruturais e Espectroscópicos de Vidros Fosfato-Silicato Dopados com Érbio: Parâmetros Judd-Ofelt**

Juiz de Fora  
2016

Diogo Rubio Sant' Anna das Dôres

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Juiz de Fora, 04 de agosto de 2016.

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Zélia Maria da Costa Ludwig – Orientadora  
Departamento de Física – Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

---

Prof. Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima  
Departamento de Física – Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Celia Regina da Costa  
Politecnico Di Milano, Polimi, Itália.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Teresa Barbosa  
Departamento de Eng. Civil – Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Conceito obtido \_\_\_\_\_

“Que os vossos  
esforços desafiem as  
impossibilidades, lembrai-vos de  
que as grandes coisas do homem  
foram conquistadas do que  
parecia impossível”.

*Charles Chaplin*

## Agradecimentos

- ✓ Agradeço a Deus pela vida e por ter sempre me abençoado e nunca ter me faltado ou me desamparado ao longo da minha vida, inclusive em minha trajetória acadêmica;
- ✓ Aos meus pais Nilton das Dôres e Lucia de Fátima Sant' Anna das Dôres, pelo apoio, incentivo, amor, dedicação, paciência e por sempre estarem do meu lado nas horas mais difíceis e turbulentas;
- ✓ A minha namorada Caroline Dutra Mascarenhas de Souza, pela a sua enorme compreensão, carinho, dedicação e palavras de sabedoria em todos os momentos, em especial nos turbulentos;
- ✓ A minha orientadora Prof. Dra. Zélia Maria da Costa Ludwig, pelo seu apoio, dedicação, amizade e por seus ensinamentos que proporcionaram novos conhecimentos e a realização deste projeto;
- ✓ A todos os professores do Departamento de Física da UFJF pelo incentivo e ajuda;
- ✓ Aos amigos de Graduação e de infância que sempre estiveram comigo;
- ✓ A FAPEMIG, CNPq, CAPES, FADEPE e FAPESP pelo apoio financeiro.

## Resumo

Vidros fosfatos são materiais tecnologicamente importantes, devido às suas propriedades físicas e químicas, podendo ser aplicados em sistemas ópticos, através da dopagem com íons Terras Raras. São apresentados, neste trabalho, a produção pela técnica de fusão/resfriamento e a caracterização de vidros fosfato de silício dopados com trióxido de Érbio  $Er_2O_3$ , para a verificação da influência desses dopantes, quando adicionados à matriz hospedeira, nas propriedades térmica, ópticas e estruturais com o uso das técnicas de caracterização: Densidade, Índice de Refração Linear (IRL), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT); onde através delas e dos cálculos de Judd-Ofelt foi possível mapear características promissoras desses vidros para aplicações tecnológicas, com na transmissão de dados por fibras ópticas, utilizadas em telecomunicação.

Palavra Chave: Densidade, Índice de Refração Linear, Absorção Óptica, Fotoluminescência de Estado Estacionário, Fotoluminescência Resolvida no Tempo, Judd-Ofelt

## Abstract

Glasses Phosphates are technologically important materials due to their physical and chemical properties and can be applied to optical systems , through the doping with rare earth ions . In this work, the production by the technique of melting / cooling and characterization of silicon phosphate glasses doped with trioxide erbium  $Er_2O_3$ , to verify the influence of dopants when added to the host matrix. The use of thermal, optical and structural the characterization techniques: Density, Linear Refractive Index (RLI), Absorption Optics (AO), photoluminescence steady state (FL) and photoluminescence Time-Resolved (FLTR ); with and Judd - Ofelt calculations it was possible to map out promising characteristics of these glasses for technological applications , especially in data transmission by optical fibers, use in telecommunications.

Keywords: Density, Linear Refractive Index, Absorption Optics , photoluminescence steady state, photoluminescence Time-Resolved and Judd - Ofelt



## Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação bidimensional de a) arranjo simétrico e periódico de um cristal, b) Arranjo desordenado de vidro sem periodicidade e simetria.

Figura 2.1: Poliedros de coordenação de acordo com a razão dos raios do cátion e do íon oxigênio  $R_c/R_o$ .

Figura 2.2: Estruturas de poliedros de coordenação.

Figura 2.3: Representação bidimensional da estrutura cristalina de um composto do tipo AO, onde os pontos cheios representam os átomos A e os pontos vazios representam átomos de Oxigênio.

Figura 2.4: Nível de energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 6 átomos ( $N=6$ ).

Figura 2.5: (a) Uma representação convencional da estrutura de banda eletrônica para separação de equilíbrio interatômico de um material sólido (b) Energia dos elétrons em função de separação interatômica em (a).

Figura 2.6: Possíveis estruturas de bandas eletrônicas em sólidos a 0K. (a) e (b) Estrutura de bandas eletrônicas de metal, (c) Estrutura de bandas eletrônicas característica de isolantes, (d) Estrutura de bandas eletrônicas encontradas em semicondutores.

Figura 2.7: Representação esquemática dos estados localizados e estendidos, P designa as regiões proibidas e A as permitidas.

Figura 2.8: Representação da função de onda que descreve o elétron num estado estendido (a) e localizado (b).

Figura 2.9: Densidade de estados ( $N(E)$ ) na banda de condução de um material não cristalino.

Figura 2.10: Densidade de estados numa banda de condução metálica com estados ocupados até o limite da energia de Fermi  $E_F$ , (a) em um cristal e (b) em um material não cristalino.

Figura 2.11: Densidade de estados em função da energia para um gás de elétrons livres em três dimensões onde  $D(\epsilon)$  é a densidade de orbitais relativo,  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi,  $T$  é a Temperatura e  $k_b$  é a constante de Boltzmann.

Figura 2.12: Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida.

Figura 2.13: Esquema das moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado.

Figura 2.14: Intervalo da transição vítrea ( $T_g$ ) devido à influência da taxa de resfriamento ( $\beta$ ).

Figura 2.15: a) Representação de um tetraedro  $PO_4$ . b) Configuração de uma rede de tetraedros de  $PO_4$ , onde os oxigênios são classificados como, oxigênios ligantes (OL), terminais (OT) e não pontes (ONL), respectivamente.

Figura 2.16: Estrutura atômica dos íons Terras Raras.

Figura 2.17: Diagrama esquemático dos níveis de energia para o íon emissor Terra Rara  $Er^{3+}$ .

Figura 4.1: Gráfico da temperatura versus o tempo para o processo de fusão das amostras vítreas de fosfato.

Figura 4.2: Aparato experimental utilizado para a determinação da densidade.

Figura 4.3: Esquema do espectrofotômetro de feixe simples.

Figura 4.4: Equipamentos do laboratório LEM utilizados para as medidas de Absorção Óptica (AO) para operarem na faixa de comprimentos de onda: (a) ultravioleta - visível, (b) infravermelho próximo e (c) infravermelho.

Figura 4.5: Esquema ilustrativo do funcionamento do equipamento por dentro.

Figura 4.6: Refratômetro utilizado para a determinação do Índice de Refração Linear (IRL) das amostras: (a) parte exterior e (b) parte interior onde a amostra é acoplada ao prisma refrator.

Figura 4.7: Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro.

Figura 4.8: (a) Equipamento utilizado para as medições de Fotoluminescência (FL e FLRT) e (b) amostra presa no suporte do aparato, que pertencem o LEM.

Figura 5.1: Densidade calculada para cada amostra dopada com Érbio.

Figura 5.2: Sobreposição dos espectros de absorção UV-VIS das amostras dopadas com Érbio.

Figura 5.3: Sobreposição dos espectros de absorção NIR das amostras dopadas com Érbio.

Figura 5.4: Sobreposição dos espectros MIR das amostras.

Figura 5.5: Índice de refração para cada amostra dopada com Érbio

Figura 5.6: Superposição dos espectros de emissão FL, através de uma excitação de 808nm, das amostras dopadas com Érbio.

Figura 5.7: Superposição dos espectros de emissão FT, através de uma excitação de 980nm, das amostras dopadas com Érbio.

Figura 5.8: Gráfico do tempo de vida radioativo com o laser 808nm.

Figura 5.9: Gráfico do tempo de vida radioativo com o laser 980nm.

Figura 5.10: Densidade de Íons por concentração.

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Diferentes definições de sistemas vítreos segundo vários autores.

Tabela 2.1: Classificação dos Óxidos segundo *Zachariassen*.

Tabela 2.2: ConFigurações eletrônicas dos átomos da série dos lantanídeos.

Tabela 4.1: Componentes químicos precursores utilizados na síntese dos vidros fosfatos-silicato.

Tabela 5.1: Medidas de Massa das amostras

Tabela 5.2: Massas Aparente e Densidades.

Tabela 5.3: Resultados das medidas de Índice de Refração Linear.

Tabela 5.4: Tempo de vida radioativo experimental da transição de 1534nm, através das excitações de 808nm e 980nm.

Tabela 5.5: Energia, momento angular de spin total  $S$ , angular orbital total  $L$  e angular total  $J$  relacionados a cada transição ( $^4I_{15/2} \rightarrow$ ) dos íons de Érbio.

Tabela 5.6: Número de íons por volume  $N$  contido em cada amostra dopada com Érbio.

Tabela 5.7: Elementos da matriz de dipolo elétrico e magnético para os íons de Érbio

Tabela 5.8: Parâmetros de Judd-Ofelt calculados para as amostras dopadas com Érbio.

Tabela 5.9: Comparativa para análises dos resultados calculados.

Tabela 5.10: Forças de oscilador calculadas e experimentais associadas às transições ( $^4I_{15/2} \rightarrow$ ) dos íons de Érbio.

Tabela 5.11: Probabilidade de emissão radioativa associado à transição de 1534nm dos íons de Érbio.

Tabela 5.12: Tempo de vida radioativo calculado e eficiência quântica da transição de 1534nm dos íons de Érbio, através de uma excitação de 980nm.

## Sumário

<b>Capítulo 1 Introdução</b> .....	01
1.1 História do Vidro.....	01
1.2 Vidros.....	01
<b>Capítulo 2 Teoria Estrutural</b> .....	05
2.1 Estrutura Eletrônica dos Vidros.....	09
2.2 Transição Vítreas.....	14
2.3 Método de Síntese de Vidros.....	18
2.3.1 Método de Fusão, Resfriamento e Tratamento Térmico.....	18
2.3.2 Processo Sol-Gel.....	18
2.4 Vidros Fosfatos.....	19
2.5 Dopantes .....	20
2.6 Terras Raras.....	21
2.7 Érbio.....	23
<b>Capítulo 3 Desenvolvimento Teórico</b> .....	27
3.1 Teoria de Judd – Ofelt.....	27
3.1.1 Transições Dipolares Magnéticas.....	28
3.1.2 Transições Dipolares Elétricas.....	29
3.1.3 Determinações dos Parâmetros de Judd – Ofelt.....	31
3.2. Cálculo dos Tempos de Vida e da Razão de Ramificação.....	32
<b>Capítulo 4 Metodologia</b> .....	34
4.1 Sínteses das Amostras Vítreas.....	34
4.2 Técnicas de Caracterização.....	36
4.2.1 Medidas de Densidade (Princípio de Arquimedes).....	36
4.2.1.1 Conceito de Densidade.....	36
4.2.1.2 Método de Arquimedes.....	37
4.2.2 Absorção Óptica.....	39
4.2.3 Medida do Índice de Refração (IRL).....	41
4.2.4 Fotoluminescência.....	42
4.2.4.1 Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL).....	43
4.2.4.2 Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT).....	44

<b>Capítulo 5 – Resultados e Discussões</b> .....	46
5.1 Resultados das Medidas de Densidades.....	46
5.2 Resultados das Medidas de Absorção Óptica.....	47
5.3 Resultados das Medidas de Índice de Refração Linear.....	49
5.4 Resultados das Medidas de Fotoluminescência (FL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT).....	51
5.5 Resultados obtidos a partir da Teoria de Judd-Ofelt.....	54
<b>Capítulo 6 Conclusão</b> .....	60
<b>Capítulo 7 Perspectivas Futuras</b> .....	61
<b>Apêndice</b> .....	62
<b>Referências</b> .....	70

# Capítulo 1 - Introdução

## 1.1 História do vidro

Antes de o homem dominar a técnica de fabricação, a natureza já produzia os vidros naturais que permitiam aos humanos da Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para uso doméstico e de defesa do grupo. Tais vidros foram formados quando vários tipos de rochas foram fundidos às elevadas temperaturas, e em seguida sofreram um choque térmico rápido, formando assim os vidros naturais. Esse processo ocorre em erupções vulcânicas, recebendo o nome de obsidiana e tektitas [ALVES et al, 2001].

A descoberta do vidro ainda é duvidosa, mas para o naturalista romano Plínio foram os Fenícios os primeiros a obter o vidro por volta de 7000 anos a.C.

A técnica de fabricação foi difundida na Mesopotâmia e no Egito, onde foram encontrados, na tumba do rei egípcio Tutmosis III, os primeiros artigos em vidro que datam de 1500 a.C [ALVES et al, 2001].

No primeiro século a.C. já se tinha domínio sobre a técnica de sopro do vidro, usada para fins práticos como a produção de vasos.

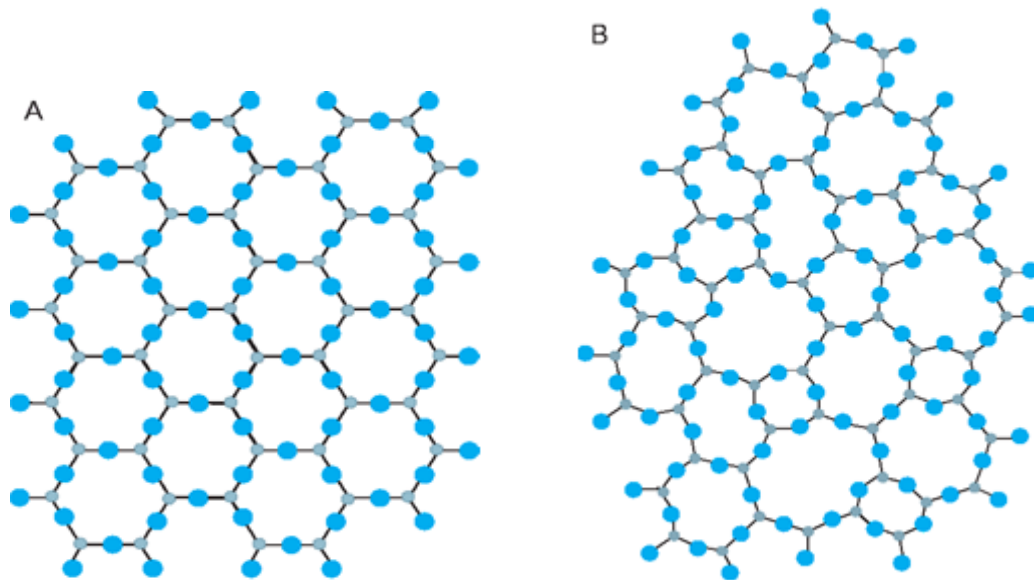
No século XVII, aumentou-se o interesse neste material. Michael Faraday iniciou por volta de 1824 seu estudo sobre eletrólise e condutividade em meios vítreos e definiu os vidros como um material “mais aparentado a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Também nessa época Galileu Galileu e Isaac Newton se destacaram no desenvolvimento científico de instrumentos ópticos [ALVES et al, 2001].

O estudo dos vidros revelou-se de grande importância, principalmente com a evolução das comunicações e as aplicações no campo de óptica [ARAÚJO, 1998]. E é o que vem levando pesquisadores a buscar materiais vítreos com propriedades que possam trazer benefícios à ciência e ao desenvolvimento da tecnologia, como na utilização de lasers do estado sólido.

## 1.2 Vidros

Segundo a *American Association for Materials Testing* (Associação Americana para Testes de Materiais), o vidro é um composto inorgânico resultado da fusão e do resfriamento sobre condições específicas sem sofrer cristalização. Mas essa definição não abrange a atual realidade, por existir outros meios de fabricação do mesmo, como pelo método sol-gel ou depósito de vapor químico [VARSHNEYA, 1996].

Em 1932, Zachariasen propôs que o arranjo em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade. A Figura 1.1 ilustra o exemplo do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal (Figura 1.1 a) e a rede desordenada de um vidro (Figura 1.1 b), onde se observa que existem unidades estruturais repetitivas que estão localizadas aleatoriamente na rede, por esse motivo diz-se que materiais vítreos apresentam periodicidade em curto alcance [ZACHARIASEN, 1932].



**Figura 1.1** Representação bidimensional de a) Arranjo simétrico e periódico de um cristal, b) Arranjo desordenado de vidro sem periodicidade e simetria [ALVES et al, 2001].

O vidro é um sólido não cristalino com ausência completa de ordem de longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Um material que exibe esse fenômeno de transição é um vidro [CAPANEMA, 2007 and GUPTA, 1996].

Os sólidos não cristalinos são divididos em duas classes distintas termodinamicamente: Vidros e Sólidos Amorfos.

Um sistema é um bom formador vítreo se ele obedece às seguintes características:

- ✓ Ordem de curto alcance do sólido não cristalino é igual à ordem de curto alcance desse cristal.
- ✓ O sólido não cristalino é topologicamente desordenado, ou seja, possui posicionamento estrutural desordenado.
- ✓ Ordem de curto alcance no vidro é igual à ordem de curto alcance desse mesmo material quando está fundido.

O que difere um vidro de um material amorfo é que o sólido amorfo não obedece a última condição, ou seja, o sólido amorfo apresenta ordem de curto alcance



diferente da ordem de curto alcance de seu fundido [GUPTA, 1996]. Tabela 1.1 mostra as diferentes definições de sistemas vítreos.

**Tabela 1.1** Diferentes definições de sistemas vítreos segundo vários autores. [SHELBY, 2005 DOREMUS, 1994 and ZACHARIASEN, 1932]

<b>Autor</b>	<b>Ano</b>	<b>Definição</b>
<b>Elliott</b> [MARTINS, 2009]	1990	Vidros são materiais amorfs que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos sólidos amorfs não cristalinos são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.
<b>Zazyckiv</b> [MARTINS, 2009]	1991	Um vidro é um sólido não cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.
<b>Doremus</b> [DOREMUS, 1994]	1994	Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem à 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 vítreas e amorfas.
<b>Varshneya</b> [MARTINS, 2009]	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 de desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios_X.
<b>Shelby</b> [SHELBY, 2005]	1997	Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicamente, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.

Nas definições modernas de vidro identifica-se o uso frequente das expressões sólido não cristalino, sólido amorfo, material vítreo (ou simplesmente vidro). Tais expressões são usualmente utilizadas como sinônimas. Em 1995, Gupta publicou o artigo denominado *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids*. [ZACHARIASEN, 1932]

De acordo com Gupta, um sólido não cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfs. Sólidos não cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Conseqüentemente, sólidos amorfs seriam sólidos não cristalinos que não exibissem a transição vítrea.

Segundo Gupta, as definições resumidas na Tabela 1.1 apresentariam uma imprecisão, na medida em que consideram como vidros os sólidos amorfos. Os vidros e os sólidos amorfos seriam duas classes distintas de materiais não cristalinos, uma vez que apresentam diferenças tanto do ponto de vista topológico como do termodinâmico. Feitas estas considerações, o que, afinal, seria um vidro? Como resposta, pode-se dizer que “um vidro é um sólido não cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea (...), podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação”.

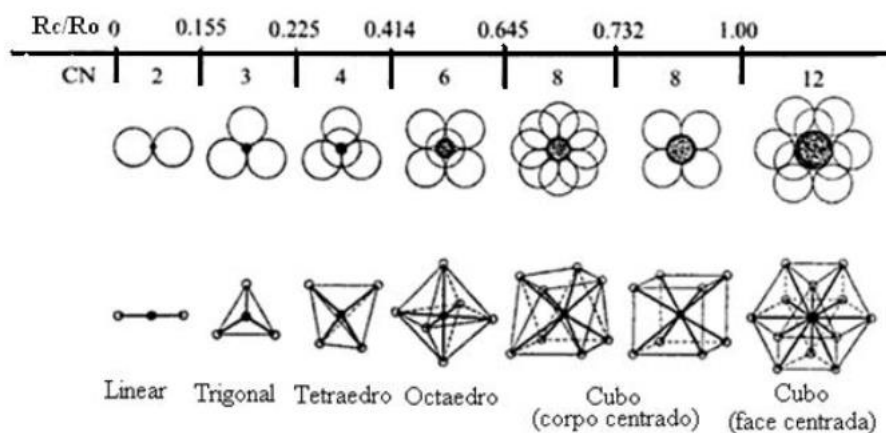
## Capítulo 2 – Teoria Estrutural

Algumas das primeiras teorias para explicar a formação do vidro surgiram a partir do Século XX, onde poucos vidros que não fossem a base de sílica eram conhecidos [MARTINS, 2009]. Dentre estas umas das primeiras e a mais simples foi baseada nas observações de Goldschmidt que correlaciona a capacidade de formar vidro com a razão dos raios iônicos do cátion ( $R_c$ ) e do Oxigênio( $R_o$ ):

$$\frac{R_c}{R_o} \quad (2.1)$$

Para analisar os raios dos ânions dos íons do oxigênio, logo ocorreu a troca de  $R_o$  por  $R_a$ , para óxidos com fórmulas estequiométricas do tipo  $R_mO_n$ , onde m e n são números inteiros, os quais eram facilmente formados quando a razão entre o raio iônico do cátion, R, é o raio do íon oxigênio, O, se encontram na faixa entre 0,2 e 0,4 [ZACHARIASEN, 1932].

Este intervalo da razão dos raios iônicos, em geral, corresponde a um arranjo tetraédrico ou triangular de átomos de oxigênio em torno do átomo conforme se pode observar na Figura 2.1 que mostra a razão entre os raios iônicos e os tipos de poliedros de coordenação correspondentes.



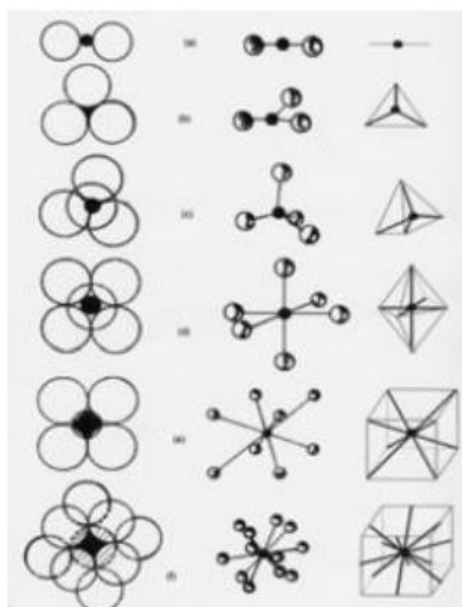
**Figura 2.1** Poliedros de coordenação de acordo com a razão dos raios do cátion e do íon oxigênio  $R_c/R_o$  [ZARZYCKI, 1991].

Uma vez que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica – característica comum a todos os vidros conhecidos àquela época, Goldschmidt acreditava que apenas vidros com esta configuração pudessem ser formados durante o resfriamento (choque térmico) [STEIMACHER, 2008]. Contudo, o critério proposto por Goldschmidt, não se mostrou satisfatório, pois não se pode dizer que qualquer óxido com uma razão de raio em torno do intervalo citado anteriormente seja capaz de formar vidro [STEIMACHER, 2008].

Mais tarde, em 1932, *Zachariassen* [ZACHARIASEN, 1932] buscando explicar e entender a estrutura dos vidros publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass*, onde estendeu as idéias de *Goldschmidt*, procurando explicar o porquê de certas coordenações (número de Oxigênios ao redor do cátion R) favoreciam a formação vítrea de vidros óxidos. Numa de suas considerações ele assumiu que os átomos nos vidros são mantidos juntos pelas mesmas forças que em um cristal, oscilando sobre as posições de equilíbrio definidas e que, como nos cristais, se estendem numa estrutura de rede tridimensional, porém com ausência de periodicidade e simetria [ZACHARIASEN, 1932].

*Zachariassen* ao comparar o vidro com um sólido cristalino percebeu que suas propriedades mecânicas e densidade eram semelhantes, logo supôs que ambos os tipos de materiais deveriam ser constituídos pelas mesmas unidades estruturais e as forças de ligação que unem os elementos químicos devem ser similares. Portanto, assim como em um cristal, os vidros se estendem em uma estrutura de redes tridimensionais, porém sem a existência de uma organização geométrica rigorosa conduzindo a ideia de um extenso retículo desordenado ou ao acaso, na qual os átomos se dispõem sem periodicidade e simetria [SHELBY, 1994 and ZACHARIASEN, 1932].

Além disso, ele também considerou que a estrutura poderia ser analisada em termos dos poliedros de coordenação, onde para os óxidos cristalinos os poliedros podem ter arestas, vértices ou faces em comum [MARTINS, 2009]. Logo *Zachariassen* considerou que os poliedros de coordenação (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados nos cristais também podiam ser vistos nos vidros, mas neste as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis [ZACHARIASEN, 1932], conforme se pode observar na Figura 2.2.



**Figura 2.2** - Estruturas de poliedros de coordenação [FIGUEIRÔA, 2012].

Para que se possa obter um óxido do tipo:  $A_mO_n$ , *Zachariassen* ao contrário de *Goldschmidt* usa o índice A em vez de R na fórmula geral, e propõem um conjunto de regras, definidas a seguir e que serão utilizadas neste trabalho [ZACHARIASEN, 1932]:

1 - Cada íon de oxigênio deve estar ligado a não mais do que dois cátions (Átomos A).

2. - O número de coordenação dos íons oxigênio em torno do cátion central deve ser maior ou igual a 4.

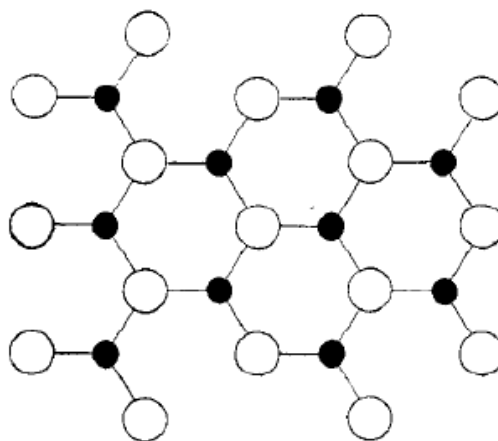
3 - Os poliedros de oxigênio são ligados uns aos outros pelos vértices e não pelas arestas.

4 - Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (o que dá um caráter tridimensional à rede). Ainda no presente artigo ele, generalizou suas regras para os vidros óxidos em geral, acrescentando que um vidro óxido (complexo) pode ser formado se:

- Na amostra deve existir uma alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios tetraedros ou triângulos.
- Os tetraedros ou triângulos compartilham apenas vértices entre si.
- Alguns átomos de oxigênio se ligam a apenas dois cátions da rede e não formam ligações com outros cátions.

A partir dessas regras Zachariassen concluiu que os cristais do tipo AO e  $A_2O$  não são capazes de formar vidros, pois nos óxidos do tipo AO a relação entre seus átomos exigiria um compartilhamento de arestas entre suas unidades elementares, o que daria lugar a uma estrutura rígida e, por conseguinte regular e periódica do tipo cristalina [ZACHARIASEN, 1932].

Na Figura 2.3 é apresentada uma rede bidimensional de um cristal do tipo AO, na qual três átomos de oxigênio são rodeados por três átomos A e vice-versa. A disposição de seus átomos impede a distorção reticular necessária para a formação de um material vítreo [ZACHARIASEN, 1932].



**Figura 2.3:** Representação bidimensional da estrutura cristalina de um composto do tipo AO, onde os pontos cheios representam os átomos A e os pontos vazios representam átomos de Oxigênio [ZACHARIASEN, 1932].

A partir da sua teoria novos termos foram introduzidos para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e eles são denominados:

✓ **Formadores de Retículo ou rede:** são os responsáveis pela formação do retículo assim seus óxidos formadores tornam-se capazes de formar vidros, seja de forma isolada ou em conjunto com um ou mais óxidos modificadores. Assim se o elemento formador da estrutura vítrea apresentar-se coordenado através de ligações com forte caráter covalente (que é um tipo de ligação química caracterizada pelo compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos, causando uma atração mútua entre eles, que mantém a molécula resultante unida [WIKIPÉDIA, 2012]), além de certo caráter iônico (que é um tipo de ligação química baseada na atração eletrostática entre dois íons carregados com cargas opostas).

Na formação da ligação iônica, um metal doa um elétron, devido à sua baixa eletronegatividade formando um íon positivo ou cátion [WIKIPÉDIA, 2012], com um número definido de átomos de oxigênio, que podem estabelecer pontes com outros elementos formadores ou não. Os átomos de oxigênio que estabelecem pontes são denominados oxigênios intermediários (BO – *Bridging Oxygen*) e os que não estabelecem pontes com outras estruturas formadoras da rede são chamados de oxigênios não intermediários ou não pontes (NBO – *Non-Bridging Oxygen*) [LUDWIG, 2009 and GIEHL, 2005].

✓ **Modificadores de Rede ou Retículo:** encontram-se nos grupos dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e de transição, atuando nas estruturas vítreas mais complexas com a função de romper ou “amolecer” a estrutura do vidro devido à criação dos *Non-Bridging-Oxygens* (NBO's) ou oxigênios não-pontes, de modo que após a fusão dos componentes a taxa de resfriamento é arranjada conforme a viscosidade aumenta na temperatura de fusão e a mobilidade dos átomos é impedida, evitando assim que a cristalização ocorra [LUDWIG, 2009 MAURO 2000 and PILKINGTON, 2012].

✓ **Intermediários:** entre os cátions formadores e modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como o Al. Os cátions intermediários podem agir como formadores de retículo, como por exemplo, o  $Al_2O_3$  no retículo de  $SiO_2$ , que forma  $AlO_4$  devido à uma ligação química mais estável com o oxigênio, aumentando a viscosidade do meio podendo agir como modificadores quando o meio for favorável [LUDWIG, 2009].

A Tabela 2.1 mostra exemplos de óxidos que desempenham o papel de formadores, modificadores ou intermediários.

**Tabela 2.1** Classificação dos Óxidos segundo *Zachariassen* [ZACHARIASEN, 1932].

Formadores de vidro	Modificadores	Intermediários
SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GeO <sub>2</sub>	BaO	ZnO
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	PbO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		

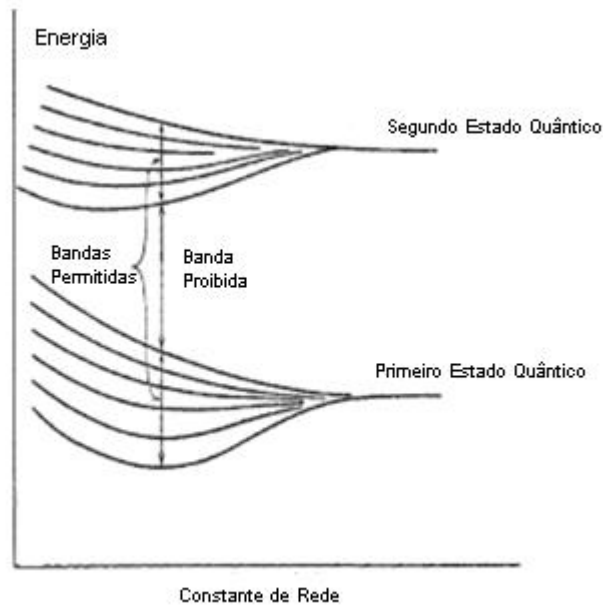
## 2.1 Estrutura Eletrônica dos Vidros

Para compreender como o material se comporta no transporte de informações, há uma investigação dos mecanismos envolvidos na absorção dos fótons pelo material.

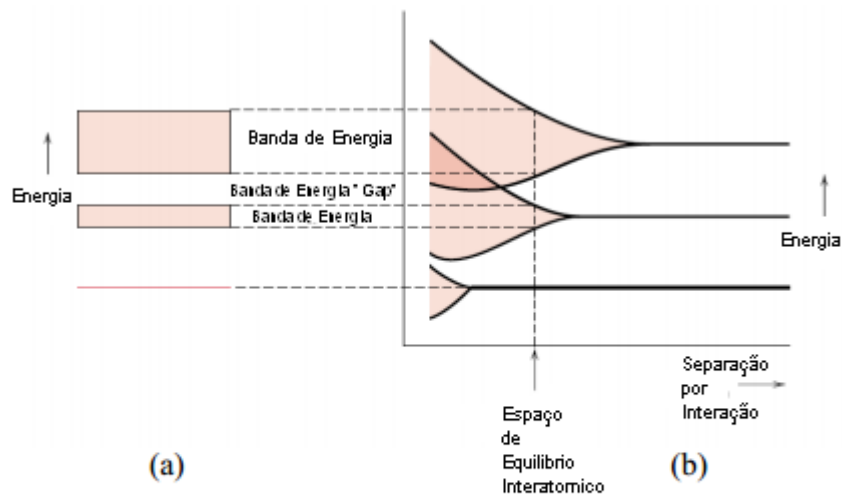
A absorção óptica em sólidos e líquidos ocorre devido a mecanismos que envolvem a absorção da energia do fóton pela estrutura de rede ou pelos elétrons [ZACHARIASEN, 1932 and GIEH,L 2005]. Em vidros, como se comportam os elétrons no material quando estes absorvem energia?

Em sólidos cristalinos, de acordo com o princípio quantum-mecânico, a distribuição eletrônica estipula que os elétrons estão distribuídos nos átomos em níveis energéticos quantizados. Seja um sólido cristalino consistindo de N átomos independentes, inicialmente separados por uma distância definido entre si, ilustrado na Figura 2.4 onde os níveis de energia do sistema de átomos contêm degenerescência de troca, isto é, as autofunções dos elétrons possuem o mesmo autovalor (mesma energia) e uma combinação das autofunções espaciais individuais dos átomos que seja simétrica numa troca de pares de coordenadas eletrônicas (diferentes coordenadas espaciais). Quando os átomos são aproximados à degenerescência de troca é removida, ou seja, um dado nível de energia do sistema é desdobrado em N níveis de energia distintos. Quanto maior for o número de átomos acrescentados ao sistema, maior será o número de subníveis contido no mesmo conjunto desdobrado. À medida que são acrescentados os átomos, os níveis de cada conjunto num sólido ficam estreitamente espaçados no sólido e forma o que é denominada banda de energia eletrônica, uma banda contínua de energia [KITTEL, 1953 and CALLISTER, 2001].

Como ilustrado nas Figuras 2.4 e 2.5, pode-se perceber que há locais em que não é possível encontrar elétrons, é a chamada banda de energia proibida ou “*gap*”.



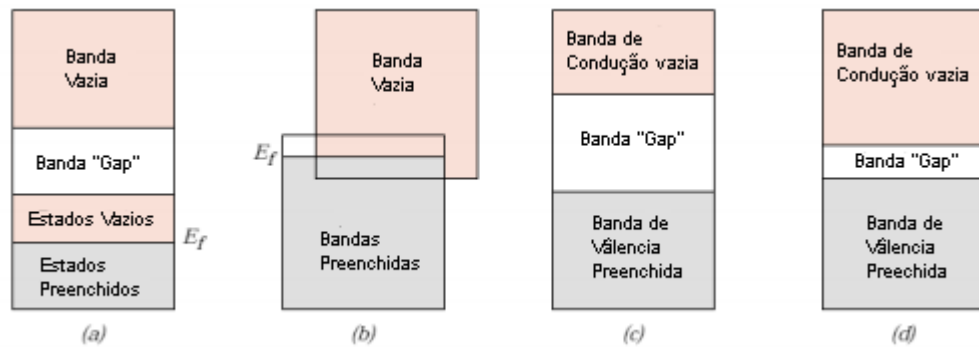
**Figura 2.4:** Nível de energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 6 átomos ( $N=6$ ) [KITTEL, 1953].



**Figura 2.5:** (a) Uma representação convencional da estrutura de banda eletrônica para separação de equilíbrio interatômico de um material sólido (b) Energia dos elétrons em função de separação interatômica em (a) [CALLISTER, 2001].

A banda de energia que contém os elétrons de mais alta energia (elétrons de valência) é denominada banda de valência; já a banda de energia proibida ou “*gap*” é a banda que não se podem encontrar elétrons, o “*gap*” pode existir em alguns materiais; e a banda de condução é a próxima banda de maior energia Figura 2.6.





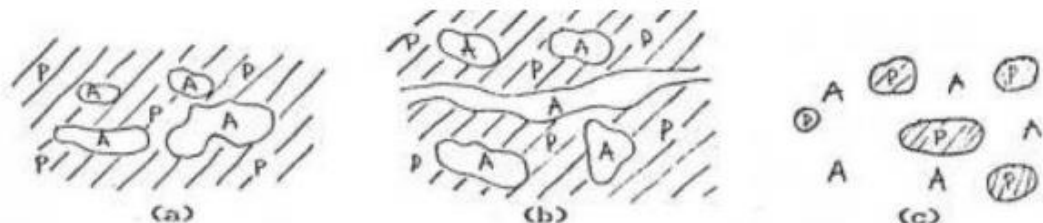
**Figura 2.6** Possíveis estruturas de bandas eletrônicas em sólidos a 0K. (a) e (b) Estrutura de bandas eletrônicas de metal, (c) Estrutura de bandas eletrônicas característica de isolantes, (d) Estrutura de bandas eletrônicas encontrada em semicondutores [CALLISTER, 2001].

A Figura 2.6 ilustra diferentes estruturas de bandas eletrônicas apresentadas por diferentes materiais [CALLISTER, 2001 and MOTT, 1967].

Outra descrição aplicada a sólidos amorfos é o conceito de estado localizado e estado estendido. Este conceito é de suma importância para explicar o fenômeno de transporte destes sólidos.

Existe um exemplo clássico que facilita o esclarecimento de estado localizado e estado estendido ilustrado na Figura 2.7. Esse exemplo faz uma analogia entre uma partícula sob potencial randômico e uma partícula sob a superfície da água que ilustra o movimento em duas dimensões de uma partícula sobre a superfície da água nos vales criados pelas montanhas de potencial.

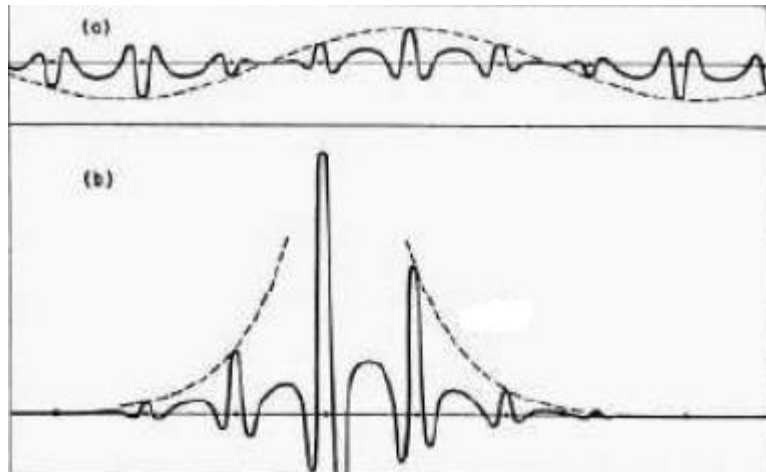
Considerando uma partícula sobre a superfície de água tem-se a Figura 2.7 (a) quando o nível de água está baixo, no menor nível de água apenas existe os lagos, a partícula está localizada, a partícula fica ilhada em certas regiões; (b) nível de água aumenta formando canais que ligam os lagos; (c) nível de água sobe mais ainda, resultando em poucos poços de potencial, então há pouca região localizada, ou seja, a partícula encontra-se deslocalizada (estado estendido) e os picos das montanhas tornam-se ilhas num oceano. Estas ilhas permanecem como centros espalhadores para o movimento da partícula.



**Figura 2.7:** Representação esquemática dos estados localizados e estendidos, P designa as regiões proibidas e A as permitidas [VARSHNEYA, 1994].

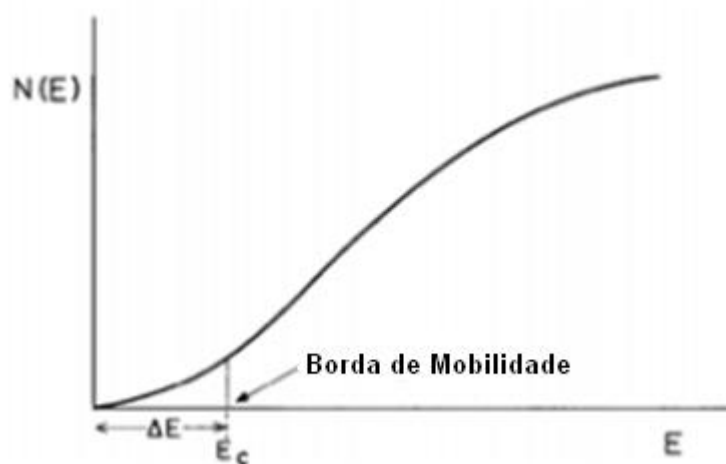
Nos estados estendidos da Figura 2.8 tem-se: (a) a função de onda do elétron é estendida, ou seja, se propaga sobre todo o cristal, motivo pelo qual os estados não

estão localizados no espaço já no modo localizado na Figura 2.8: (b), a amplitude da função de onda decresce exponencialmente como  $\exp(-\alpha r)$ ,  $\alpha$  é chamado de comprimento de localização inversa e  $r$  é a distância variável, ou seja, em estados localizados no espaço o elétron se encontra numa região de um dos centros de impurezas ou defeitos e não se movimenta a outros centros, permanecendo nessa região. Então a sua função de onda diminui exponencialmente até zero, ou seja, a função de onda permanece localizada.



**Figura 2.8:** Representação da função de onda que descreve o elétron num estado estendido (a) e localizado (b) [VARSHNEYA, 1994].

Seja  $N(E)$  a densidade de estados e  $E$  o número de estados tem-se então, em uma escala energética uma faixa contínua de estados localizados que vão desde o início da banda até uma energia crítica,  $E_c$  (borda de mobilidade), no qual os estados passam de localizados para não localizados ou estendidos [MOTT, 1967], ilustrados na Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Densidade de estados ( $N(E)$ ) na banda de condução de um material não cristalino [MOTT, 1967].

Um método usual para investigar transições opticamente induzidas é o estudo da absorção óptica.

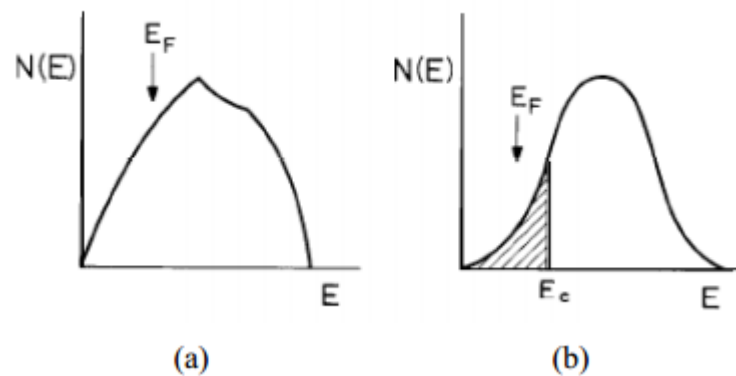
Para entender a absorção em vidros, será discutida a transparência na faixa do visível em vidros mesmo não utilizando materiais puros para fazê-lo.

Segundo Nevill Mott a transparência no visível se deve ao fato do fóton correspondente ao comprimento de onda do visível não ter a energia específica necessária que permita ao material absorver este fóton. Uma medida de absorção óptica de um vidro mostra a existência de uma banda proibida nos vidros [MOTT, 1967]. Dados experimentais atuais demonstram a existência das mesmas regiões de bandas permitidas e proibidas em sólidos amorfos semelhantes as encontradas em cristais, assim conceitos de banda de condução e banda de valência podem ser aplicados aos vidros.

A energia de Fermi ( $E_F$ ) é a energia correspondente ao último estado ocupado a temperatura de 0K. O nível de Fermi separa as regiões dos estados ocupados dos desocupados.

A Figura 2.10 (a) ilustra a densidade de estados eletrônicos em materiais cristalinos.

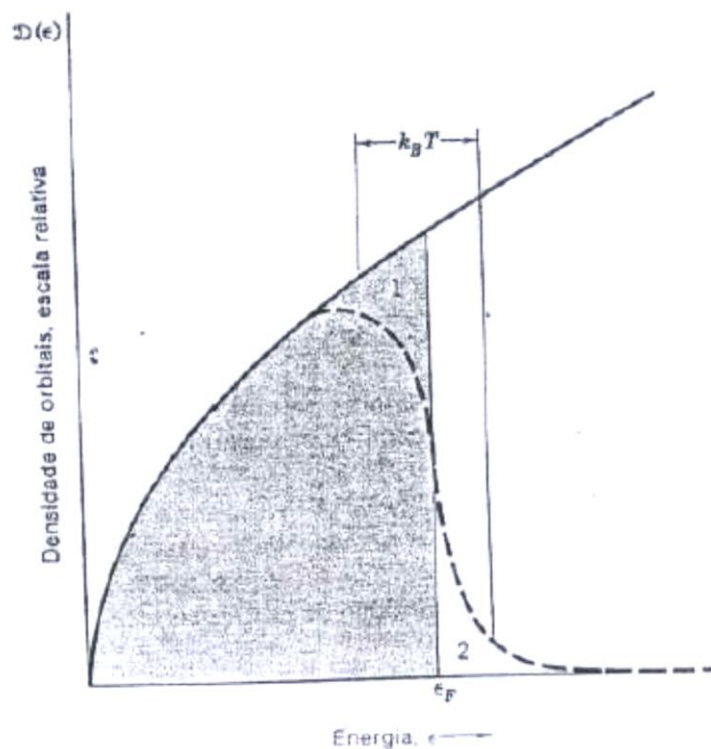
Observa-se que não apresenta borda de mobilidade, portanto não há estados localizados, ou seja, há mobilidade eletrônica em diferentes níveis energéticos. A Figura 2.10 (b) ilustra a densidade de estados eletrônicos para materiais não cristalinos que possuem energia de Fermi menor que a borda de mobilidade ( $E_{Fermi} < E_{Critica}$ ). Neste caso os últimos estados ocupados se situam dentro dos estados localizados, o que significa que para este elétron ter mobilidade necessita absorver uma determinada quantidade discreta de energia que o leve acima de  $E_c$ . No zero absoluto a diferença entre  $E_c$  e  $E_F$  é o "gap" do material.



**Figura 2.10:** Densidade de estados numa banda de condução metálica com estados ocupados até o limite da energia de Fermi  $E_F$ , (a) em um cristal e (b) em um material não cristalino [VARSHNEYA, 1994].

Na realidade, a rede cristalina se encontra sempre que em temperatura acima do zero absoluto, ou seja, contém sempre determinada quantidade de energia térmica. Quando há um aumento na temperatura observamos que há um aumento energético e os estados que antes não eram ocupados passam a ser ocupados, (linha tracejada na Figura 2.11), os elétrons passam a ocupar estados que não ocupava no zero

absoluto, esta é a chamada cauda de Urbach [URBACH, 1953].



**Figura 2.11:** Densidade de estados em função da energia para um gás de elétrons livres em três dimensões onde  $D(\epsilon)$  é a densidade de orbitais relativo,  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi,  $T$  a Temperatura e  $k_B$  constante de Boltzmann [MOTT, 1967].

Nos isolantes a energia térmica não é suficiente para excitar um elétron para a banda de condução. Para isto é necessária a incidência de uma radiação eletromagnética na região do ultravioleta. Por isso, os isolantes são péssimos condutores.

A largura da cauda de Urbach dos estados localizados ( $\Delta E$ ) e os valores “gap” óptico de energia ( $E_{opt}$ ) podem ser encontrados na análise da absorção óptica. O “gap” óptico de energia é a faixa compreendida do final do último estado ocupado até o começo da região de condução.

## 2.2 Transição Vitrea

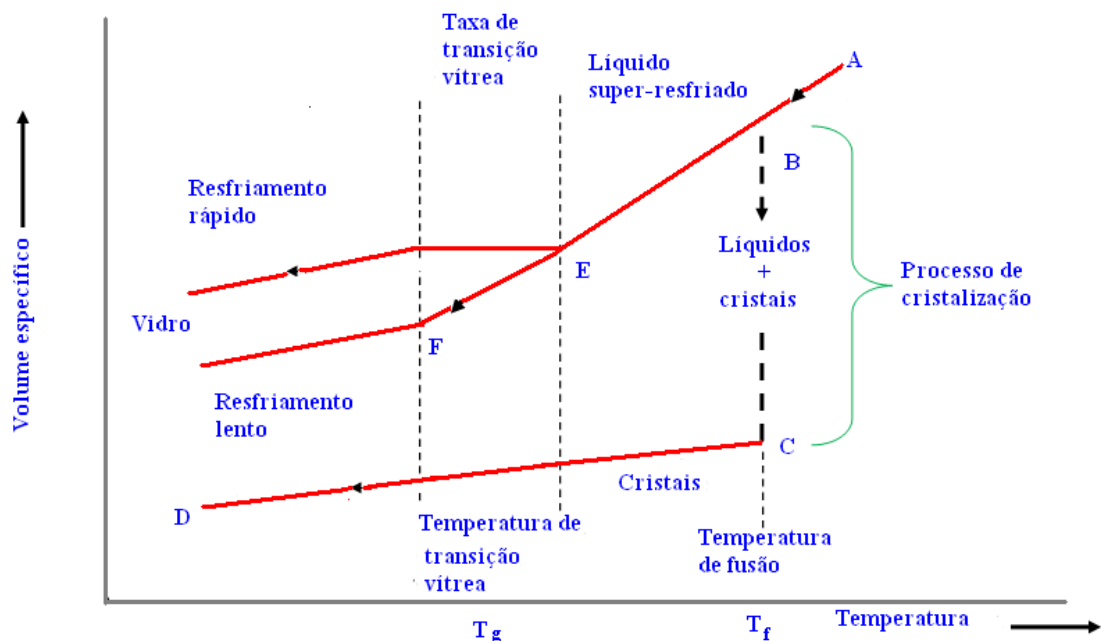
Para que ocorra a formação de um vidro é necessário resfriar um líquido de forma suficientemente rápida de modo que não haja tempo para o mesmo cristalizar-se [ZARZYCKI, 1991].

Durante o resfriamento deste líquido, sua viscosidade aumenta, até uma determinada faixa de temperatura onde ocorre uma redução na movimentação das moléculas, mas sem que haja a cristalização das mesmas, e é nesta fase que acontece a solidificação final do material vítreo. Esta faixa de temperatura onde ocorre este

fenômeno recebe o nome de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), onde o líquido super-resfriado passa por mudanças em suas propriedades Físicas e Termodinâmicas [26].

Para compreender melhor o papel da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é necessário analisar a evolução de uma variável termodinâmica em função da temperatura [ZARZYCKI, 1991].

A Figura 2.12 mostra como se dá a evolução da variável termodinâmica do volume em função da temperatura para uma substância vitrificável.



**Figura 2.12** Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida [ZARZYCKI, 1991 and AKERMAN, 2000].

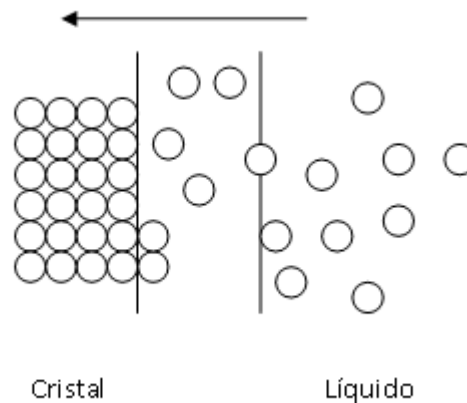
Ao observar o gráfico da Figura 2.12, no ponto A notasse que o material presente é um líquido estável, e à medida que seu resfriamento aumenta até à sua temperatura de fusão (ou solidificação) ele tende a se contrair (ponto B), pois quanto menor a temperatura menor será a agitação de suas moléculas, e uma mesma massa passará a ocupar um espaço cada vez menor, aumentando assim a sua densidade [AKERMAN, 2000].

Assim na temperatura de fusão ( $T_f$ ) ocorre uma enorme redução de volume, pois as moléculas que antes estavam soltas, rolando umas sobre as outras, que é uma característica do estado líquido, passam a se ordenar na forma de cristais. Logo se pode definir um cristal como sendo um sólido constituído por arranjos ordenados de moléculas que se repetem em períodos regulares [AKERMAN, 2000].

O ponto definido como transição vítrea nesse gráfico, mesmo sob uma pressão constante, varia com a taxa de resfriamento. Quando o resfriamento é rápido a tendência é um deslocamento de  $T_g$  para altas temperaturas, e ocorre o oposto quando

o material é resfriado mais lentamente. Por isso é mais apropriado considerar um intervalo de transição vítrea ( $T_g$ ), ao invés de um ponto fixo  $T_g$ .

As moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado, que são apresentadas na Figura 2.13.



**Figura 2.13:** Esquema das moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado [AKERMAN, 2000].

Para a cristalização, é necessário certo tempo até que as pequenas unidades se orientem e atinjam posições adequadas para a formação de um cristal. Um resfriamento rápido faz com que essas unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem, permanecendo o líquido em um estado metaestável [CAPANEMA, 2007].

A mobilidade molecular é o que difere o estado vítreo da fase líquida. Durante a passagem pela transição vítrea não ocorre mudança de fase, pois se mantém a periodicidade e simetria de curto alcance da fase líquida.

Voltando a Figura 2.12 o ponto C mostra que a cristalização do material estará completa, mas se o mesmo continuar resfriando ocorrerá uma redução ainda maior no agitação das suas moléculas, que se traduzirá na diminuição do volume ou aumento da densidade. Por isto a reta CD tem menor inclinação que a AB, pois no estado sólido os átomos arranjados na forma de cristais, possuem menor liberdade de movimentação [AKERMAN, 2000].

Já o ponto B da Figura 2.12 mostra o líquido resfriando muito rapidamente sem que haja tempo para que as moléculas se desloquem umas em relação às outras formando os cristais, obtém-se um líquido super-resfriado, onde a redução de volume só continuaria devido à diminuição do agitação térmico, mas sem a possibilidade de cristalização [AKERMAN, 2000].

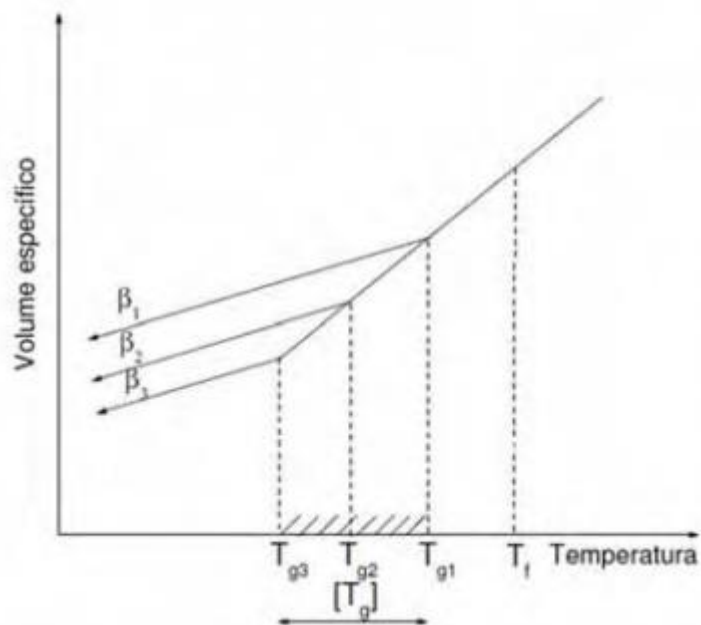
Sabe-se que a viscosidade do líquido aumenta muito com a diminuição da temperatura, assim no ponto E da Figura 2.12, onde o líquido apresenta a viscosidade e

a aparência semelhantes à de um mel. Esta viscosidade alta é alcançada, caso não ocorra a possibilidade de qualquer movimentação das moléculas, umas em relação às outras [AKERMAN, 2000].

A partir do ponto E embora o material continue com a característica de um líquido, isto é, suas moléculas amontoadas ao acaso sem um arranjo definido, ele passa a se comportar de forma semelhante ao sólido cristalino. E a temperatura de transição vítrea será justamente neste ponto E. Logo abaixo dele o comportamento do material é de um sólido, ou seja, o vidro. Acima desse ponto o comportamento é de um líquido. Porém, na passagem por este ponto não há uma transformação como a cristalização que ocorre na temperatura de fusão [AKERMAN, 2000].

Teoricamente então poder-se-ia dizer que é possível existir vidros de qualquer material, bastando ser esfriar de forma suficientemente rápida. Na prática, porém, não é bem assim, e os materiais que podem vir a constituir vidros são aqueles que possuem a característica de ter uma alteração grande de viscosidade com a mudança da temperatura [AKERMAN, 2000].

A pressão constante a  $T_g$  pode variar dependendo da taxa de resfriamento ( $\beta$ ), diferente da temperatura de fusão que é bem definida sob estas condições. A  $T_g$  é deslocada para altas temperaturas quando o resfriamento é rápido, e para baixas temperaturas quando o resfriamento é mais lento, como é ilustrado na Figura 2.14.



**Figura 2.14** Intervalo da transição vítrea ( $T_g$ ) devido à influência da taxa de resfriamento ( $\beta$ ) [AKERMAN, 2000].

Observa-se na Figura 2.14 que uma determinada massa de um vidro que sofre um resfriamento rápido, ocupa um volume maior do que esta mesma massa

resfriada lentamente. No primeiro caso (resfriamento rápido) a densidade é menor que no segundo.

## **2.3 Método de Síntese de Vidros**

### **2.3.1 Método de Fusão, Resfriamento e Tratamento Térmico**

É o método mais utilizado, sendo o que fornece uma dispersão de tamanho mais estreita e que depende do tipo de tratamento térmico. Neste método vidros compostos, normalmente fosfatos-silicatos são produzidos pelo método de fusão em forno de resistência, em cadinhos de platina ou alumina a altas temperaturas (1200 °C) durante algumas horas [KIRKPATRICK, 1919 and LIU, 1990].

Após a homogeneização e eliminação de bolhas, os vidros são rapidamente vertidos em moldes de aço para evitar cristalizações adicionais pelo método do “*quenching*”. O modelo “*quenching*” consiste em um resfriamento rápido para obter uma determinada propriedade do material, como a diminuição da cristalização de um vidro. A seguir os mesmos são levados a temperaturas intermediárias, onde por intermédio da difusão produz-se o crescimento das nanoestruturas [BORELLI et al, 1987]. A temperatura e o tempo de tratamento térmico influenciam o tamanho e a dispersão dos mesmos na matriz vítrea.

Como estes dois parâmetros são os de maior importância em relação às propriedades ópticas não lineares, e como este método apresenta grande facilidade de fabricação quando comparado com os outros, esse foi o método usado na síntese dos vidros estudados para essa dissertação, onde se procurará produzir estruturas nanocristalinas com menores tamanhos e dispersão o mais estreita possível.

### **2.3.2 Processo Sol-Gel**

O processo Sol-Gel consiste na preparação de um sol de precursores metálicos ou metalóides cercados de vários ligantes, que após reações de hidrólise e condensação gerarão géis, como resultado. Os precursores podem ser sais inorgânicos, como nitratos ou óxidos, ou compostos orgânicos, como alcóxidos, sendo estes últimos os mais utilizados.

Durante as reações de condensação, a parte sólida do Sol sofre transformações que criam uma intrincada rede molecular no meio líquido, sendo que as duas fases são contínuas nas dimensões coloidais. Este sistema binário formado é chamado de Gel.

Após a formação do Gel, o processo passa por mais duas etapas. Uma é o envelhecimento, no qual o Gel tem a estrutura e as propriedades alteradas. Durante essa etapa, o Gel pode sofrer sinérese, ou seja, um encolhimento espontâneo devido à



contração da rede e da expulsão do líquido pelos poros formados. A outra etapa é a secagem, que pode ser através de evaporação da fase líquida do Gel sob condições normais controladas sob condições supercríticas ou hipercríticas. As secagens sob condições supercríticas ou hipercríticas originam os Aerogéis e as sob condições normais os Xerogéis.

Mesmo após a formação dos Xerogéis ou Aerogéis, ainda pode-se realizar transformações estruturais nos Géis, densificando-os ou rearranjando a sua microestrutura, através de aquecimento (sinterização) ou absorção de reagentes, e.g. amônia.

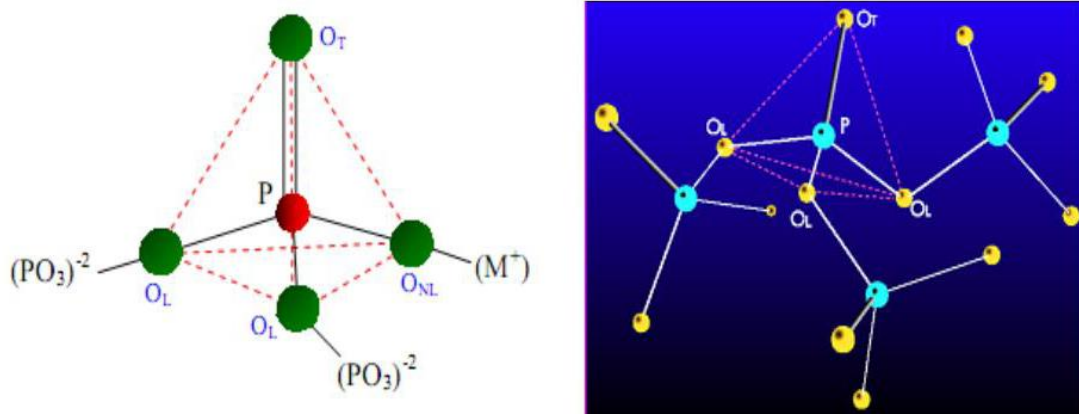
## 2.4 Vidros Fosfatos

A escolha da matriz vítrea hospedeira é importante, pois a mesma tem influência sobre as características das transições eletrônicas dos elementos dopantes, por exemplo, dos íons Terras Raras (TR) [DESIRENA et al, 2006].

Os vidros fosfatos são bons candidatos para aplicação em fibras ópticas comparados com outros vidros (como vidros teluretos, por exemplo), pois apresentam boas propriedades térmicas e resistência à cristalização. Esses vidros também possuem um elevado número de oxigênio não ponte (*non-bridging oxygen*) como mostra a Figura 2.15 b. Isto caracteriza o vidro fosfato com temperatura de fusão ( $T_F$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_G$ ) e de amolecimento ( $T_A$ ), relativamente baixas.

Esta última encontra-se entre as temperaturas de transição vítrea ( $T_G$ ) e a temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), em que nesse intervalo é realizado o estiramento da fibra óptica. Para vidros fosfatos e silicatos, esse intervalo é relativamente grande [CHAVES, 2006 and SILVA, 2009], o que os tornam excelentes candidatos para o estiramento da fibra óptica de alta qualidade. Outra consequência relacionada ao elevado número de oxigênio não pontes é a possibilidade de uma maior incorporação de íons TR, podendo assim obter, por exemplo, melhores resultados para um amplificador óptico, mais compacto com uma quantidade maior de íons TR [SUGIMOTO, 2001]. Estes vidros apresentam, também, outra vantagem, que é a de obtenção a partir de técnicas mais simples e baixo custo [SENESCHAL, 2005 and CHEN, 2009].

A unidade básica dos vidros fosfatos (Figura 2.15 a) é o tetraedro  $PO_4$ , uma ligação covalente entre um átomo de fósforo e quatro de oxigênio. Um tetraedro é conectado com outros por compartilhamento de no máximo 3 de seus vértices. Os oxigênios de um grupo  $PO_4$  são definidos como: oxigênios terminais (OT), que fazem a ligação  $P = O$ ; oxigênios ligantes (OL), que fazem a ponte  $P - O - P$  e os oxigênios não ligantes (ONL) que fazem ligação  $O - M^+$  com qualquer cátion que não o fósforo (Figura 2.15 b).



**Figura 2.15** a) Representação de um tetraedro  $PO_4$ . b) Configuração de uma rede de tetraedros de  $PO_4$ , onde os oxigênios são classificados como, oxigênios ligantes ( $O_L$ ), terminais ( $O_T$ ) e não ligantes ( $O_{NL}$ ), respectivamente [SILVA, 2009].

Contudo estes vidros apresentam baixa durabilidade química, pois são instáveis na presença de água (higroscópicos) e degradam com a umidade ambiente [SILVA, 2009]. Por isso, antes de 1988, esses vidros não tinham utilidade tecnológica. Mas a partir dessa data, surgiram novos métodos de fabricação de vidros fosfatos que permitiram uma variedade de aplicações tecnológicas como dispositivos ópticos (lasers, amplificadores ópticos, etc).

Os vidros fosfatos puros podem formar vidros facilmente, mas combinados com óxidos metálicos (agentes modificadores) têm suas propriedades estruturais modificadas e, que podem ser controladas para obter vidros com características desejadas [NANDI, 2006 and CHOI, 2008]. Para conseguir vidros fosfatos com melhor estabilidade à cristalização e durabilidade química, é necessário que sejam submetidos ao processo de fusão juntamente com outras substâncias denominadas de elementos modificadores. Por exemplo, o  $Al_2O_3$  e  $WO_3$  são incorporados nos vidros fosfatos para aumentar a durabilidade química e mecânica e resistência à cristalização [SILVA, 2009]. Os vidros silicatos apresentam uma ótima transparência nas regiões do infravermelho próximo (NIR) ao ultravioleta (UV).

## 2.5 Dopantes

A dopagem é a introdução de impurezas químicas de modo intencional. Esta adição pode ser controlada pela concentração e pelo elemento químico utilizado como agente de impureza. A finalidade da dopagem é ajustar as propriedades do material para a utilização em dispositivos ópticos. Um exemplo destas propriedades ópticas que podem ser melhoradas com a dopagem é a absorção e a emissão de energia em determinados comprimentos de ondas que a matriz não apresentaria se não estivesse dopada.

Uma das aplicações para vidros dopados com íons de terras raras é a sua utilização em dispositivos amplificadores de sinal. Para evitar perda na conversão de sinal nos circuitos de telecomunicações há o estudo de circuitos totalmente ópticos, retirando dispositivos eletrônicos que necessitam da conversão do sinal, tais como capacitores, resistores, bobinas, etc. Por exemplo, nanopartículas de prata e ou ouro podem desempenhar as mesmas funções na manipulação de corrente elétricas que um indutor faz em uma placa de circuito impresso.

## **2.6 Terras Raras**

Entre os dopantes usados para modificar as propriedades dos vidros destacam-se os íons Terras Raras, que apresentam características importantes quando comparados com outros materiais opticamente ativos, uma vez que absorvem e emitem sob um intervalo de comprimento de onda estreito, os tempos de vida dos estados excitados são longos, a eficiência quântica de luminescência tende a apresentar valores elevados em suas linhas de absorção e emissão. Dentre essas aplicações, pode-se citar meios ativos para lasers, amplificadores ópticos, sensores de temperatura, células solares, displays ópticos, etc. [WANG, 1994, DIGONNET, 2000 and SERRANO, 2011].

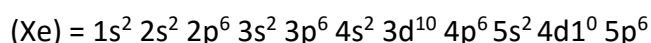
Os elementos Terras Raras, na Tabela Periódica, correspondem aos quinze elementos das séries dos Lantanídeos, com o número atômico entre 51 (Lantânio) e 71 (Lutécio).

A distribuição eletrônica dos elementos Terras Raras está apresentada na Tabela 2.2.

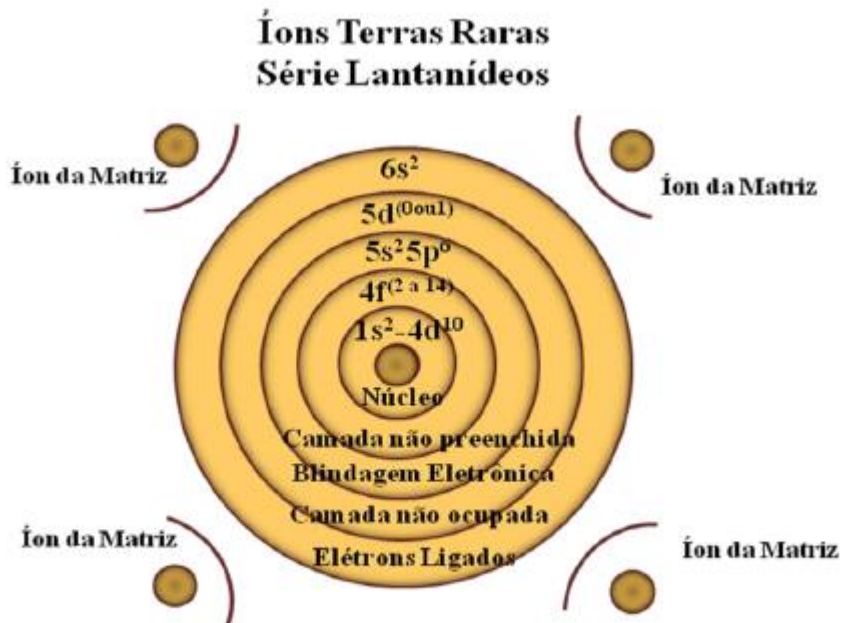
**Tabela 2.2:** Configurações eletrônicas dos átomos da série dos lantanídeos [LIBRANTZ 2000].

Número atômico	Elemento químico	Símbolo químico	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica do íon trivalente
57	Lantânio	La	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>
58	Céριο	Ce	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
59	Praseodímio	Pr	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
60	Neodímio	Nd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Promécio	Pm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
62	Samário	Sm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
63	Európio	Eu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gadolínio	Gd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Térbio	Tb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Disprósio	Dy	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Hólmio	Ho	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Érbio	Er	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	Túlio	Tm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Itérbio	Yb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
71	Lutécio	Lu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>

As configurações eletrônicas da série dos lantanídeos podem ser expressas na forma simplificada em função da configuração eletrônica do gás nobre Xenônio (Xe). O número atômico (Z) do Xenônio é igual a 54 e a configuração eletrônica é:



Para uma visualização melhor das camadas dos íons Terras Raras a Figura 2.16 apresenta uma esquematização da estrutura atômica para estes íons, no qual para a camada 4f, não se encontra totalmente preenchida e os elétrons podem ser promovidos pela absorção de luz para os níveis mais energéticos vazios.



**Figura 2.16:** Estrutura atômica dos íons Terra Raras [LIBRANTZ, 2003].

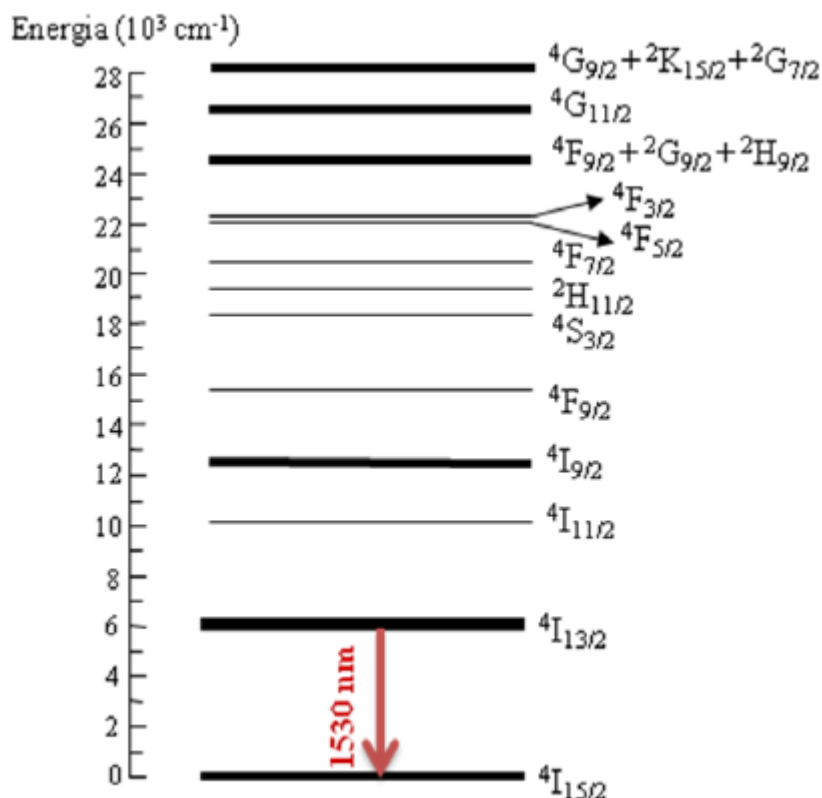
Quando estão na forma de íons, os Terras Raras em geral possuem valência (+3) que, corresponde geralmente ao estado de oxidação mais abundante e mais estável destes elementos. Mas podem ser encontrados também no estado divalente (Samário e Európio) e tetravalente (Praseodímio e o Itérbio).

Vale à pena mencionar que todos os íons Terras Raras possuem a mesma estrutura eletrônica nas camadas  $5s^2 5p^6 6s^2$ , que são camadas preenchidas. Os elétrons que ocupam a camada 4f não são os mais externos, devido a esse fato os íons Terras Raras trivalentes sofrem forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Esta blindagem faz com que os Terras Raras não sintam significativamente a influência do meio externo, como a variação do campo cristalino presente no interior das matrizes.

## 2.7 Érbio

Existem vários Terras Raras com importantes aplicações tecnológicas, mas nessa dissertação foi utilizado o Érbio devido as suas características. Ele é um elemento Terra Rara comumente usados em sistemas ópticos. É um elemento que possui suas bandas de absorção espectral no infravermelho, visível e ultravioleta. Quanto às bandas de emissão, ele possui uma especialmente centrada em torno de 1530nm, que é amplamente utilizada em amplificadores de fibra óptica. Para o Érbio, o nível de energia com um tempo de vida suficientemente longo para manter uma população significativa é o estado  $^4I_{13/2}$ . Elétrons em quaisquer outros níveis de energia acima do estado  $^4I_{13/2}$  irão decair rapidamente a este estado, mais provavelmente através de meios não radiativos, e a partir deste poderá ocorrer à emissão para o estado fundamental. O diagrama de energia para o Érbio é apresentado na Figura 2.17 juntamente com sua

emissão em torno de 1530nm correspondente a transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , que é amplamente usada em telecomunicações.



**Figura 2.17** Diagrama esquemático dos níveis de energia para o íon emissor Terra Rara  $\text{Er}^{3+}$  [BECKER et al, 1995].

Lasers e amplificadores ópticos têm sido produzidos apresentando as diversas transições de  $\text{Er}^{3+}$  usando matrizes cristalinas e vítreas, mas sem dúvida a emissão mais estudada é a centrada em torno de 1530nm. O primeiro laser do vidro dopado com  $\text{Er}^{3+}$  foi produzido por Snitzer e Woodcock [SNITZER et al, 1965] usando a transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  em 1530nm. Por volta dos anos 80 verificou-se que esta luminescência também alcança a terceira janela das comunicações ópticas, conhecida como banda – C [JUDD, 1962 and OFELT, 1962]. O tempo de vida neste nível é relativamente longo, cerca de 8ms, permite a grande inversão de população necessária para um alto ganho e baixo nível de ruído para ser alcançado usando baixa potência de bombeamento. Dessa maneira, tem-se despertado um grande interesse em vidros dopados com  $\text{Er}^{3+}$  [DIGONNET, 2001 and LAMING, 1989].

Neste contexto, o que torna o Érbio um forte candidato é que o nível superior da transição de amplificação, o  ${}^4I_{13/2}$  está separado por uma grande diferença de energia em relação ao nível inferior mais próximo, que o nível fundamental  ${}^4I_{15/2}$  sendo também que o tempo de vida do nível  ${}^4I_{13/2}$  é relativamente mais longo em comparação com outros níveis.

A interação dos íons Terras Raras inseridos em uma matriz hospedeira com a radiação eletromagnética pode dar origem às transições entre os níveis de energia.

Essas transições entre dois estados eletrônicos dos íons Terras Raras ocorrem predominantemente via mecanismo de dipolo elétrico. Embora as transições criem mecanismos de dipolo magnético sejam permitidas pela regra de seleção, suas contribuições são muito pequenas (de 10 a 100 vezes menor do que as de dipolo elétrico) [PEACOCK, 1975]. Assim tanto as transições dipolares elétricas quanto as magnéticas são regidas por regras de seleção e suas intensidades dependem dos elementos de matriz, dos operadores de dipolo elétrico e dipolo magnético associado [VLECK, 1937]. Para um íon livre, de simetria esférica, as transições de dipolo elétrico que ocorrem entre dois níveis que cumpram as condições estabelecidas pela regra de Laporte [GASIOROWICZ, 1979], que diz que as transições entre estados de mesma paridade (dentro de uma mesma configuração) de suas respectivas funções de onda são proibidas por dipolo elétrico, ou seja:

$$\Delta l = 0, \pm 1 \quad (2.2)$$

Outra regra de seleção para as transições do tipo dipolo elétrica são  $\Delta S=0$ , no qual as transições eletrônicas não podem ocorrer entre estados espectroscópicos com multiplicidade de spins diferentes  $\Delta J = 0, \pm 1$  ( $J = L + S$ ). Assim, as transições  $4f - 4f$  violariam várias regras de seleção e, portanto, não deveriam ocorrer por dipolo elétrico entre estados  $4f$  puros. No entanto, algumas das transições que violam estas regras foram observadas, com altas intensidades. Exemplos dessas transições são  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do  $Er^{3+}$  ( $\Delta J=6$ ), a  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  do  $Tm^{3+}$  ( $\Delta J=2$ ), e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  do  $Nd^{3+}$  ( $\Delta J=4$ ).

Em 1937, com a publicação do trabalho de Van Vleck [VLECK, 1937], iniciou-se um interesse maior em se estudar as origens das intensidades das transições eletrônicas  $f - f$ . Em seu trabalho ele propunha que as linhas intensas e finas observadas nos espectros dos íons Terras Raras trivalentes podiam ser atribuídas tanto às transições dentro da configuração  $4f^n$ , como às transições entre essas e a configuração de mais alta energia,  $4f^{n-1}5d$ , de acordo com a regra de seleção de paridade,  $\Delta l = 0, \pm 1$ . Na última casa as transições ocorreriam por um mecanismo de dipolo elétrico permitido, mas no caso prévio, poderiam ocorrer apenas por mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Então Van Vleck calculou as intensidades esperadas com base em cada um desses mecanismos e concluiu que: já que a intensidade esperada por mecanismo de dipolo elétrico era muito maior do que aquela observada experimentalmente (excluindo assim, a possibilidade de transições  $f - d$ ), qualquer um dos outros mecanismos poderia ocorrer. Anos mais tarde surgiram propostas bem-sucedidas que consideravam que os estados  $4f$  dos íons Terras Raras não seriam puros, mais sim que seriam bem descritos como uma “mistura” de suas funções de onda com aquelas da configuração  $4f^{n-1}5d$ . Dessa maneira, a paridade dos estados resultantes dessa mistura não seria mais definida como para os estados puros, e assim as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico forçado. Essas propostas resultaram no desenvolvimento da reconhecida teoria de Judd – Ofelt [JUDD, 1962 and OFELT, 1962], que em trabalhos independentes, descreveram as transições observadas via dipolo elétrico forçado para os estados da configuração  $4f$ , que serão descritos na próxima seção.

Semelhante à radiação de um dipolo elétrico, nos íons Terras Raras também pode ocorrer transições do tipo dipolo magnético e mesmo radiações múltiplas de dipolos magnéticos (tais como quadropolo e hexadecápulo). Essas transições de dipolos magnéticos são permitidas pela paridade entre estados  $4f^n$  e sujeita às seguintes regras de seleção:

$$\Delta l = \Delta L = 0 \quad (2.3)$$

$$\Delta S = 0 \quad (2.4)$$

$$|\Delta J| = 0, \pm 1 \quad (2.5)$$

Nas matrizes vítreas, os dois tipos de transições tanto dipolos elétricos quanto magnéticos são observáveis. A simetria local ocupada pelo íon Terra Rara, no entanto, resulta em diferentes probabilidades de transições entre os níveis. As transições eletrônicas entre os níveis de energia podem ser classificadas em duas categorias:

✓ Transições Radioativas – que são aquelas que envolvem absorção ou emissão de um fóton. Para essas transições tem-se recorrido à teoria de Judd – Ofelt, no qual se pode obter a taxa de decaimento radioativo, bem como o tempo de vida radioativa, os materiais dopados com íons Terras Raras, conforme será discutido na próxima seção.

✓ Transições não radioativas – que resultam na geração de calor do sistema, e que serão discutidas um pouco mais adiante.



# Capítulo 3 - Desenvolvimento Teórico

## 3.1 Teoria de Judd – Ofelt

O estudo das intensidades das transições em íons Terras Raras apresenta uma dificuldade devido ao fato de que as funções de onda dos elétrons da camada 4f possuem paridades idênticas, enquanto o operador de dipolo elétrico, por ser um operador ímpar, não conecta estados de mesma paridade (regra de Laporte).

Como já mencionado anteriormente esse estudo começou com o artigo de Van Velck [VELCK, 1937], publicado em um tempo em que configurações envolvidas nas transições espectrais não tinham sido devidamente estabelecidas, mesmo assim foi possível identificar que as linhas estreitas do espectro dos íons lantanídeos trivalentes eram provenientes de transições dentro da configuração  $4f^n$  e que tinham natureza devido ao dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico.

Contudo foi somente com Judd e Ofelt, que ao calcularem as forças de osciladores intraconfiguracionais, definiu que transições  $4f^n$  têm natureza em sua maioria de dipolo elétrico forçado e que a dificuldade na estimativa destas transições vem da necessidade de uma mistura entre a camada  $4f^n$  e as funções de onda de paridade oposta. O problema está no fato do operador dipolo elétrico ser ímpar e desta forma só ser possível obter elementos de matrizes diferentes de zero se conectados a estados de paridades distintas. O campo cristalino da rede hospedeira introduzido como um termo perturbativo estático, levando em conta a existência de estados combinados da configuração  $4f^n$  com o de paridade oposta de  $4f^{n-1}5d$ , ou seja, este termo gera uma mistura entre as funções de onda do tipo  $4f^n$  com configurações de paridade oposta, mais comumente do tipo  $4f^{n-1}5d$ , tornando as transições possíveis.

Todavia, seria necessário conhecer exatamente a forma do potencial cristalino e também todas as autofunções e energias das configurações  $4f^{n-1}5d$ , o que pode ser impraticável.

Desta forma, com trabalhos realizados independentemente, Judd [JUDD, 1962] e Ofelt [OFELT, 1962], propuseram uma teoria para as transições de dipolo elétrico forçado da banda 4f. No entanto, o desenvolvimento da teoria de Judd – Ofelt requer um árduo trabalho matemático e inúmeras aproximações.

A partir do espectro de absorção e emissão, bem como os valores do tempo de vida medido experimentalmente do nível emissor dos Terras Raras, é possível determinar e calcular o tempo de vida radioativo e a razão de ramificação das transições dos níveis envolvidos através da análise Judd – Ofelt. Além disso, os métodos de McCumber [McCUMBER, 1964] e Füchtbauer – Ladenburg [FOWLER et al, 1962] permitem o cálculo das seções de choque de emissão, necessários para quantificar o ganho teórico de amplificação óptica.

Na teoria de Judd – Ofelt, para um determinado íon imerso numa dada matriz hospedeira, é possível determinar os parâmetros fenomenológicos  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$ , a partir do espectro de absorção normalizado em seção de choque de absorção, a partir do qual pode-se obter as propriedades radiativas das transições dipolares dos íons Terra Raras. Esses parâmetros traduzem a interação entre o íon Terra Rara e o campo ligante e está relacionado com a estrutura local em torno do Terra Rara.

Assim, utilizando como ferramenta a teoria de Judd – Ofelt, além de obter os parâmetros fenomenológicos de Judd – Ofelt, também é possível calcular a probabilidade de emissão radiativa ( $A_{JJ'}$ ) entre dois estados J e J' da configuração  $4f^n$ , o tempo de vida radiativa ( $\tau_{rad}$ ) do estado J', e também determinar a razão de ramificação  $\beta_{J'J}$ .

Foi dito anteriormente que as transições dipolares elétricas e magnéticas são regidas pelas regras de seleção. Considerando dois níveis representadas por dois multipletos  $^{2S+1}L_J$  e  $^{2S'+1}L_{J'}$ , de estados respectivos  $|4f^n\alpha LSJ\rangle$  e  $|4f^n\alpha' L'S'J'\rangle$  (aqui usa a base de autofunções  $|4f^n\alpha LSJ\rangle$ , que normalmente são utilizadas para descrever a configuração  $4f^n$ ). A probabilidade de transição radiativa ( $A_{JJ'}$ ) entre estes dois multipletos é dada pela soma da probabilidade de transição radiativa da componente dipolar elétrica ( $A_{JJ'}^{DE}$ ) e da componente dipolar magnética ( $A_{JJ'}^{DM}$ ), da seguinte maneira:

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} \quad (3.1)$$

Contudo, as probabilidades de transições dipolares elétricas e magnéticas são expressas em termos das linhas de força de transições de dipolo elétrico e magnético,  $S_{JJ'}^{DE}$  e  $S_{JJ'}^{DM}$ , respectivamente, no qual tipicamente  $S_{JJ'}^{DE} \gg S_{JJ'}^{DM}$ . Dessa maneira a probabilidade de transição radiativa total  $A_{JJ'}$ , pode ser dada por [WEBER, 1973 and WALSH, 2006]:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(\lambda_{em})^3(2J'+1)} [\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}] \quad (3.2)$$

Onde h é a constante de Planck,  $\langle\lambda_{em}\rangle$  é o comprimento de onda médio da transição, e J' é o momento angular total associado ao nível emissor.  $\chi_{DE}$  e  $\chi_{DM}$  são fatores de correções dos campos efetivos locais devido à refratividade dos meios associados às componentes dipolares elétricas e magnéticas, respectivamente. Para a transição de natureza dipolar elétrica tem-se que:  $\chi_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ . E para transição dipolar magnética:  $\chi_{DM} = n^2$  [WEBER 1973 and WALSH 2006].

### 3.1.1 Transições Dipolares Magnéticas

Anteriormente, foi apresentada a probabilidade de transição radiativa total ( $A_{JJ'}$ ) Equação 3.1, mas esta traz consigo o total das contribuições de dipolo elétrico e dipolo magnético, mas o cálculo da contribuição da transição de dipolo magnético, deve-se lembrar que as mesmas são permitidas pela paridade entre estados  $4f^n$  e estão sujeitas às regras de seleção:  $\Delta S = \Delta L = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  no limite Russel – Saunders.

A intensidade das linhas de forças para transições por dipolo magnético,  $S_{JJ'}^{DM}$ , no multiplete J é dada pela seguinte expressão [WALSH, 2006 and KAMINSKII, 1990].

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2 |\langle 4f^n \alpha SLJ || L + 2S || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2 \quad (3.3)$$

Onde m e a massa do elétron,  $\hbar = h/2\pi$  é a chamada constante reduzida de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e  $|\langle 4f^n \alpha SLJ || L + 2S || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2$  representa os elementos da matriz reduzida de operador L + 2S. Eles estão determinados a partir dos autoestados para cada transição do íon, de um estado S L J para estado S' L' J', e podem ser encontrados na literatura [WEBER, 1973, WALSH, 2006 and KAMINSKII, 1990].

### 3.1.2 Transições Dipolares Elétricas

Como foi visto as transições dipolares elétricas na banda  $4f^n$  não satisfazem as regras de Laporte, pois elas são teoricamente proibidas. Porém as interações devido às configurações do campo cristalino as tornam possíveis e observáveis. Para obter as expressões das forças de transições de dipolo elétrico, Judd e Ofelt levaram em conta três aproximações:

1. A população de cada nível eletrônico é assumida ser igualmente distribuída sobre todos os componentes Stark. Se as diferenças entre os níveis Stark são grandes, os erros relativos podem ser consideráveis.
2. Assume-se que os estados das configurações excitadas de paridade oposta (como  $4f^{n-1}5d$ ) e a configuração  $4f^n$  são degenerados, com um valor médio de energia de separação que é aproximadamente a diferença de energia entre os baricentros da configuração.
3. A diferença entre os estados  $|4f^n \alpha SLJ\rangle$  e  $|4f^n \alpha' S' L' J'\rangle$  da configuração  $4f^n$  é pequena em comparação com diferença de energia entre o nível das configurações  $4f^n$  e  $4f^{n-1}5d$ .

Esta última aproximação permite eliminar os termos ímpares e limita o cálculo sobre os parâmetros  $\Omega_t$  pares [WALSH, 2006]. Portanto, na expressão da linha de força de transições de dipolos elétricos  $S_{JJ'}^{DE}$ , que é dada em  $\text{cm}^2$ , t leva apenas valores de 2, 4 e 6. Dessa maneira tem-se que:

$$S_{JJ'}^{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^n \alpha SLJ || U^t || f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2 \quad (3.4)$$

Onde  $|\langle f^n \alpha SLJ || U^t || f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2$  são os elementos da matriz reduzida do operado tensorial  $U^t$  de ordem  $t$ . Eles dependem principalmente do íon Terra Rara considerado, portanto não dependem significativamente da matriz hospedeira, e já foram calculados para diferentes elementos Terras Raras por Carnall, Weber e Kaminski [KAMINSKI, 1990, CARNALL et al, 1965 and WEBER, 1985].

Os três parâmetros de  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), são característicos dos acoplamentos formado pelo íon Terra Rara e a matriz hospedeira. Eles descrevem a intensidade e simetria do campo eletrostático criado pelos ligantes (vizinhos mais próximos do íon Terra Rara).

As aproximações da teoria de Judd – Ofelt descrevem bem os sistemas dopados como  $Er^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ . Mas esse nem sempre é o caso, isto é, se ao sistema (íon matriz) não puder ser aplicado às aproximações entre as diferenças de energia, os valores de  $\Omega_t$  podem ser negativos ou mal determinados. Um exemplo típico é o caso do  $Pr^{3+}$ , cuja diferença de energia entre as configurações  $4f^n$  e  $5f^{n-1}5d$  é muito menor (aproximadamente a metade) do que o valor de  $\Delta E$  interconfiguracional em outros íons Terras Raras. Para este caso não se deve assumir a degenerescência das configurações, com um valor médio de energia, pois frequentemente se observa valores negativos para  $\Omega_2$  [BOWLBY et al, 2001 and UHLMANN, 1994].

No que diz respeito ao significado dos parâmetros  $\Omega_t$ , há controvérsias [REISFELD et al, 1984 and KAMINSKI, 1990 and UHLMANN, 1994]. Alguns autores afirmam que esses parâmetros estão ligados com a interação entre o campo ligante e os níveis eletrônicos, enquanto outros dizem que os mesmos são característicos de cada sistema não podendo ser comparados nem considerados com o mesmo significado. No entanto, há um consenso no que diz respeito a se atribuir variações dos parâmetros a mudanças no meio ambiente químico ao redor do íon Terra Rara [REISFELD et al, 1983].

O parâmetro  $\Omega_2$  é frequentemente associado a covalência do meio, de forma que quanto maior for seu valor, maior será o caráter de covalência das ligações químicas e menor a simetria em torno do íon. E os parâmetros  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  são normalmente relacionados com as propriedades estruturais do meio hospedeiro, ou seja, estão ligados com o nível de rigidez da matriz [JORGENSEN et al, 1983]. Esses dois últimos parâmetros são, também, utilizados como indicadores de viscosidade. Em cristais rígidos os valores desses parâmetros são baixos se comparados com as soluções aquosas e os complexos de longas ligações orgânicas.

Uma vez que os parâmetros  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  são combinados, surge um novo parâmetro, definido como parâmetro de qualidade espectroscópico, que é dado por: [KAMINSKI, 1990]

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6} \quad (3.5)$$

Que é importante pois permite prever a emissão estimulada para o meio ativo do laser.

Vale ressaltar que a teoria de Judd – Ofelt descreve bem as transições radiativas via dipolo elétrico e magnético nos íons Terra Raras. Porém, nenhum processo não radiativo como relaxação multifônon e os processos de transferência de energia são considerados em sua formulação.

### 3.1.3 Determinações dos Parâmetros de Judd – Ofeld

O cálculo dos parâmetros de Judd – Ofeld,  $\Omega_t$ , consiste em ajustar pelos métodos dos mínimos quadrados os valores de  $\Omega_t$  através das linhas de força de transições para todos os níveis do íon, obtidas pelos espectros de absorção óptica medida experimentalmente. A vantagem de tal cálculo é a de limitar o número de dados experimentais suficientes para descrever diferentes características.

A força do oscilador pode ser determinada experimentalmente, utilizando os valores da seção de choque de absorção ( $\text{cm}^2$ ) e a relação: [WALSH, 2006].

$$f_{JJ'}_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda \quad (3.6)$$

Onde a integral da seção de choque de absorção,  $\int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda$ , é calculada sobre o domínio do comprimento de onda da transição  $J \rightarrow J'$  estudada a partir do espectro de absorção obtido experimentalmente à temperatura ambiente.

Teoricamente, a força do oscilador de uma transição é calculada a partir das linhas de força de transições de dipolo elétrico e magnético, dada por [WEBER, 1973 and WALSH, 2006 and KAMINSKII, 1990]:

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} [\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}] \quad (3.7)$$

A introdução do termo  $(2J+1)$  é feita, pois embora a força do oscilador possa ser calculada entre os níveis Stark de cada multipletto, considera-se que em temperatura ambiente, todos os componentes Stark do estado inicial são igualmente ocupados. Portanto é comum calcular diretamente a força do oscilador associada à transição do estado inicial  $J$  para o final  $J'$ , que é a soma das forças de oscilador entre cada componente Stark, ponderada pela probabilidade de ocupação dos componentes do nível inicial.

Combinando estas duas equações dadas anteriormente com as equações 3.6 e 3.7, pode-se deduzir a equação para a linha de força de transição dipolar elétrica medida,  $S_{JJ'}^{DE}_{med}$ , entre os multipletos  $^{2s+1}L_J$  e  $^{2s'+1}L_{J'}$ , dada por: [WEBER, 1973 and WALSH, 2006 and KAMINSKII, 1990]

$$S_{JJ'}^{DE}_{med} = \frac{1}{\chi_{DE}} \left( \frac{3hc(2J+1)n^2}{4\pi^3 e^2 \lambda} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (3.8)$$

Isto permite escrever as equações para ajustar os coeficientes  $\Omega_t$ :

$$\frac{1}{\chi_{DE}} \left( \frac{3hc(2J+1)n^2}{8\pi^3 e^2 \lambda} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} \right) = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N \alpha [SL]J \| U^t \| f^N \alpha' [S'L']J' \rangle|^2 \quad (3.9)$$

Dessa forma é possível determinar os parâmetros  $\Omega_t$  através do espectro de absorção óptica obtido experimentalmente, igualando a linha de força de transição dipolar elétrica medida,  $S_{JJ'}^{DE}_{med}$  (dada pela equação 3.8) com a expressão da linha de forças de transição de dipolo elétrica,  $S_{JJ'}^{DE}$  (dada pela equação 3.4). Como já mencionado, os parâmetros de Judd – Ofelt são determinados utilizando os elementos da matriz reduzida, e uma vez estes sendo adimensionais,  $\Omega_t$  são expressos em  $\text{cm}^2$  e são normalmente da ordem de  $10^{-20} \text{cm}^2$ .

Com o propósito de verificar entre os resultados obtidos de  $S_{JJ'}^{DE}$  e  $S_{JJ'}^{DE}_{med}$  calcula-se o parâmetro relacionado com a qualidade do ajuste, dado por: [WEBER, 1973].

$$\delta_S = \sqrt{\frac{\sum (S_{JJ'}^{DE}_{med} - S_{JJ'}^{DE})^2}{M-3}} \quad (3.10)$$

Os quais são obtidos ajustando-se os valores das linhas de força de transições dipolares elétricas experimentais e pelo método dos mínimos quadrados num painel de M valores experimentais (M transições levadas em conta, traz parâmetros de ajuste:  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ).

Através dos cálculos mostrados nesta seção e das aproximações introduzidas por Judd – Ofelt obtêm-se as seguintes regras de seleção para as transições via dipolo elétrico forçado entre estados 4fn dos íons Terras Raras: [SOLÉ et al, 2005]

- ✓  $\Delta J \leq 6$ ;  $\Delta S = 0$  e  $\Delta L \leq 2$ ;
- ✓ Para Terras Raras com número par de elétrons:
  - i.  $J=0 \rightarrow J'=0$  Proibida
  - ii.  $J=0 \rightarrow J'=\text{impar}$  Transição Fraca
  - iii.  $J=0 \rightarrow J'=2,4,6$  Transição Forte

Dessa maneira estas regras podem ser úteis na criação das previsões iniciais.

### 3.2. Cálculo dos Tempos de Vida e da Razão de Ramificação

Como dito anteriormente, o conhecimento dos parâmetros de Judd – Ofelt permite determinar e conhecer as características espectroscópicas relacionadas com as propriedades radiativas do íon Terra Rara imerso em uma matriz hospedeira. Uma vez determinados os valores dos parâmetros  $\Omega_t$ , bem como os valores de  $S_{JJ'}^{DE}$  e  $S_{JJ'}^{DM}$  pode-se determinar o valor da taxa de decaimento de transição radiativa  $A_{JJ'}$ , (dada pela Equação 3.2) entre dois multipletos. Dessa forma a partir de  $A_{JJ'}$ , pode-se calcular o tempo de vida radiativa,  $\tau_{rad}$  de um nível J através da seguinte equação [WEBER, 1973 and WALSH, 2006 and KAMINSKII, 1990]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_J A_{JJ'}} \quad (3.11)$$

No qual o termo no denominador corresponde à soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor considerado.

Outras duas grandezas que podem ser obtidas são: a eficiência quântica de luminescência,  $\eta$ , que depende da relação entre o tempo de vida medido experimentalmente,  $\tau_{exp}$ , no qual estão envolvidos tanto processos radiativos como não radiativos, o tempo de vida radiativo  $\tau_{rad}$ , calculado a partir da teoria de Judd – Ofelt que só leva em conta processos radiativos, dados por:

$$\eta_{cal} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (3.12)$$

A razão de ramificação,  $\beta_{JJ'}$ , é a probabilidade de um nível emissor decair para um outro nível com energia menor. Ela é expressa em % e a soma das razões de ramificação para um nível deve ser igual a 1 para um decaimento dos níveis J' e J [WEBER, 1973 and MARTIN, 1999].

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_J A_{JJ'}} \quad (3.13)$$

O método Judd – Ofelt permite determinar as propriedades espectroscópicas radiativas dos íons dos Terras Raras imersos em uma determinada matriz hospedeira, e esses cálculos são realizados utilizando absorção óptica de amostras com um nível de dopagem suficiente para minimizar os erros obtidos na determinação das áreas dos espectros de absorção. Porém como a teoria não considera a ocorrência de processos não radiativos, os tempos de vida radiativos devem ser calculados com aqueles medidos experimentalmente para as amostras com baixa concentração de íons Terras Raras.

## Capítulo 4 - Metodologia

Aqui será descrito todas as técnicas utilizadas para a síntese e a caracterização das matrizes vítreas analisadas nesse trabalho, fazendo assim uma análise minuciosa de sua composição.

### 4.1 Síntese das Amostras Vítreas

Como a Síntese vítrea, visa à qualidade de sua matéria prima final é de suma importância, garantir que toda a síntese seja minuciosa. As amostras foram sintetizadas pelo Centro de Pesquisa em Vidros (CPV) da UFJF sob a orientação da Dra. Zélia Maria da Costa Ludwig.

No processo de preparação das amostras é necessário que ocorra um controle rigoroso da temperatura e do tempo de fusão, bem como a escolha dos reagentes químicos utilizados (conforme mostra a Tabela 4.1). Os vidros produzidos no CPV e analisados foram produzidos usando os reagentes químicos.

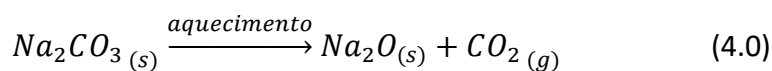
**Tabela 4.1** – Componentes químicos precursores utilizados na síntese dos vidros fosfatos-silicato.

<i>Produto</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Grau de Pureza</i>
<i>Amônio Fosfato Dibásico</i>	$(NH_4)_2HPO_4$	99,9
<i>Dióxido de Silício</i>	$SiO_2$	99,9
<i>Óxido de Cálcio</i>	$CaO$	99,9
<i>Óxido de Magnésio</i>	$MgO$	99,9
<i>Carbonato de Sódio</i>	$Na_2CO_3$	99,9
<i>Óxido de Alumínio</i>	$Al_2O_3$	99,9
<i>Óxido de Zinco</i>	$ZnO$	99,9
<i>Óxido de Érbio</i>	$Er_2O_3$	99,9

Foi produzida uma matriz vítrea, vidro base ( $FOSFSIL_0$ ) a partir dos seguintes reagentes: amônio fosfato dibásico ( $(NH_4)_2HPO_4$ ), dióxido de silício ( $SiO_2$ ) cujo o objetivo foi aumentar a resistência mecânica; óxido de sódio ( $Na_2O$ ), para atuar como fundente e diminuir a temperatura de fusão do  $SiO_2$ ; óxido de cálcio ( $CaO$ ) e óxido de magnésio ( $MgO$ ), para atuar como fundentes e estabilizantes; óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) e óxido de zinco ( $ZnO$ ), para dar resistência e brilho, respectivamente. Posteriormente, produziram-se 3 vidros dopados com Érbio, um com 0,3mol%, outro com 1,0mol% e finalmente um com 2,0mol% ( $FOSFSIL_{0,3\%}^{Er}$ ,  $FOSFSIL_{1\%}^{Er}$  e  $FOSFSIL_{2\%}^{Er}$ , respectivamente), para que se pudesse verificar a influência desse dopante nas propriedades térmica, ópticas e estruturais quando adicionados à matriz .



Todos os elementos mostrados na *Tabela 4.1* foram adicionados à mistura na sua forma de óxido, exceto o: fósforo (P) e o sódio (Na), que foram adicionados nas suas formas de sais, amônio fosfato dibásico ( $(NH_4)_2HPO_4$ ) e carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ). Com o aquecimento, o carbonato de sódio libera gás carbônico ( $CO_2$ ), restando apenas o óxido de sódio ( $Na_2O$ ) juntamente com os demais óxidos adicionados para o preparo das amostras vítreas. Abaixo, é mostrada a decomposição térmica do carbonato de sódio (Reação de Pirólise).

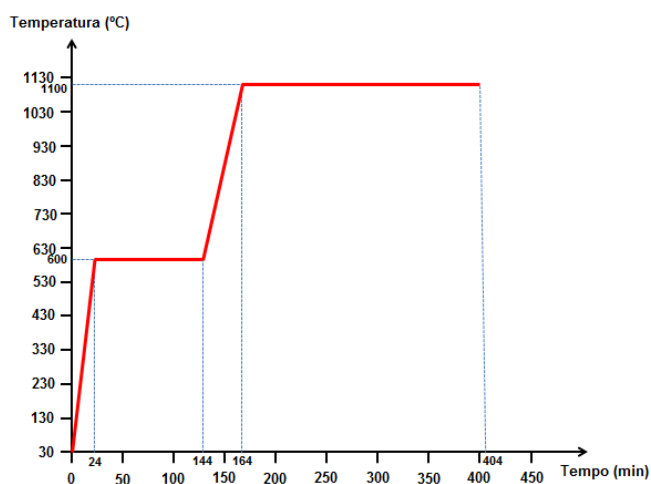


O processo de síntese das amostras consistiu primeiramente na escolha do tipo de matriz vítrea em que se está interessado, partindo desta fase realizou-se um estudo minucioso com a finalidade de se obter os melhores resultados que pudessem ser produzidos em temperaturas mais baixas (até 1200 °C).

Após a escolha da composição química, selecionou-se os reagentes químicos na forma de pó com o maior grau de pureza, os quais foram pesados em recipientes descartáveis usando também uma balança analítica (Schimadzu, modelo AY220) com 0,001g de precisão.

Em ambos os procedimentos cada composto químico foi devidamente pesado e acondicionado em um pilão e com a ajuda de um pistilo, toda a mistura foi bem homogeneizada e adicionada a um cadinho de alumina (vidro fosfato).

O vidro fosfato foi sintetizado em uma mufla (Logen Scientific) em duas etapas. A primeira de 600°C durante uma hora e meia e a segunda em quatro horas à uma temperatura de 1100°C (Figura 4.1).



**Figura 4.1**– Gráfico da temperatura versus tempo para o processo de fusão das amostras vítreas de fosfato. [OLIVEIRA, 2013]

Depois do processo de fusão o “melt” foi vertido de forma rápida e prensado sobre uma superfície de aço inoxidável 316 que estava a uma temperatura ambiente. O material se solidificou rapidamente formando a matriz vítrea. Este processo de

resfriamento rápido é denominado “*quenching*”, e tem por objetivo evitar a precipitação dos íons e o crescimento descontrolado de nanoestrutura.

Para o tratamento térmico as amostras foram colocadas em um forno do tipo mufla, (modelo Logen Scientific 1800) durante uma hora a uma temperatura de 300°C, para receber um recozimento (“*annealing*”), que diminui as tensões internas e aumenta a resistência mecânica.

Após o “*annealing*” as amostras foram cortadas e polidas primeiramente utilizando lixas d’água com diferentes granulações na politriz com o objetivo de diminuir a rugosidade nas superfícies das mesmas. Por último elas foram polidas com uma flanela própria e pasta de diamante com granulação 1µm a fim de se obter placas com excelente qualidade óptica.

## 4.2 Técnicas de Caracterização

Para determinar as principais propriedades das matrizes vítreas desenvolvidas, e de como os íons emissores do dopante Terra Rara, nanopartículas ou ambos se comportam quando se encontram inseridos nelas foram usadas algumas técnicas de caracterização tais como: medida de densidade, absorção óptica (AO), análise térmica diferencial (ATD), índice de refração linear, e luminescência. O objetivo desse procedimento foi verificar se o vidro utilizado neste trabalho seria um material promissor ou não nas áreas de novos materiais destinados ao ramo da ciência e tecnologia.

### 4.2.1 Medidas de Densidade (Princípio de Arquimedes)

#### 4.2.1.1 Conceito de Densidade

A densidade absoluta é definida como a quantidade de massa em uma unidade de volume:

$$densidade = \frac{massa}{volume} \quad (4.1)$$

A densidade de sólidos e líquidos, segundo o Sistema Internacional de Unidades é expressa em quilograma por metro cúbico – kg/m<sup>3</sup>. Entretanto, é mais comumente expressa em unidades de gramas por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>) ou grama por mililitro (g/mL).

A densidade absoluta é uma propriedade específica, isto é, cada substância pura tem uma densidade própria, que a identifica e a diferencia das outras substâncias. A densidade relativa de um material é a relação entre a sua densidade absoluta e a densidade absoluta de uma substância estabelecida como padrão.

A densidade de um sólido é função da temperatura e principalmente, da natureza de sua estrutura cristalina, haja vista, que os diferentes polimorfos de um composto exibem diferentes densidades.

#### 4.2.1.2 Método de Arquimedes

O Princípio de Arquimedes pode ser enunciado da seguinte forma: “Um fluído em equilíbrio age sobre um corpo nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada de baixo para cima denominada empuxo aplicada no centro de gravidade do volume do fluído deslocado, cuja intensidade é igual à do peso do volume do fluído deslocado”.

A densidade de um corpo (corpo sólido) pode ser definida como a relação entre a massa desse corpo e a massa de um volume igual de um fluido. A densidade relativa é característica para cada corpo, e depende basicamente de dois fatores: dos elementos químicos que constituem o corpo (composição química) e a maneira como estes elementos estão arranjados dentro da estrutura cristalina [SOARES et al, 1993].

Considerando, que no interior de um líquido em equilíbrio, certa porção cujo peso seja  $\vec{P}_L$ , as forças hidrostáticas com que o restante do líquido age sobre a porção considerada devem equilibrar o peso da porção líquida. A resultante de todas essas forças hidrostáticas é denominada empuxo e representada por  $\vec{E}$ . Assim tem-se:

Ao mergulhar no líquido um corpo de forma e volume idêntico aos da porção líquida considerada, não se altera as condições de equilíbrio para o líquido. Então, as forças hidrostáticas, cuja resultante é o empuxo  $\vec{E}$ , continuarão a equilibrar o peso do líquido  $\vec{P}_L$  que agora foi deslocado pelo corpo. Porém, o empuxo  $\vec{E}$  estará sobre o corpo, equilibrando o peso do corpo  $\vec{P}_C$ , então pode-se deduzir a expressão 4.2 ( ver Apêndice).

$$d_c = \frac{m_c}{m_c - m_{AP}} \cdot d_L \quad (4.2)$$

A equação (4.2) é utilizada para a determinação da densidade de corpos não porosos (isto é, sólidos densos) onde  $m_c$  é a massa do corpo,  $m_{AP}$  é a massa aparente do corpo imerso no líquido,  $d_L$  é a densidade do líquido e  $d_c$  é a densidade do corpo. O aparato usado para essa medida é mostrado na Figura 4.2.



**Figura 4.2** Aparato experimental utilizado para a determinação da densidade. [SOUZA, 2013 and OLIVEIRA, 2013]

A determinação da densidade pelo Método de Arquimedes envolve unicamente medidas de massa. Em virtude disso, a densidade pode ser determinada com a precisão e exatidão, empregando-se uma balança analítica.

Em princípio qualquer líquido pode ser empregado para a determinação da densidade, porém, a água é a mais utilizada. A água a ser utilizada nas medidas de densidade deve ser destilada. Como a densidade da água varia em função da temperatura, o valor da densidade da água usada no cálculo da densidade, leva em consideração essas variações.

As medições de Densidade das amostras foram obtidas utilizando um método baseado no Princípio de Arquimedes. Para isso, foi utilizado um suporte de vidro, um béquer cheio de água destilada e uma balança analítica da marca Shimadzu (modelo AY220).

O objetivo foi avaliar, através de medições de Densidade, como o acréscimo de dopantes alteram a estrutura da matriz hospedeira.

As medições foram realizadas no laboratório, a temperatura ambiente de aproximadamente  $24^{\circ}\text{C}$ . Portanto, a densidade do líquido  $\rho_L$  (água destilada) em função da temperatura era de  $\rho_L 24^{\circ}\text{C} 1,000 \text{ g/cm}^3$ .

## 4.2.2 Absorção Óptica

Como foi dito anteriormente a adição de agentes modificadores em uma matriz vítrea pode causar modificações nas propriedades ópticas deste material. Esses agentes modificadores podem ser dopantes e/ou íons modificadores, como também imperfeições na matriz [SOUZA, 2013 and OLIVEIRA, 2013].

Através do espectro de absorção óptica é possível identificar esses agentes modificadores existentes em uma matriz, os quais são responsáveis tanto pelas bandas de absorção quanto pela coloração da amostra. Por exemplo, o espectro de absorção óptica na região de longos comprimentos de onda (infravermelho) permite identificar grupos moleculares constituintes da matéria ou a presença de elementos dopantes, através dos modos vibracionais [SOUZA, 2013 and OLIVEIRA, 2013].

Com as medidas de absorção é possível determinar a absorvância (ou densidade óptica), que representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria. O decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar um meio de espessura é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, como mostra a equação (4.3), conhecida como Lei de Lambert – Beer [SOUZA, 2013 and OLIVEIRA, 2013].

$$\frac{dI}{dl} = -\alpha I \quad (4.3)$$

Onde  $I$  é a intensidade da luz ao atravessar o meio e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e expresso em  $\text{cm}^{-1}$ .

Assim, a medida da absorção linear está baseada na Lei de Lambert - Beer: para uma frequência específica a intensidade de um feixe após a transmissão através de uma amostra com espessura ( $l$ ) é reduzida obedecendo à seguinte relação:

$$I(l) = I(0)e^{-\alpha l} \quad (4.4)$$

A absorvância  $A$  é definida seguindo a equação (4.3), e sua relação com o coeficiente de absorção óptica  $\alpha_a$  pode ser expressa segundo a equação (4.4) [SOUZA, 2013 and OLIVEIRA, 2013].

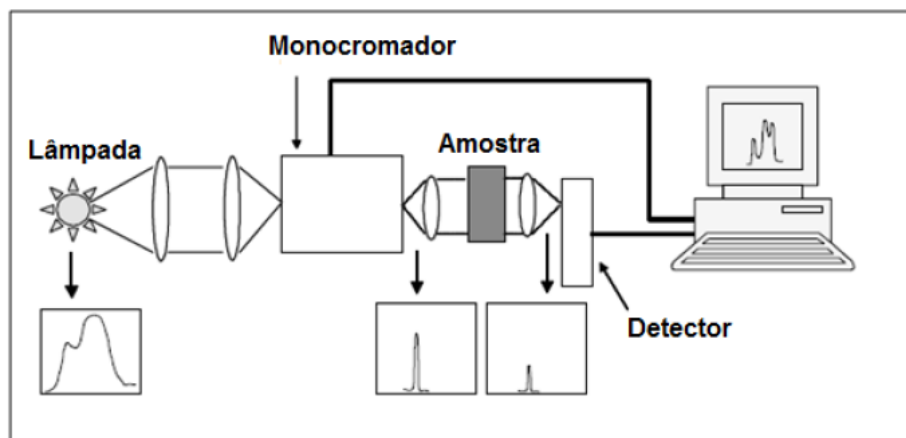
$$A = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = -\log_{10} T \quad (4.4)$$

Onde  $T = I/I_0$

Temos:

$$A = -\log_{10} T = -(\log_{10} T - \log_{10} 1) = \log_{10} 1 - \log_{10} T$$

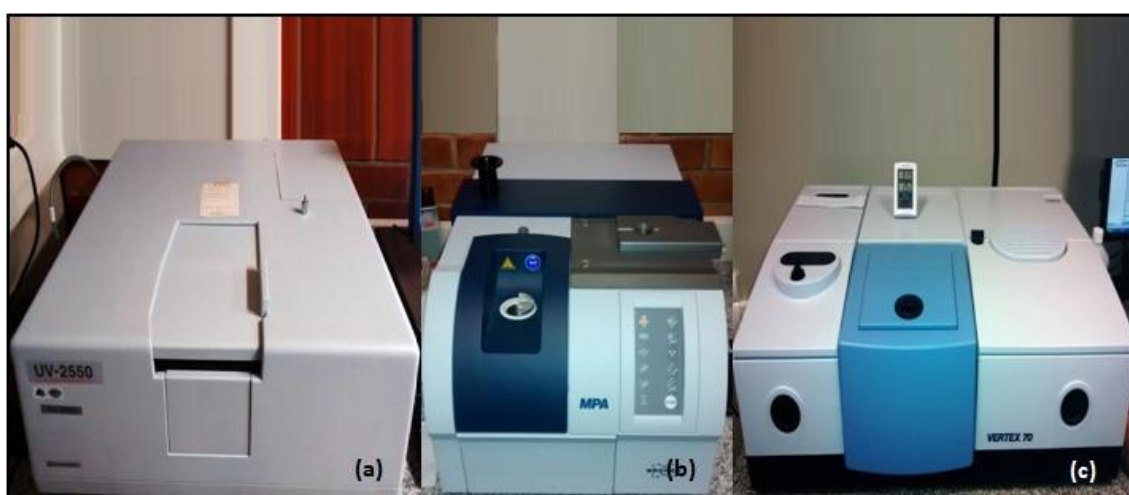
$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (4.5)$$



**Figura 4.3** – Esquema do espectrofotômetro de feixe simples [OLIVEIRA, 2013].

Alguns componentes são comuns a todos os espectrofotômetros. A luz fornecida por uma lâmpada é dividida pelo monocromador nos comprimentos de onda que a compõem. Os comprimentos de onda selecionados incidem sobre a amostra. Parte da luz é absorvida e parte é transmitida. A redução da intensidade luminosa é medida pelo detector (célula fotoelétrica) para cada comprimento de onda. O sinal elétrico é amplificado e visualizado no computador.

As medições de Absorção Óptica foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF, através de três espectrofotômetros das marcas: Shimadzu (modelo UV-2550), Bruker (modelo MPA) e Bruker (modelo Vertex 70); para digitalizarem na faixa do ultravioleta-visível, infravermelho próximo e infravermelho, respectivamente. A Figura 4.4 mostra uma foto dos espectrômetros utilizados neste trabalho.



**Figura 4.4** - Equipamentos do laboratório LEM utilizados para as medições de Absorção Óptica (AO) para operarem na faixa de comprimentos de onda: (a) ultravioleta - visível, (b) infravermelho próximo e (c) infravermelho.

Foram realizadas medições de Absorção Óptica para todas as amostras vítreas produzidas.

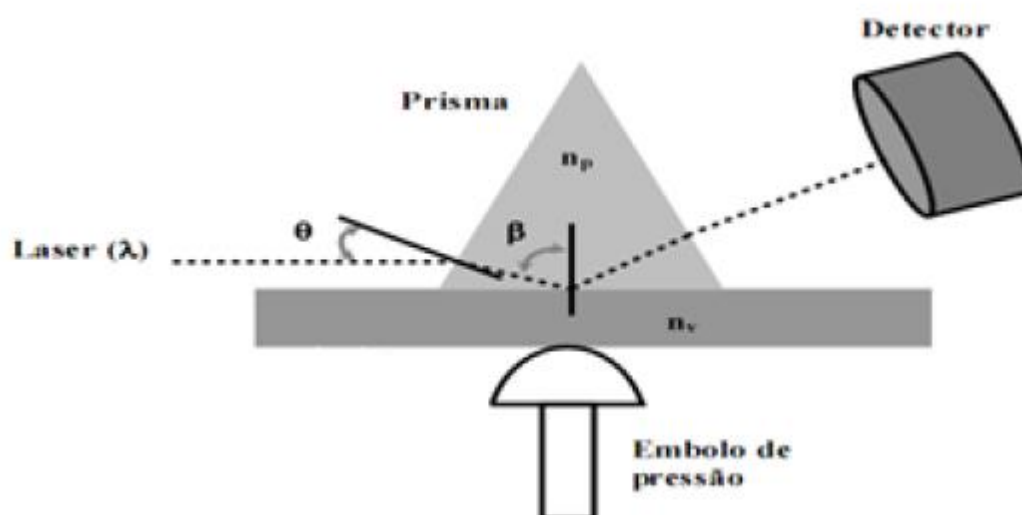
Os espectrofotômetros operaram as faixas UV-VIS ( $10000\text{ cm}^{-1}$  a  $45000\text{ cm}^{-1}$ ), NIR (4000 a 14000) e MIR (2500nm a 7000nm).

### 4.2.3 Medida do Índice de Refração (IRL)

O procedimento de medida de índice de refração é feito a partir da incidência do laser sobre a amostra passando através de um prisma com um ângulo de incidência ( $\theta_i$ ), respeitando a condição de casamento das fases, que acontece devido aos vetores de onda de propagação da luz paralelos à base do prisma ( $kn_p \text{sen}\theta_i$ ) serem iguais aos vetores de onda de propagação ( $kn_v \text{sen}\theta_v$ ) [GIEHL, 2011].

Assim devido à relação existente entre o índice de refração do prisma ( $n_p$ ) e o da amostra ( $n_v$ ), a luz em questão será refratada ou completamente refletida. Permitindo que o índice de refração seja determinado a partir do ângulo para o qual esta luz seja completamente refletida (reflexão interna total) [GIEHL, 2011]. A Figura 4.5 apresenta um esquema ilustrativo do funcionamento do equipamento para a medida do IRL.

A amostra foi colocada em contato com um prisma por meio de uma cabeça pneumática criando assim um pequeno *gap* de ar que os une devido à pressão exercida por um êmbolo de pressão e permitindo que a luz refletida seja direcionada a um detector.



**Figura 4.5** Esquema ilustrativo do funcionamento do equipamento por dentro [METRICON CORPORATION Acessado em 13 de Setembro de 2011].

As medições de Índice de Refração das amostras foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF, através de um refratômetro do tipo Abbe da marca Tlead (modelo 2 waj).

O objetivo do estudo foi mostrar através das medições do Índice de Refração Linear como a inserção do Dopante altera a estrutura da matriz hospedeira.

As medições foram realizadas no laboratório com temperatura ambiente aproximadamente 22 °C. Como acoplador óptico foi utilizado o Monobromo-naftaleno de índice de refração aproximadamente  $n \approx 1,66$ , e como fonte luminosa tivemos a luz ambiente. A Figura 4.6 apresenta a foto da parte exterior e interior desse refratômetro, onde a amostra é acoplada ao prisma refrator pelo acoplador óptico (Monobromo Naftaleno).



**Figura 4.6** - Refratômetro utilizado para a determinação do Índice de Refração Linear (IRL) das amostras: (a) parte exterior e (b) parte interior onde a amostra é acoplada ao prisma refrator. [FARACO, 2015]

#### 4.2.4 Fotoluminescência

A fotoluminescência pode ser definida como a emissão de luz por um material, decorrido da excitação desse material também por uma fonte de luz. Então pode-se definir como sendo a emissão de luz induzida por fótons. As análises se baseiam nas características da luz emitida por um material quando este é excitado, por um determinado comprimento de onda. [SOUZA, 2013]

O material fotoluminescente absorve fótons de uma fonte de excitação e, com isso, os elétrons são levados a um estado excitado de energia. Para que ocorra a absorção, é preciso que os fótons tenham certas quantidades de energia (sejam quantizados). Apenas serão absorvidos fótons cuja energia seja igual a diferença de energia entre o nível fundamental e o nível excitado que tem maior energia. Depois que esse fóton é absorvido (estado excitado), os elétrons do material tendem a voltar para



seu estado eletrônico fundamental (de menor energia). Para que isso ocorra, é necessário que a energia adquirida com a absorção seja perdida, sendo conhecido como fenômeno de relaxação eletrônica. A relaxação pode ocorrer de duas maneiras diferentes:

- Se o intervalo entre os dois níveis de energia responsáveis pela relaxação for pequeno em relação a energia de fônons da matriz luminescente (Energia de vibração da rede), o processo ocorrerá de maneira que o relaxamento para os níveis de menor energia será predominantemente de maneira não radiativa. Nesse processo de relaxação, a energia perdida é absorvida pela matriz para promover vibrações na rede e o aquecimento do material. Neste caso, não há emissão de fótons. [SOUZA, 2013]
- Se o intervalo de energia entre os dois níveis é bem maior que a energia de fônons da rede (maior que 3 a 4 vezes o valor de máximo de energia de fônons de rede), a relaxação eletrônica ocorrerá predominantemente de maneira radiativa com perda de energia na forma de emissão de um fóton com energia exatamente igual  $\Delta E$ , entre os dois níveis de energia. Esse processo é denominado de emissão radiativa e é conhecido como fenômeno de fotoluminescência. [SOUZA, 2013]

#### **4.2.4.1 Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL)**

Esta técnica permite observar os picos de emissão fotoluminescente das amostras vítreas. Deste modo, é possível avaliar como mudanças na composição das amostras, devido a substituição, adição ou diminuição de um determinado componente ou dopante influenciam nas propriedades espectroscópicas do vidro, através das análise dos espectros de emissão em função do comprimento de onda. [FARACO, 2015]

Cada banda de emissão luminescente presente no espectro é característica do material e do dopante adicionado à matriz hospedeira. [FARACO, 2015]

No processo de Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL), a amostra é excitada por um laser, depois de passar pelo primeiro monocromador (monocromador de emissão), digitalizando ao longo de uma faixa de comprimento de onda desejado, em seguida passa por um segundo monocromador conectado a um detector adequado ligado ao computador, utilizado para apresentar e registrar o espectro de emissão. A Figura 4.7 apresenta uma representação esquemática de um epectrofluorímetro genérico para as medições. [FARACO, 2015]

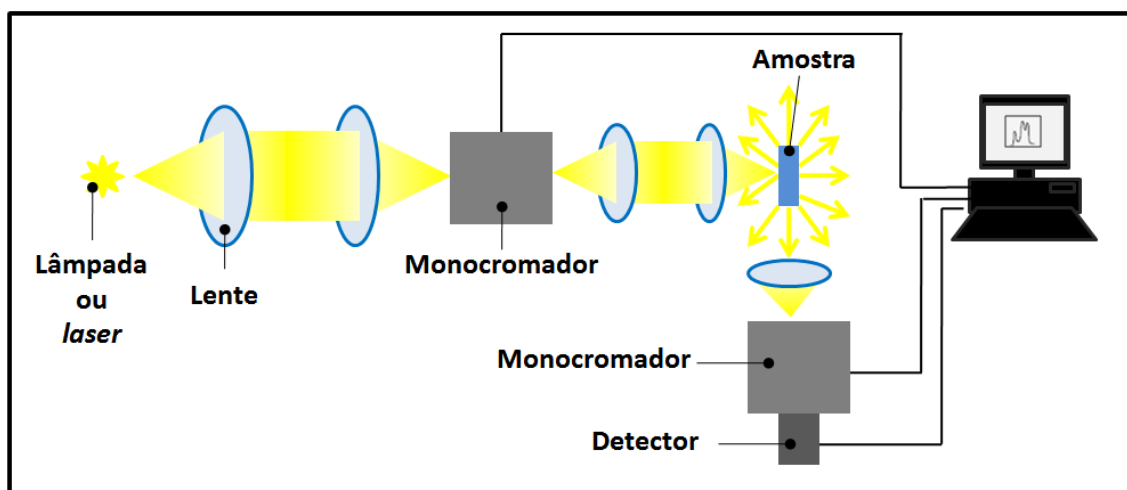


Figura 4.7 – Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro. [FARACO, 2015]

#### 4.2.4.2 Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT)

Na Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL) é considerado que a intensidade de excitação é mantida constante para cada comprimento de onda, isto é, excitação de onda contínua. Esta situação corresponde ao caso estacionário (excitação óptica estacionária), em que a alimentação óptica no nível excitado é igual a taxa de decaimento para o estado fundamental, e, portanto, a intensidade emitida permanece constante com o tempo. Entretanto, informações relevantes podem ser obtidas através da excitação de ondas pulsadas. [FARACO, 2015]

O processo de emissão pode ser observado experimentalmente por análise do decaimento exponencial temporal da luz emitida, uma vez que a intensidade da luz emitida  $I(t)$  decai com o tempo, quando cessa a excitação (luz pulsada):

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{1}{\tau_{exp}} t} \quad (4.6)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente, em  $t=0$ .

A técnica de Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT) é significativa, pois através dela é possível avaliar como mudanças na composição das amostras, devido à substituição, adição ou diminuição de um componente ou dopante alteram o tempo de vida radioativo experimental  $\tau_{exp}$  de uma emissão fotoluminescente. [FARACO, 2015]

O conjunto experimental usado para a medição do tempo de decaimento radioativo de uma dada transição é semelhante à mostrada na Figura 4.8. Como a fonte

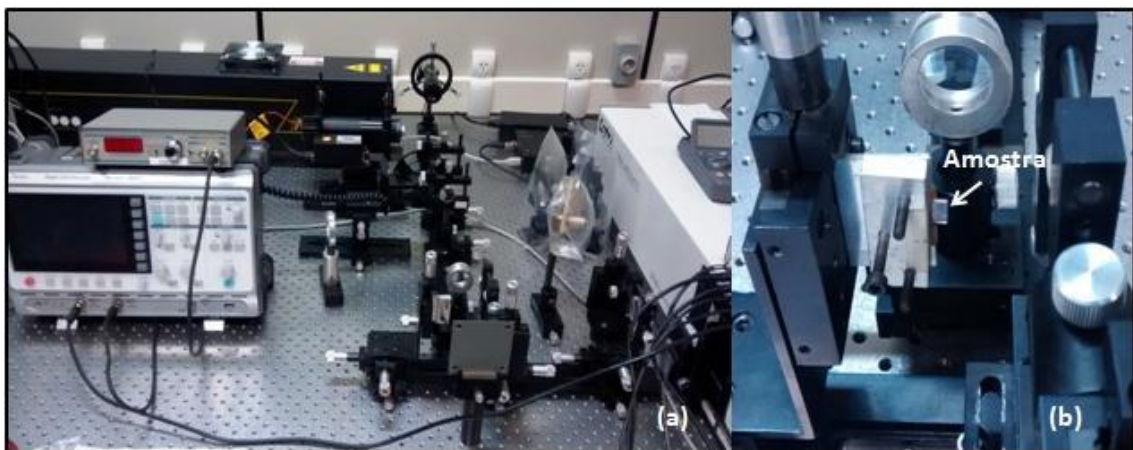
de luz deve ser pulsada, como recurso, deve ser utilizado um laser pulsado ou um chopper para esta finalidade. O detector deve, também, ser ligado a um sistema sensível ao tempo, isto é, a um osciloscópio.

As medições de Fotoluminescência (FL e FLRT) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF, através de um espectrofluorímetro montado sobre a bancada. A Figura 4.8 apresenta a foto do espectrofotômetro utilizado, bem como a da amostra presa no suporte.

Foram realizadas medições de Fotoluminescência (FL e FLRT) para as amostras dopadas com Érbio. Neste trabalho foram utilizados dois lasers como fonte de excitação: um laser infravermelho (808nm) e outro laser infravermelho – laser semiconductor (980nm).

Para as medidas de FL, o espectrofluorímetro operou na faixa de 1400nm à 1600nm com frequência do chopper de 200Hz, sensibilidade do lock-in 200mV, detector IGA-030H e fendas à 750 $\mu$ m para o laser de excitação 808nm. Operou também na faixa de 1400nm à 1700nm com frequência do chopper de 200Hz, sensibilidade do lock-in 200mV, detector IGA-030H e fendas à 650 $\mu$ m para o laser de excitação 980nm.

Para as medidas de FLRT, a intensidade emitida foi fixada em 1534nm e foi utilizado um chopper com frequência de 18Hz para que os lasers 808nm e 980nm apresentem-se feixes pulsados.



**Figura 4.8** - (a) Equipamento utilizado para as medições de Fotoluminescência (FL e FLRT) e (b) amostra presa no suporte do aparato, que pertence ao LEM. [FARACO, 2015]

# Capítulo 5 – Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os Resultados dos processos de caracterização das amostras dopadas com Érbio.

## 5.1 Resultados das Medidas de Densidades

O valor da massa da amostra no ar  $m_c$  e da massa aparente  $m_{AP}$  para cada amostra pôde ser obtida. O valor da massa do corpo  $m_c$ , é mostrado na Tabela 5.1, já a Tabela 5.2 mostra a medida das massas aparentes  $m_{AP}$ , mais o resultado dos cálculos de Densidades

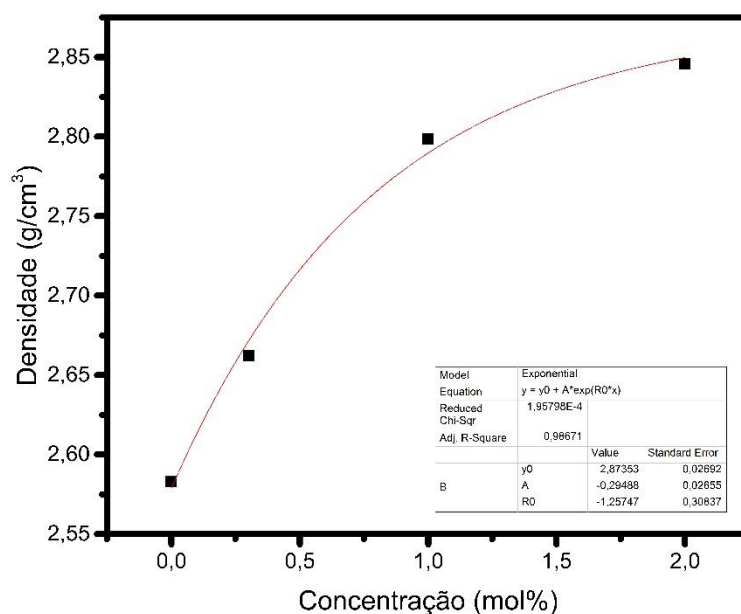
**Tabela 5.1** –Medidas de Massa das amostras.

<i>Amostras</i>	<b>Massa 01</b>	<b>Massa 02</b>	<b>Massa Total</b>	<b>Erro</b>
<i>Matriz(mol%)</i>	0,4179	0,0000	0,4179	0,001
<i>Er (0,3 mol%)</i>	0,5871	0,8030	1,3901	0,002
<i>Er (1,0 mol%)</i>	1,0903	0,0000	1,0903	0,001
<i>Er (2,0 mol%)</i>	0,6407	0,5327	1,1734	0,002

**Tabela 5.2** – Massas Aparentes e a Densidades das Amostras.

<b>Amostras</b>	<b>Massa Aparente 01(g)</b>	<b>Massa Aparente 02(g)</b>	<b>Massa Aparente Total(g)</b>	<b>Erro</b>	<b>Densidade(g/cm<sup>3</sup>)</b>
<i>Matriz(mol%)</i>	0,2561	0,0000	0,2561	0,0001	2,5828
<i>Er(0,3 mol%)</i>	0,3724	0,4955	0,8679	0,0002	2,6620
<i>Er(1,0 mol%)</i>	0,7007	0,0000	0,7007	0,0001	2,7985
<i>Er(2,0 mol%)</i>	0,4158	0,3453	0,7611	0,0002	2,8460

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 pode-se observar que a matriz e a amostra dopada com 1,0mol% apresentam uma única medida de massa e massa aparente, isso remete ao fato de serem amostras grandes, compara com as outras, pois para efetuar as medidas de Índice de Refração Linear teve-se que considerar duas amostras para que o equipamento conseguisse efetuar à medida. Na Figura 5.1 mostra o comportamento da densidade  $\rho_c$  calculada em função da concentração de  $Er^{3+}$  para cada amostra dopada de Érbio



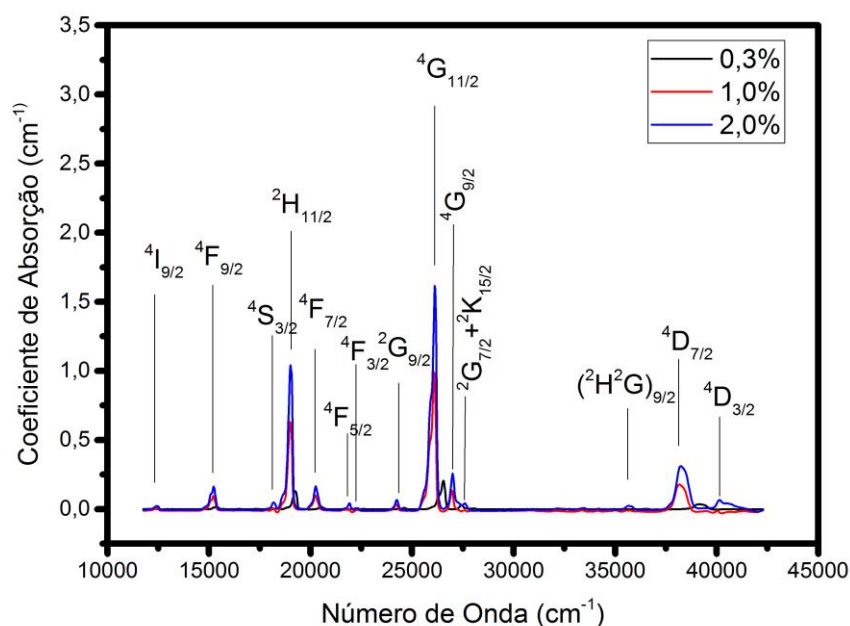
**Figura 5.1** - Densidade calculada para cada amostra dopada com Érbio.

Pode ser observado pelos gráficos da Figura 5.1 um aumento da densidade da matriz hospedeira com o acréscimo de Érbio. Esse aumento pode ser explicado comparando as massas relativas dos íons terras raras, que são mais elevadas, com as dos demais elementos presentes na estrutura vítrea, assumindo que não ocorre nenhum aumento significativo no volume específico.

## 5.2 Resultados das Medidas de Absorção Óptica

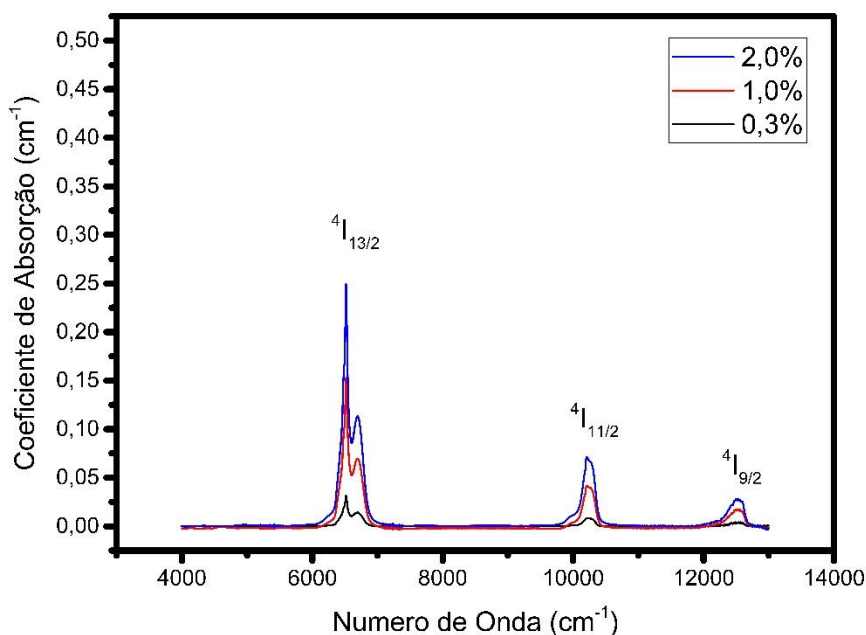
O objetivo desse estudo foi avaliar como o dopante ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) influencia quando inseridos na matriz hospedeira, isto é, analisar a suas influencias nas propriedades espectroscópicas da matriz vítrea, por meio dos espectros de absorção em função do comprimento de onda. Através disso, foram determinados os estados de excitação dos íons de Érbio.

Os resultados para medidas de AO são mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3 que apresentam a sobreposição dos espectros de absorção UV-VIS e NIR das amostras dopadas com Érbio e seus respectivos estados de excitação, caracterizados pelos picos no espectro, devidamente identificados através da literatura. [FARACO, 2015]



**Figura 5.2** – Sobreposição dos espectros de absorção UV-VIS das amostras dopadas com Érbio.

Nesse espectro é possível verificar que as amostras apresentam linhas bem definidas que as mesmas mantêm suas posições independente das concentrações. Outra observação decorre que as linhas mais intensas correspondem as transições  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4G_{11/2}$ , que estão de acordo com os resultados encontrados na literatura. [SHARMA et al, 2007]

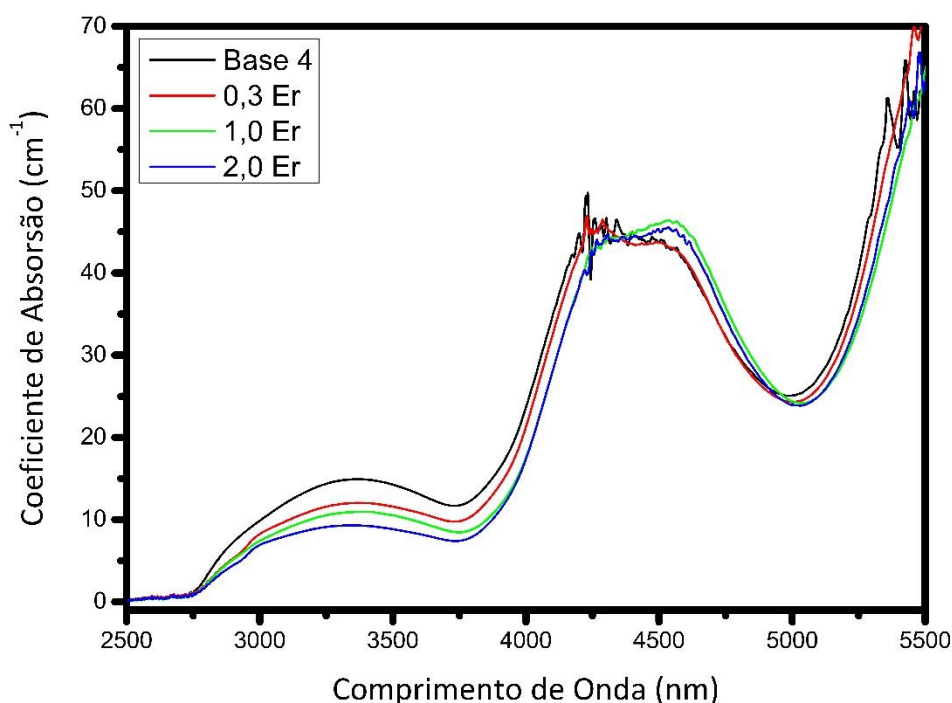


**Figura 5.3** - Sobreposição dos espectros de absorção NIR das amostras dopadas com Érbio.

Como foi esperado, as amostras dopadas com Érbio Figuras 5.2 e 5.3, apresentaram várias bandas de absorção, as quais são atribuídas as transições eletrônicas 4f – 4f dos elétrons dos íons de Érbio no estado fundamental  $^4I_{15/2}$  para os vários estados excitados deste mesmo íon. As bandas mais destacadas foram observadas nos comprimentos de onda: 378nm ( $26434\text{cm}^{-1}$ ) e 520nm ( $19211\text{cm}^{-1}$ ).

Podemos destacar o fato de que ao verificar os espectros das amostras dopadas com Érbio temos que o aumento da concentração de Érbio, não deslocou a posição dos picos em relação ao comprimento de onda, mas somente aumentou Coeficiente de Absorção. Isso pode ser atribuído ao fato de que aumentando a concentração, aumenta-se também a densidade. [FARACO, 2015]

A sobreposição dos espectros de absorção MIR e mostrado na Figura 5.4.



**Figura 5.4** – Sobreposição dos espectros MIR das amostras

Todas as amostras produzidas apresentaram bandas de absorção no infravermelho médio (MIR), as quais não sofreram acréscimo significativos com o aumento da concentração do dopante, como pode ser visto na Figura 5.4, portanto essas bandas são características da estrutura dos vidros fabricados nesta pesquisa.

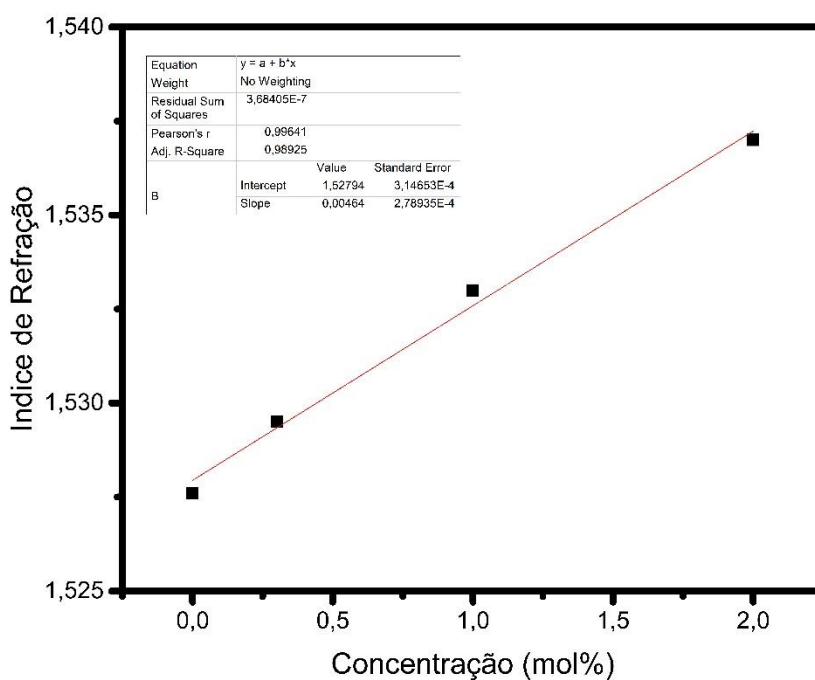
### 5.3 Resultados das Medidas de Índice de Refração Linear

Foram obtidos os valores do Índice de Refração  $n$  para cada amostra como mostra a Tabela 5.3, o aparelho tem precisão na ordem de 0,0002, já a Figura 5.5 mostra os resultados das medidas de Índice de Refração Linear em um gráfico por concentração de dopante.

**Tabela 5.3** – Resultados das medidas de Índice de Refração Linear.

**Tabela Índice**

<b>Amostras</b>	<b>Refração</b>	<b>Erro</b>
<b>Matriz</b>	1,5256	0,0001
<b>Er (0,3 mol%)</b>	1,5295	0,0001
<b>Er (1,0 mol%)</b>	1,5330	0,0001
<b>Er (2,0 mol%)</b>	1,5370	0,0001



**Figura 5.5** - Índice de refração para cada amostra dopada com Érbio

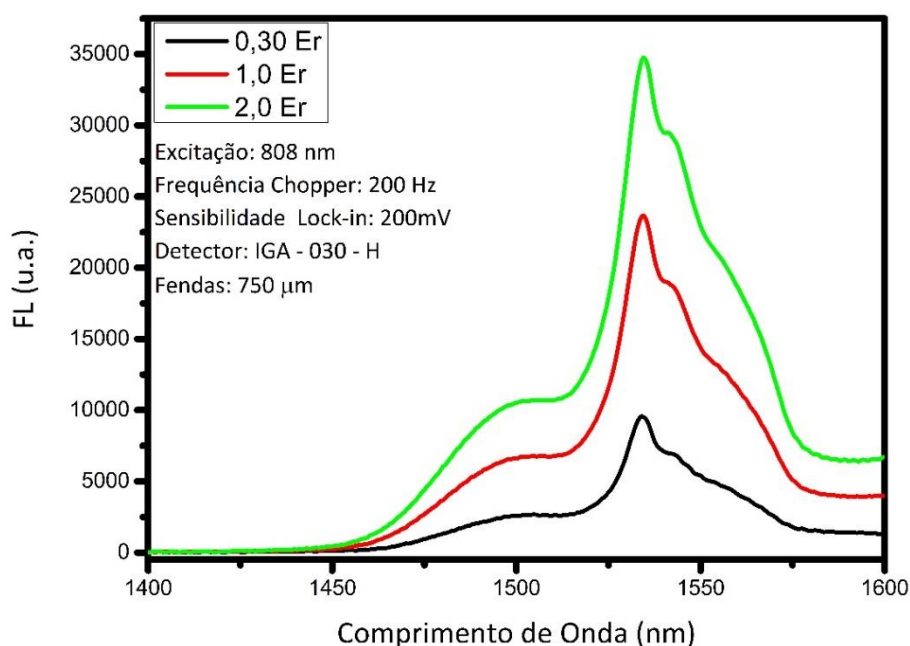
Pode-se notar pela Figura 5.5 um aumento no Índice de Refração Linear  $n$  da matriz hospedeira com o acréscimo do Érbio, assim como ocorreu com a densidade das amostras. O índice de refração aumenta concomitantemente com o aumento da densidade.



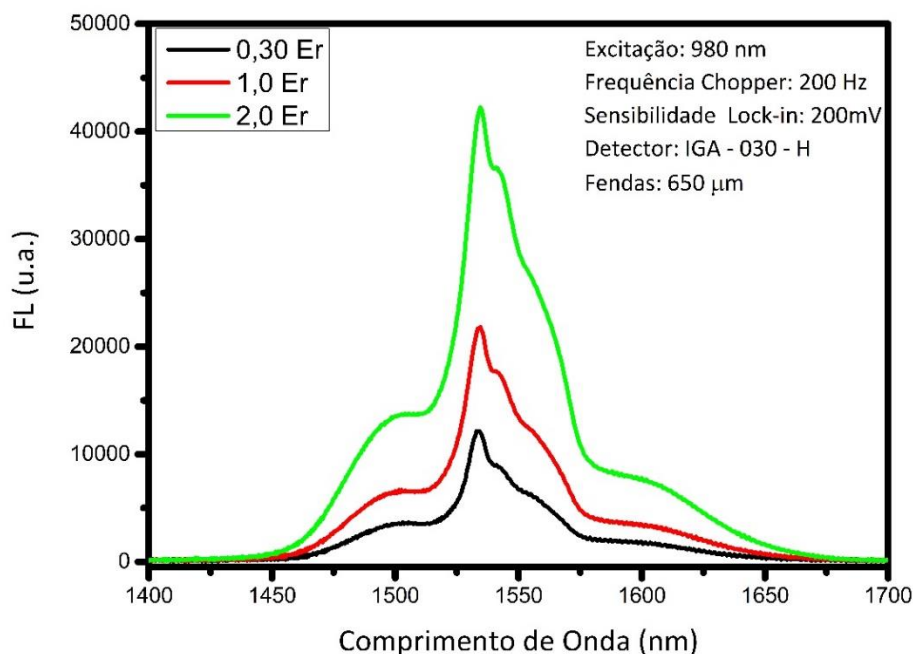
## 5.4 Resultados das Medidas de Fotoluminescência (FL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT)

O objetivo foi verificar como o dopante influenciou quando inserido na matriz hospedeira, isto é, analisar as suas influências nas propriedades espectroscópicas das matrizes vítreas, por meio do espectro de emissão fotoluminescente das amostras. Através disso, foi possível determinar os Parâmetros de Judd-Ofelt, a força de oscilador, a probabilidade de emissão radioativas, tempo de vida radioativo e as eficiências quânticas das amostras.

As Figuras 5.7 e 5.8, mostram a superposição dos espectros de emissão fotoluminescente (FL), através de uma excitação por lasers 808nm e 980nm, das amostras dopadas com Érbio, bem como a emissão dos íons de Érbio correspondente ao pico observado no espectro.



**Figura 5.7** – Superposição dos espectros de emissão FL, através de uma excitação de 808nm, das amostras dopadas com Érbio.



**Figura 5.8** – Superposição dos espectros de emissão FL, através de uma excitação de 980nm, das amostras dopadas com Érbio.

Excitando as amostras com os lasers 808nm e 980nm é possível observar que a matriz não apresentou nenhuma banda de emissão fotoluminescente. Entretanto, as amostras dopadas com Érbio apresentaram uma banda de emissão fotoluminescente (FL) centrada em torno de 1534nm, que é atribuída à transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dos elétrons dos íons de Érbio. É possível verificar que nas amostras dopadas com Érbio o aumento da concentração não deslocou a posição da banda de emissão em relação ao comprimento de onda, mas apenas aumentou a intensidade fotoluminescente (FL), isso porque o comportamento do íon é o mesmo para diferentes concentrações.

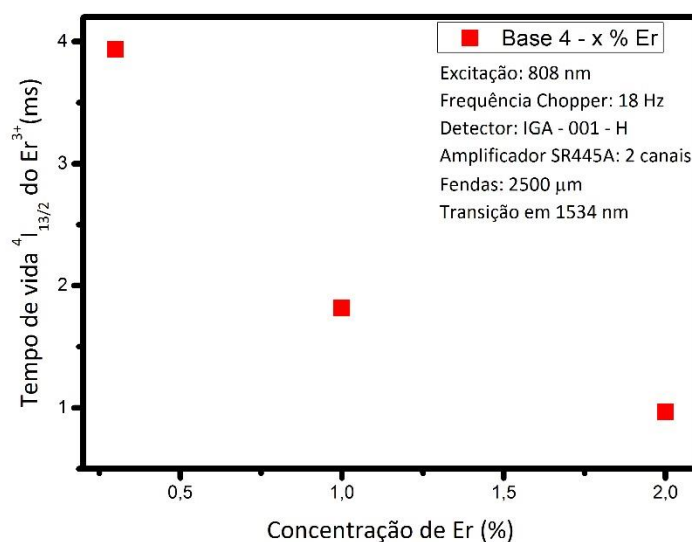
É interessante ressaltar, que a emissão fotoluminescente dos íons de Érbio, com comprimento de onda em torno de 1535nm (infravermelho), é largamente utilizada em telecomunicações, já que corresponde ao comprimento de onda de menor atenuação das fibras ópticas (terceira janela de baixa atenuação). [FARACO, 2015]

A Tabela 5.4, a Figura 5.9 e a Figura 5.10 trazem o tempo de vida radioativo experimental  $\tau_{exp}$  da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1534nm), através das excitações de 808nm e 980nm, para cada amostra dopada com  $Er_2O_3$ . Estes resultados foram obtidos pela Técnica da Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT).

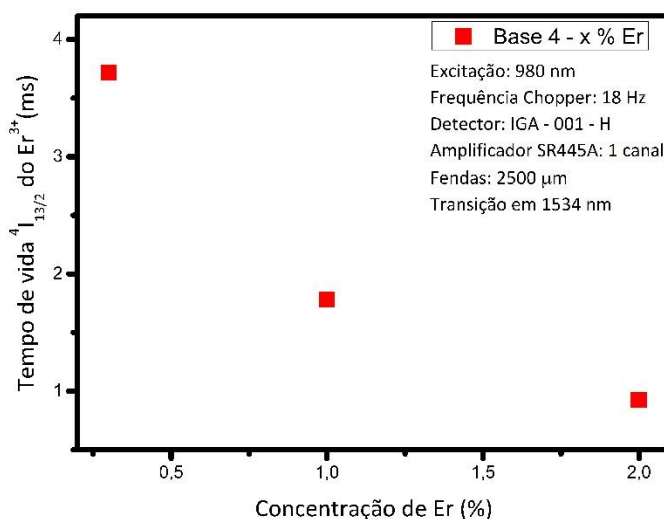
**Tabela 5.4** - Tempo de vida radioativo experimental da transição de 1534nm, através das excitações de 808nm e 980nm.

*Tempo de Vida Radioativo Experimental*

Amostra	Tempo (ms)	
	808nm	980nm
FOSFSIL_0,3%	3,93672 ± 0,01432	3,71883 ± 0,00769
FOSFSIL_1,0%	1,81558 ± 0,02708	1,7822 ± 0,01752
FOSFSIL_2,0%	0,96584 ± 0,01169	0,92356 ± 0,00239



**Figura 5.9** – Gráfico do tempo de vida radioativo com o laser 808nm.



**Figura 5.10** - Gráfico do tempo de vida radioativo com o laser 980nm.

Pela análise das Figuras 5.9 e 5.10, fica claro que o tempo de vida radioativo experimental  $\tau_{exp}$  da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1534nm) dos elétrons dos íons de Érbio diminui com o aumento da concentração de Érbio na matriz hospedeira. Essa diminuição

é atribuída ao aumento de processos não radioativos, como por exemplo, desativação via fônons e transferência de energia. [FARACO, 2015]

## 5.5 Resultados obtidos a partir da Teoria de Judd-Ofelt

Para o desenvolvimento dos cálculos da Teoria de Judd-Ofelt, foram utilizados os resultados obtidos usando as técnicas de caracterização apresentadas nas seções anteriores.

Foram realizados estes cálculos para as amostras dopadas com Érbio, visando investigar, com maiores detalhes, as características deste dopante quando inserido na matriz vítrea hospedeira.

A energia, o momento angular de spin total  $S$ , angular orbital total  $L$  e angular total  $J$ , associados a cada transição ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow$ ) dos íons de Érbio  $\text{Er}^{3+}$ , estão apresentados na Tabela 5.5.

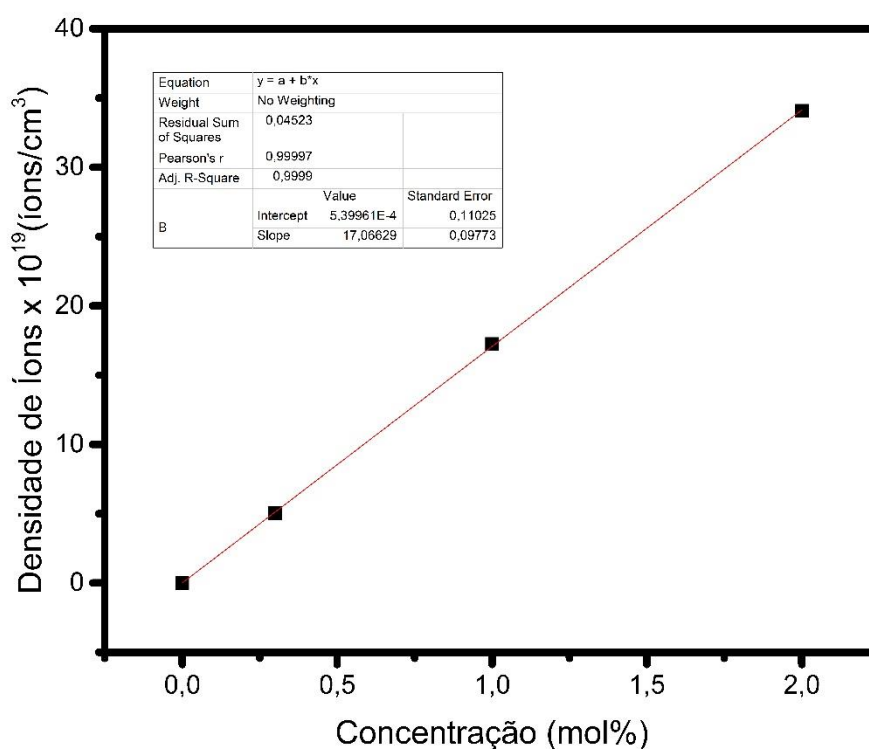
**Tabela 5.5** - Energia, momento angular de spin total  $S$ , angular orbital total  $L$  e angular total  $J$  relacionados a cada transição ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow$ ) dos íons de Érbio [FARACO, 2015].

Momentos $SLJ$ dos Estados do Íon $\text{Er}^{3+}$				
Estado ${}^{2S+1}L_J$	Energia ( $\text{cm}^{-1}$ )	$S$	$L$	$J$
${}^4I_{15/2}$	E. Fund.	3/2	6	15/2
${}^4I_{13/2}$	6547	3/2	6	13/2
${}^4I_{11/2}$	10177	3/2	6	11/2
${}^4I_{9/2}$	12325	3/2	6	9/2
${}^4F_{9/2}$	15144	3/2	3	9/2
${}^4S_{3/2}$	18305	3/2	0	3/2
${}^2H_{11/2}$	19211	1/2	5	11/2
${}^4F_{7/2}$	20300	3/2	3	7/2
${}^4F_{5/2}$	21950	3/2	3	5/2
${}^4F_{3/2}$	22308	3/2	3	3/2
${}^2G_{9/2}$	24478	1/2	4	9/2
${}^4G_{11/2}$	26434	3/2	4	11/2
${}^2K_{15/2}$	27226	1/2	7	15/2
${}^4G_{9/2}$	27412	3/2	4	9/2
${}^2G_{7/2}$	27952	1/2	4	7/2
${}^4D_{7/2}$	39028	3/2	2	7/2

O número de íons  $\text{Er}^{3+}$  por volume  $N$  foi calculado fazendo  $M = 382,515 \text{ g/mol}$  (massa molar do  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) e  $n = 2$  (número de átomos/íons presentes no trióxido de Érbio). A Tabela 5.6 e a Figura 5.11 apresentam o número de íons  $\text{Er}^{3+}$  por volume  $N$  presente em cada amostra dopada com  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

**Tabela 5.6** - Número de íons por volume N contido em cada amostra dopada com Érbio.

<b>Número de Íons</b>				
<b>Amostras</b>	<b>Massa Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g)</b>	<b>Massa Er<sup>3+</sup> (g)</b>	<b>Num. de Ions Er<sup>3+</sup></b>	<b>Densidade de Ions Er<sup>3+</sup> (ions/cm<sup>3</sup>)</b>
Er (0,3 mol%)	1,6655E-02	7,2824E-03	2,6211E+19	5,0193E+19
Er (1,0 mol%)	4,2678E-02	1,8662E-02	6,7166E+19	1,7240E+20
Er (2,0 mol%)	8,9236E-02	3,9019E-02	1,4044E+20	3,4062E+20



**Figura 5.11** – Densidade de Íons por concentração.

Fica claro pela Figura 5.11, que o número de íons por volume N aumenta com o acréscimo de Érbio à matriz hospedeira (mol%) e isto está de acordo com o esperado da medida do n da densidade.

As forças de oscilador experimentais  $f_{exp}$  foram calculadas através da teoria apresentada no capítulo 3 e utilizando os dados da Tabela 5.7 e as áreas sob as bandas de transição do espectro (coeficiente de absorção  $\alpha$  em função da energia  $E$ ); obtidas através do programa Origin 2015.

**Tabela 5.7-** Elementos da matriz de dipolo elétrico e magnético para os íons de Érbio. [FARACO 2015]

<i>Transições</i>	<i>Comprimento de Onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>[U<sup>2</sup>]<sup>2</sup></i>	<i>[U<sup>4</sup>]<sup>2</sup></i>	<i>[U<sup>6</sup>]<sup>2</sup></i>	<i>[L-2S]<sup>2</sup></i>
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	6515,7579	0,0195	0,1173	1,4316	19,2
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10246,7071	0,0282	0,0003	0,3953	0
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	12523,5208	0	0,1733	0,0099	0
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	15376,75034	0	0,5354	0,4618	0
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	18364,4714	0	0	0,2211	0
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	19234,1048	0,7125	0,4125	0,0925	0
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	20504,1048	0	0,1469	0,6266	0
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	22198,44	0	0	0,2232	0
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	22597,8894	0	0	0,1272	0
<sup>2</sup> G <sub>9/2</sub>	24607,4003	0	0,0501	0,0001	0
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	26517,3656	0,9183	0,5262	0,1172	0
<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	27434,3999	0	0,2416	0,1235	0
<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub> + <sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	27748,12925	0,0219	0,0215	0,1921	0
( <sup>2</sup> H <sup>2</sup> G) <sub>9/2</sub>	36448,06182	0	0,0501	0,0001	0
<sup>4</sup> D <sub>7/2</sub>	39135,18613	0	0,8921	0,0291	0
<sup>4</sup> D <sub>3/2</sub>	41177,13456	0	0	0,0126	0

Os elementos da matriz de dipolo elétrico dos íons de Érbio foram retirados da literatura [FARACO, 2015] e os de dipolo magnético, calculados através das Regras de Seleção. A Tabela 5.8 mostra o resultado dos parâmetros de Judd-Ofelt para os vidros dopados com Érbio

**Tabela 5.8 -** Parâmetros de Judd-Ofelt calculados para as amostras dopadas com Érbio.

**Parâmetros Judd-Ofelt**

	<b>0,3%Er</b>	<b>1,0%Er</b>	<b>2,0%Er</b>
$\Omega_2(cm^2)$	6,49100E-21	9,08008E-21	7,2728E-21
$\Omega_4(cm^2)$	1,89314E-21	2,80037E-21	2,26781E-21
$\Omega_6(cm^2)$	1,36903E-21	2,03974E-21	1,62946E-21
$X = \Omega_4(cm^2) / \Omega_6(cm^2)$	1,382832354	1,37290535	1,391751962

Pode-se observar que  $\Omega_2$  é frequentemente associado a natureza covalente do meio, de forma que quanto maior for seu valor, maior será o caráter de covalência das ligações químicas e menor a simetria em torno do íon, partindo disso, pode-se afirmar que a amostra dopada com 0,3mol% de Érbio, apresentou uma maior simetria em torno do íon, seguida da 2,0mol% e 1,0mol%. Já o parâmetro  $\Omega_4$  que está associado

ao potencial de longo alcance do campo cristalino foi influenciado pela aproximação do íon de Érbio. A comparação do parâmetro  $\Omega_6$  com o parâmetro  $\Omega_4$ , associa-nos a rigidez da amostra, pode-se observar que a variação do parâmetro  $\Omega_6$  com  $\Omega_4$  é relativamente grande, isso indica que as amostras produzidas apresentam uma certa flexibilidade. Outro fator importante é o X, quanto menor ele for, mais intensa será a luminescência relacionada a transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , ou seja, a amostra dopada com 1,0mol% de Érbio apresentou uma intensidade luminescente maior, seguida da amostra 0,3mol% e 2,0mol%.

Através dos resultados mostrados na Tabela 5.8, podemos comparar com alguns resultados retirados da literatura (Tabela 5.9), sendo para caráter de comparação, será considerado o resultado da amostra dopada com 1,0mol% (amostra destacada), sintetizada no laboratório.

**Tabela 5.9** – Comparativa para análises dos resultados calculados. [XUELU and TETURO 1993]

<b>Comparação</b>					
<i>Vidro</i>	Concentração de Érbio (mol%)	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	$X=\Omega_4/\Omega_6$
<i>Fosfato</i>	1,0	4,839E-20	0,999E-20	1,181E-20	0,841
<i>Telúrio</i>	1,0	6,26E-20	1,56E-20	1,06E-20	1,472
<i>Germanato</i>	1,0	5,81E-20	0,85E-20	0,28E-20	3,035
<i>Silicato</i>	1,0	4,23E-20	1,04E-20	0,61E-20	1,701
<i>Flúor-Fosfato</i>	1,0	2,91E-20	1,63E-20	1,26E-20	1,293
<b>FOSFSIL</b>	1,0	0,90801E-20	0,28004E-20	0,20397E-20	1,373

Através dos resultados os parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_t$ ) calculados para a amostra sintetizada, pode-se observar que o  $\Omega_2$  obtido para o vidro FOSFSIL dopado com 1,0mol% de Érbio (Em destaque na Tabela 5.9), apresentou um valor abaixo dos valores encontrado na literatura, isso significa que o vidro apresenta baixa covalência das ligações químicas e uma maior simetria em torno do íon Terra Rara (Érbio) comparados com os vidros mostrados na Tabela 5.9,  $\Omega_4$  apresentou um valor abaixo dos valores encontrados na literatura, sendo esse parâmetro associado ao potencial de longo alcance do campo cristalino, já sobre  $\Omega_6$  nada podemos dizer.

Como o parâmetro X está relacionado com a intensidade da luminescência da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , a amostra sintetizada no laboratório apresentou um valor intermediário, apresentando melhor resultado que vidros compostos de Germanatos, Silicatos e Telúritos e apresentando pior resultado que os vidros compostos de Flúor-Fosfatos e Fosfatos.

Através dos parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_t$ ) pudemos determinar as forças de osciladores calculadas  $f(J,J')$ , associadas às transições ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow$ ) dos íons de Érbio  $Er^{3+}$ .

A Tabela 5.10 traz as forças de oscilador calculadas  $f(J,J')$  e experimentais  $f_{exp}$ , referentes às transições ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow$ ), para as amostras dopadas com  $Er_2O_3$ .

**Tabela 5.10** - Forças de oscilador calculadas e experimentais associadas às transições ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow$ ) dos íons de Érbio.

*Força de Oscilador Calculada e Força de Oscilador Experimental da Absorção*

Transições	0,3%Er			1,0%Er			2,0%Er		
	F <sub>exp</sub>	F <sub>de</sub>	F <sub>dm</sub>	F <sub>exp</sub>	F <sub>de</sub>	F <sub>dm</sub>	F <sub>exp</sub>	F <sub>de</sub>	F <sub>dm</sub>
${}^4I_{13/2}$	1,399E-07	1,915E-08	1,208E-07	2,145E-07	9,348E-08	1,211E-07	1,719E-07	5,056E-08	1,214E-07
${}^4I_{11/2}$	4,336E-08	5,569E-08		6,840E-08	8,786E-08		5,654E-08	7,263E-08	
${}^4I_{9/2}$	1,979E-08	2,542E-08		4,022E-08	5,166E-08		3,265E-08	4,194E-08	
${}^4F_{9/2}$	1,786E-07	2,294E-07		2,272E-07	2,918E-07		1,828E-07	2,349E-07	
${}^4S_{3/2}$	2,887E-08	3,708E-08		4,687E-08	6,020E-08		3,099E-08	3,981E-08	
${}^2H_{11/2}$	8,321E-07	1,069E-06		1,183E-06	1,520E-06		9,681E-07	1,244E-06	
${}^4F_{7/2}$	1,458E-07	1,873E-07		2,109E-07	2,709E-07		1,740E-07	2,235E-07	
${}^4F_{5/2}$	3,779E-08	4,853E-08		5,417E-08	6,958E-08		4,096E-08	5,262E-08	
${}^4F_{3/2}$	1,608E-08	2,066E-08		2,046E-08	2,628E-08		1,356E-08	1,742E-08	
${}^2G_{9/2}$	5,824E-08	7,480E-08		7,737E-08	9,939E-08		6,854E-08	8,806E-08	
${}^4G_{11/2}$	1,610E-06	2,068E-06		2,274E-06	2,921E-06		1,812E-06	2,328E-06	
${}^4G_{9/2}$	2,223E-07	2,855E-07		3,164E-07	4,065E-07		2,528E-07	3,248E-07	
${}^2G_{7/2}$	5,511E-08	7,078E-08		4,696E-08	6,032E-08		3,801E-08	4,883E-08	
${}^2K_{15/2}$ ( ${}^2H^2G$ ) <sub>9/2</sub>	3,216E-08	4,130E-08		4,784E-08	6,145E-08		4,558E-08	5,856E-08	
${}^4D_{7/2}$	5,835E-07	7,493E-07		9,219E-07	1,184E-06		7,482E-07	9,612E-07	
${}^4D_{3/2}$	9,099E-08	1,169E-07		1,514E-07	1,945E-07		1,377E-07	1,769E-07	

Posteriormente, foi calculada a probabilidade de emissão radioativa  $A(J,J')$  (incluindo as contribuições de dipolo elétrico  $A_{de}(J,J')$  e magnético  $A_{dm}(J,J')$ ), associada a transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1534nm) dos íons de Érbio  $Er^{3+}$ . A Tabela 5.11 apresenta a probabilidade de emissão radioativa  $A(J,J')$ , referente a essa transição dos íons de Érbio  $Er^{3+}$ , para as amostras dopadas com  $Er_2O_3$ .

**Tabela 5.11** - Probabilidade de emissão radioativa associado à transição de 1534nm dos íons de Érbio.

**Probabilidade de Emissão**

0,3%Er				1,0%Er			2,0%Er		
	A <sub>de</sub>	A <sub>dm</sub>	A	A <sub>de</sub>	A <sub>dm</sub>	A	A <sub>de</sub>	A <sub>dm</sub>	A
18,3315	219,7429	238,0744		26,16312	221,2549	247,418	20,99424	222,9914	243,9856

Dessa maneira, pôde ser calculado para cada amostra, o tempo de vida radioativo  $\tau_R$  da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1534nm).



A Tabela 5.12 apresenta o tempo de vida radioativo calculado  $\tau_R$  e a eficiência quântica  $\eta$ , referentes à transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1534nm) através de uma excitação por laser de 980nm, para as amostras dopadas com  $Er_2O_3$ .

**Tabela 5.12** - Tempo de vida radioativo calculado e eficiência quântica da transição de 1534nm dos íons de Érbio, através de uma excitação de 980nm.

*Tempo de Vida  $\tau_{rad}$  e Eficiência Quântica  $\eta$*

<i>Amostra</i>	$\tau_{rad}$	$\eta$
<i>Er (0,3 mol%)</i>	4,200E-03	89%
<i>Er (1,0 mol%)</i>	4,042E-03	44%
<i>Er (2,0 mol%)</i>	4,099E-03	23%

Pode ser notado que os tempos de vida radioativo calculados  $\tau_R$  da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1534nm) são maiores que os experimentais  $\tau_{exp}$ . Isto ocorre, pois  $\tau_R$  corresponde a um sistema onde se negligencia os processos não radioativos (Teoria de Judd-Ofelt), como por exemplo, desativação via fônons e transferência de energia [82].

Pode ser notada pela Tabela 5.11 que as amostras dopadas com concentrações menores de Érbio (mol%) apresentaram uma melhor eficiência quântica  $\eta$  da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1534nm), através de uma excitação por laser de 980nm; o que está de acordo com a literatura [FARACO 2015].

Portanto, a amostra dopada com 0,3mol% de  $Er_2O_3$  apresentou melhor capacidade para emitir energia, quando excitada por laser de 980nm, apesar de apresentar menor banda de emissão fotoluminescente.

## Capítulo 6 - Conclusão

A partir dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização (Densidade, Absorção Óptica, Índice de Refração Linear, Fotoluminescência de Estado Estacionário e Fotoluminescência Resolvida no Tempo), foi possível constatar que os vidros fosfatos dopados com Érbio apresentam resultados experimentais satisfatórios, onde foi possível mapear as influências do dopante nas propriedades térmicas e óticas da matriz.

1. O dióxido de silício foi introduzido na matriz com intuito de fortalecer a mesma, pois os vidros fabricados através do formador fosfato são higroscópicos e isso foi verificado pela durabilidade química apresentada pelas amostras
2. As amostras apresentaram boa qualidade óptica e transparência por inspeção visual, sem a presença de cristalitos.
3. O aumento da concentração de Érbio aumenta a Densidade e o Índice de Refração Linear da matriz hospedeira.
4. Pôde ser verificada nas amostras dopadas com Érbio, através dos espectros de Absorção Óptica, a presença de várias bandas de absorção, as quais são devidas as transições eletrônicas  $4f-4f$  dos íons de Érbio ( ${}^4I_{15/2}$ ). O acréscimo da concentração de Érbio aumentou os picos de absorção das amostras, mas não os deslocou de posição.
5. Utilizando as excitações por lasers de 808nm e 980nm, as amostras dopadas com Érbio apresentaram uma banda de emissão fotoluminescente, centrada em torno de 1534nm. O acréscimo da concentração de Érbio aumentou a intensidade da banda de emissão FL.
6. Através dos Cálculos da Teoria de Judd-Ofelt foi verificado que a amostra dopada com a menor concentração de Érbio (0,3mol% de Érbio) foi a que apresentou melhor capacidade para emitir energia, isto é, a melhor eficiência quântica  $\eta$  da transição, apesar de apresentar menor banda de emissão fotoluminescente (FL).

Os objetivos deste trabalho foram alcançados, uma vez que os vidros fosfato de silício desta pesquisa se mostraram promissores na área de materiais vítreos, sobretudo em telecomunicação; por apresentarem forte banda de emissão fotoluminescente, que corresponde ao comprimento de onda no infravermelho (1534nm).

## Capítulo 7 - Perspectivas Futuras

1. Para um trabalho futuro pretende-se utilizar a mesma matriz hospedeira e mudando o dopante para o Óxido de Neodímio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), ou até mesmo co-dopar com o Óxido de Érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), a fim de verificar sua propriedade, térmicas, óticas e estruturais. O cálculo dos parâmetros Judd – Ofelt para esses vidros.
2. A influência da variação nas concentrações dos dopantes utilizados sobre os espectros de emissão
3. Análise de novas técnicas de caracterização e novas teorias a fim de comprovar os resultados das eficiências quânticas obtidas e futura aplicação do Material como meio ativo para laser do estado Sólido.
4. Fixar uma porcentagem de dopante e varia a matriz hospedeira a fim de verificar qual matriz é melhor para aplicação em lasers do estado sólido.

# Apêndice

## A1 Método de Arquimedes

O Princípio de Arquimedes pode ser enunciado da seguinte forma: “Um fluído em equilíbrio age sobre um corpo nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada de baixo para cima denominada empuxo aplicada no centro de gravidade do volume do fluído deslocado, cuja intensidade é igual a do peso do volume do fluído deslocado” [70].

A densidade de um corpo (corpo sólido) pode ser definida como a relação entre a massa desse corpo e a massa de um volume igual de um fluído. A densidade relativa é característica para cada corpo, e depende basicamente de dois fatores: dos elementos químicos que constituem o corpo (composição química) e a maneira como estes elementos estão arranjados dentro da estrutura cristalina [71].

Considerando, que no interior de um líquido em equilíbrio, certa porção cujo peso seja  $\vec{P}_L$ , as forças hidrostáticas com que o restante do líquido age sobre a porção considerada devem equilibrar o peso da porção líquida. A resultante de todas essas forças hidrostáticas é denominada empuxo e representada por  $\vec{E}$ . Assim tem-se:

Ao mergulhar no líquido um corpo de forma e volume idêntico aos da porção líquida considerada, não se altera as condições de equilíbrio para o líquido. Então, as forças hidrostáticas, cuja resultante é o empuxo  $\vec{E}$ , continuarão a equilibrar o peso do líquido  $\vec{P}_L$  que agora foi deslocado pelo corpo. Porém, o empuxo  $\vec{E}$  estará sobre o corpo, equilibrando o peso do corpo  $\vec{P}_C$ .

O empuxo tem portanto intensidade igual à do peso do líquido deslocado pelo corpo, ou seja:

$$E = P_L = m_L g \quad (\text{A1.1})$$

Onde  $g$  é a aceleração da gravidade ( $\text{ms}^{-2}$ ) e  $m_L$  a massa do líquido dada por:

$$m_L = d_L \cdot V_L \quad (\text{A1.2})$$

Onde  $d_L$  é a densidade do líquido ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e  $V_L$  é o volume do líquido deslocado ( $\text{cm}^3$ ). Substituindo  $m_L$ , da equação (A1.1), e pela equação (A1.2), tem-se:

$$E = d_L \cdot V_L \cdot g \quad (\text{A1.3})$$

Esta é a equação para o empuxo. O peso do corpo é dado por:

$$P_C = d_C \cdot V_C \cdot g \quad (\text{A1.4})$$

Onde  $V_C$  e  $d_C$  são, respectivamente, o volume e a densidade do corpo. Admitindo que o corpo sólido esteja totalmente imerso no líquido e, sendo o corpo mais denso, o volume do líquido deslocado  $V_L$  é igual ao volume do corpo  $V_C$ :

$$V_C = V_L = V \quad (\text{A1.5})$$

Assim, nas equações (4.4) e (4.5) pode-se substituir  $V_L$  e  $V_C$ , respectivamente, por  $V$  e ao combinar as duas equações têm-se:

$$E = d_L \cdot V \cdot g = \frac{E}{d_L} = V \cdot g$$

$$P_C = d_C \cdot V \cdot g = \frac{P_C}{d_C} = V \cdot g$$

$$E \cdot d_C = P_C \cdot d_L \quad (\text{A1.6})$$

Como  $d_L < d_C$  resulta que  $P_C > E$ . Em consequência, o corpo fica sujeito a uma resultante vertical com o sentido de cima para baixo, denominada “peso aparente”  $P_{AP}$ , cuja intensidade é dada por:

$$P_{AP} = P_C - E \quad (\text{A1.7})$$

Substituindo  $E$  na equação (A1.6) obtido da equação (A1.7):

$$(P_C - P_{AP}) \cdot d_C = P_C \cdot d_L$$

$$d_C = \frac{P_C}{P_C - P_{AP}} \cdot d_L \quad (\text{A1.8})$$

Sendo:

$$P_C = m_C \cdot g \quad (\text{A1.9})$$

$$P_{AP} = m_{AP} \cdot g \quad (\text{A1.10})$$

Onde  $m_C$  e  $m_{AP}$  são, respectivamente, a massa do corpo e a massa aparente do corpo (isto é, a massa do corpo quando imerso em um fluido). Substituindo as equações (A1.9) e (A1.10) na equação (A1.8), tem-se:

$$d_C = \frac{m_C g}{m_C \cdot g - m_{ap} g} d_L \rightarrow d_C = \frac{m_C \cdot g}{(m_C - m_{AP}) \cdot g} \cdot d_L$$

$$d_C = \frac{m_C}{m_C - m_{AP}} \cdot d_L \quad (\text{A1.11})$$

Onde  $m_C$  é a massa do corpo,  $m_{ap}$  é a massa aparente do corpo imerso,  $d_C$  é a densidade do corpo e  $d_L$  a densidade do líquido.

## A2 Cálculos da Teoria de Judd-Ofelt

Para os cálculos da Teoria de Judd-Ofelt utilizou-se dois programas, Origin 2015 e o Excel 2010, contudo teve-se que considerar alguns resultados para que pudesse obter tais resultados, como as densidades de íons, índice de refração, área dos picos de absorção e o tempo de vida experimental das amostras. Partindo desses resultados pode-se mostrar os cálculos da teoria de Judd-Ofelt, considerando as seguintes Tabelas.

Amostras	Densidade de Ions Er <sup>3+</sup>
Er (0,3 mol%)	5,01931E+19
Er (1,0 mol%)	1,72398E+20
Er (2,0 mol%)	3,40618E+20

### Constantes:

Velocidade da luz	29979000000
Massa elétron	9,11E-28
Carga elétron	4,8063E-10
Índice de refração	1,5332
Constante de Planck	6,62E-27

Para o cálculo da Força de Oscilados do Dipolo Magnética ( $f_{dm}$ ), utilizou-se a seguinte equação:

$$f_{dm} = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3 h e^2 (2J + 1)} n S_{DM} \quad (A2.1)$$

onde  $S_{DM}$  é a Força de Linha do Dipolo do Magnético e é dada pela expressão:

$$S_{DM} = \left( \frac{eh}{4\pi m_e c} \right)^2 [ \langle 4F^n SLJ || L + 2S || 4F^n S' L' J' \rangle ]^2 \quad (A2.2)$$

Logo pode-se obter a equação:

$$f_{dm} = \frac{hE}{6m_e c (2J + 1)} [ \langle 4F^n SLJ || L + 2S || 4F^n S' L' J' \rangle ]^2 \quad (A2.3)$$

No qual a expressão entre colchetes apresenta um valor fixo para o íon Terra Rara Érbio para a transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ :

$$[ \langle 4F^n SLJ || L + 2S || 4F^n S' L' J' \rangle ]^2 = 19,2$$

$$f_{dm} = \frac{hE}{6m_e c (2J + 1)} 19,2$$

Que resultou nos seguintes valores:

<b>F<sub>dm</sub></b>		
0,3%Er	1,0%Er	2,0%Er
1,20783E-07	1,2106E-07	1,21376E-07

Para o cálculo da Força de Oscilador Experimental ( $f_{exp}$ ), utilizou-se a seguinte equação:

$$f_{exp} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(E) dE \quad (A2.5)$$

Onde N é a Densidade de Íons Er<sup>3+</sup> e a integral e o somatório das áreas dos picos de Absorção, onde obtemos os seguintes resultados:

<b>F<sub>exp</sub></b>		
0,3%Er	1,0%Er	2,0%Er
1,39935E-07	2,14539E-07	1,71932E-07
4,33631E-08	6,83958E-08	5,65358E-08
1,97909E-08	4,02211E-08	3,26479E-08
1,78584E-07	2,27152E-07	1,82809E-07
2,88684E-08	4,68676E-08	3,09881E-08
8,32052E-07	1,18317E-06	9,68068E-07
1,45815E-07	2,10887E-07	1,73995E-07
3,7785E-08	5,41662E-08	4,09574E-08
1,60838E-08	2,04619E-08	1,35566E-08
5,82424E-08	7,73741E-08	6,85413E-08
1,61045E-06	2,27425E-06	1,81221E-06
2,22267E-07	3,16437E-07	2,52827E-07
5,51138E-08	4,6959E-08	3,80086E-08
3,21602E-08	4,78424E-08	4,55807E-08
5,83469E-07	9,21936E-07	7,48205E-07
9,09895E-08	1,51445E-07	1,37713E-07

Para o cálculo da Força de Oscilador Dipolar Elétrica ( $f_{de}$ ), utilizou-se a seguinte equação:

$$f_{de} = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h e^2 (2J + 1)} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{DE} \quad (A2.6)$$

onde  $S_{DE}$  é dada pela expressão:

$$S_{DE} = e^2 \sum \Omega_t [ \langle 4F^n S L J || U^t || 4F^n S' L' J' \rangle ]^2 \quad (A2.7)$$

Onde os  $\Omega_t$  são os parâmetros de Judd-Ofelt,  $U^t$  é o operador tensor unitário e  $S_{DE}$  é a Força de Linha do Dipolo Elétrico, os elementos de matriz são encontrados na literatura, sendo assim pode-se obter.

$$f_{de} = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum \Omega_t [ \langle 4F^n SLJ || U^t || 4F^n S' L' J' \rangle ]^2 \quad (A2.8)$$

**Elementos de Matriz Er<sup>3+</sup>**

Transições	[U2] <sup>2</sup>	[U4] <sup>2</sup>	[U6] <sup>2</sup>
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	0,0195	0,1173	1,4316
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	0,0282	0,0003	0,3953
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	0	0,1733	0,0099
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	0	0,5354	0,4618
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	0	0	0,2211
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	0,7125	0,4125	0,0925
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	0	0,1469	0,6266
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	0	0	0,2232
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	0	0	0,1272
<sup>2</sup> G <sub>9/2</sub>	0	0,0501	0,0001
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	0,9183	0,5262	0,1172
<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	0	0,2416	0,1235
<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub> + <sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	0,0219	0,0215	0,1921
( <sup>2</sup> H <sup>2</sup> G) <sub>9/2</sub>	0	0,0501	0,0001
<sup>4</sup> D <sub>7/2</sub>	0	0,8921	0,0291
<sup>4</sup> D <sub>3/2</sub>	0	0	0,0126

**Fde**

0,3%Er	1,0%Er	2,0%Er
1,9152E-08	9,3479E-08	5,0556E-08
5,5691E-08	8,7855E-08	7,2634E-08
2,5417E-08	5,1664E-08	4,1944E-08
2,2935E-07	2,9178E-07	2,3486E-07
3,7075E-08	6,0202E-08	3,9812E-08
1,0686E-06	1,5198E-06	1,2437E-06
1,8727E-07	2,7089E-07	2,2354E-07
4,8527E-08	6,9577E-08	5,2619E-08
2,0656E-08	2,6284E-08	1,7417E-08
7,4800E-08	9,9388E-08	8,8057E-08
2,0683E-06	2,9213E-06	2,3282E-06
2,8545E-07	4,0647E-07	3,2482E-07
7,0782E-08	6,0319E-08	4,8831E-08
4,1303E-08	6,1454E-08	5,8559E-08
7,4934E-07	1,1842E-06	9,6125E-07
1,1686E-07	1,9453E-07	1,7692E-07



**Sde**

0,3%Er	1,0%Er	2,0%Er
2,59984E-21	3,97601E-21	3,17731E-21
5,12295E-22	8,06033E-22	6,64365E-22
1,91304E-22	3,87824E-22	3,13904E-22
1,40592E-21	1,78386E-21	1,43153E-21
1,90296E-22	3,08178E-22	2,03182E-22
5,23676E-21	7,42821E-21	6,0604E-21
8,60887E-22	1,24199E-21	1,0218E-21
2,06054E-22	2,94655E-22	2,22166E-22
8,61599E-23	1,09342E-22	7,22356E-23
2,86522E-22	3,79697E-22	3,35393E-22
7,35193E-21	1,03566E-20	8,22896E-21
9,8076E-22	1,39283E-21	1,10968E-21
2,40442E-22	2,04359E-22	1,64936E-22
1,06814E-22	1,58506E-22	1,50582E-22
1,80482E-21	2,84473E-21	2,30208E-21
2,67497E-22	4,44126E-22	4,02704E-22

Considerando que:

$$f_{exp} = f_{DE} + f_{DM} \quad (A2.9)$$

$$\frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(E) dE = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum \Omega_t [ \langle 4F^n SLJ || U^t || 4F^n S' L' J' \rangle ]^2 + \frac{hE}{6m_e c(2J+1)} [ \langle 4F^n SLJ || L + 2S || 4F^n S' L' J' \rangle ]^2$$

Pode-se obter os parâmetros da teoria de Judd-Ofelt, que são:

	0,3%Er	1,0%Er	2,0%Er
$\Omega_2$	6,491E-21	9,08008E-21	7,2728E-21
$\Omega_4$	1,89314E-21	2,80037E-21	2,26781E-21
$\Omega_6$	1,36903E-21	2,03974E-21	1,62946E-21
$\Omega_4/\Omega_6$	1,382832354	1,37290535	1,391751962

### A3 Probabilidade de Transição Radioativas, Tempo de Vida Radioativa e Eficiência Quântica.

Para determinar a probabilidade de transição radioativa pode-se considerar uma transição do estado excitado para um estado fundamental, no caso do Érbio, considera-se uma transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , onde  ${}^4I_{13/2}$  é o estado excitado e  ${}^4I_{15/2}$  é o estado fundamental.

$$\Psi J \rightarrow \Psi' J' \therefore |4f^n SLJ \rangle \rightarrow |4f^n S' L' J' \rangle \quad (A3.1)$$

A probabilidade de transição radioativa é composta por duas partes: A probabilidade de transição radioativa devido ao dipolo elétrico ( $A_{de}$ ) e probabilidade de transição radiativa devido ao dipolo magnético ( $A_{dm}$ ). Logo tem-se:

$$A(\Psi J, \Psi' J') = A_{de} + A_{dm} \quad (A3.2)$$

Onde  $A_{de}$  é dada pela expressão:

$$A_{de} = \frac{64\pi^4 E^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ED} \quad (A3.3)$$

Onde  $S_{ED}$  é a Força de Linha do Dipolo Elétrico e é dada por:

$$S_{ED} = e^2 \sum \Omega_t [ \langle \Psi J || U^t || \Psi' J' \rangle ]^2 \quad (A3.4)$$

Logo pode-se escrever:

$$A_{de} = \frac{64\pi^4 E^3 e^2}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum \Omega_t [ \langle \Psi J || U^t || \Psi' J' \rangle ]^2 \quad (A3.5)$$

Pode-se expressar  $A_{dm}$  como:

$$A_{dm} = \frac{64\pi^4 E^3}{3h(2J+1)} n^3 S_{DM} \quad (A3.6)$$

Onde pode-se descrever  $S_{DM}$  como:

$$S_{DM} = \left( \frac{eh}{4\pi m_e c} \right)^2 [ \langle \Psi J || L + 2S || \Psi' J' \rangle ]^2 \quad (A3.6)$$

Logo pode-se deduzir que:

$$A_{dm} = \frac{4\pi^2 h e^2 E^3}{3m_e c^2 (2J+1)} n^3 [ \langle \Psi J || L + 2S || \Psi' J' \rangle ]^2 \quad (A3.7)$$

A probabilidade total e dada por:

$$A_T(\Psi J) = \sum A(\Psi J, \Psi' J') \quad (A3.8)$$

Através desses cálculos, obtivemos os seguintes resultados:

**A<sub>de</sub>**

0,3%Er	1,0%Er	2,0%Er
18,33150243	26,16312235	20,99423587

**A<sub>dm</sub>**

0,3%Er	1,0%Er	2,0%Er
219,7429187	221,254906	222,9913656

Para o cálculo do tempo de vida radioativo pode ser feito através da equação:

$$\tau_R(\Psi J) = \frac{1}{A_T(\Psi J)} = \frac{1}{\sum A(\Psi J, \Psi' J')} \quad (A3.9)$$

Obtêm-se os seguintes resultados:

**$\tau_{meas}$**

0,3%Er	1,0%Er	2,0%Er
3,72E-03	1,78E-03	9,24E-04

Para o Cálculo da Eficiência Quântica pode ser feito através da equação:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_R} \quad (A3.10)$$

Obtêm-se os seguintes resultados:

**$\eta$**

0,3%Er	1,0%Er	2,0%Er
89%	44%	23%

# Referências Bibliográficas

1. ACCHAR and WILSON. *Materiais cerâmicos: caracterização e aplicações*. Editora da UFRN, (2006).
2. AKERMAN M., *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*. Centro Técnico de Elaboração do Vidro (CETEV), (2000).
3. ALVES O. L., GIMENES I. F. and MAZALI I. O., et al: *Vidros, química Nova na Escola: Cadernos Temáticos*, São Paulo, n. 2, p 9-19, (2001).
4. Analisador térmico: DTA-50 da Shimadzu, <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/thermal/dta-50.shtml>> Acesso em (16 de Fevereiro de 2012).
5. ARAÚJO E. B., *Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial*. Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo, v. 20, p 359-362, (1998).
6. BECKER P. C., OLSSON N. A., and SIMPSON J. R., *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology*, Academic Press, (1999).
7. BORELLI N. F., HALL D.W., HOLLAND H. J., and SMITH D.W., J. Appl. Phys, 61(12), p 5399-5409, (1987).
8. BOWLBY B. E. and BARTOLO B. D., *Applications of the Judd-Ofelt theory to the praseodymium ion in laser solids*, Journal of Luminescence, 100, p 131-139, (2002).
9. BUNDE A., FUNKE K. and INGRAM M. D., *History and challenges*. Solid State Ionics, Amsterdam, v. 105, n. 1-4, p 1-13, (1998).
10. CALLISTER Jr. W. D., *Fundamentals of materials science and engineering*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, (2001).
11. CAPANEMA J. W. A., *Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear*. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais (2007) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, (2007).

12. CARNALL W. T., P. R. Fields, and WYBOURNE B. G., *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup>*, The Journal of Chemical Physics, 42, p 3797, (1965).
13. CHAVES D.R., DELBEN J.R.J., COELHO M.B., *Vidros de fluoreto dopados com óxido de praseodímio*, Congresso Brasileiro e Ciências dos Materiais, (2006).
14. CHEN, D., YU Y., HUANG P., WENG F., LIN H. and WANG Y., Appl. Phys. Lett, 041909, (2009).
15. CHILLCCE, E. F., *Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda*. Tese de Doutorado - Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, São Paulo, (2009).
16. CHOI J., SHI F., MARGARYAN A., MARGARYAN A. and VEER W. *Novel alkaline-free Er<sup>3+</sup> doped fluorephosphate glasses for broadand optical fiber lasers and amplifiers*. Journal of Alloys and Compounds 450, p 540–545, (2008).
17. COSTA J. and RODRIGUES P., *Caracterização de propriedades de vidros polarizados do sistema P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO – TiO<sub>2</sub>* (2009). Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, São Paulo, (2009).
18. DESIRENA H., ROSA E., KUMAR G.A., *Concentration effect of Er<sup>3+</sup> ion on thespectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped phosphate glasses*, Optical Materials 28, p 560–568, (2006).
19. DIGONNET M. J. F., *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, (2001).
20. DOREMUS R.H., *Glass Science*, Second Edition, (1994).
21. Em  
<[http://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o\\_i%C3%B4nica](http://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o_i%C3%B4nica)>. Acesso em 10 de Janeiro de 2012.
22. Em<  
[http://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o\\_covalente](http://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o_covalente)>. Acesso em 10 de Janeiro de 2012.

23. EYAL M., GREENBERG E., and REISFELD R., *Spectroscopy of Praseodymium (III) in Zirconium Fluoride Glass*, Chemical Physics Letters, 117, p 108, (1985).
24. FARACO T. A., *Estudo das Propriedades Térmicas, Ópticas e Estruturais de Vidros Fosfato de Silício Dopados com Érbio e Prata para Aplicação em Telecomunicação*, Dissertação de Mertrado, UFJF, Juiz de Fora – MG, (2015).
25. FIGUEIRÔA S. F. M., *Introdução a Cristaloquímica. GM 861-Mineralogia*.  
Em:<[www.ige.unicamp.br/site/.../cristaloquímica%20%20introducao.ppt](http://www.ige.unicamp.br/site/.../cristaloquímica%20%20introducao.ppt)>, Acesso em 10 de Janeiro de 2012.
26. FOWLER W. B. DEXTER and D. L., *Relation between Absorption and Emission Probabilities in Luminescent Centers in Ionic Solids*, Physical Review, 128, p 2154, (1962).
27. GASIOROWICZ S., *Física Quântica*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, (1979).
28. GIEHL J. M., *Analises Espectroscópicas em vidros aluminoboratos de Bário dopados com íons de Mn* (2005), Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, (2005).
29. GIEHL J. M., *Estudos das Propriedades Estruturais e Ópticas de Vidros Teluritos*, Tese de Doutorado, USP, São Paulo, (2011).
30. GUPTA P. K., *Glasses and amorphous solids*. Journal of non-crystalline solids, Amsterdam, v. 195, p 158-164, (1996).
31. HRUBY, A.; HOUSEROVA, J., *Glass forming region in the Cd-Ge-As ternary System*. Czech J. Phys. v. 22, p. 1187-1192, (1972).
32. [http://lges.igpm.unicamp.br/images/vivencia\\_lges\\_index\\_reticulos\\_cristalinos.pdf](http://lges.igpm.unicamp.br/images/vivencia_lges_index_reticulos_cristalinos.pdf).
33. [http://lges.igpm.unicamp.br/images/vivencia\\_lges\\_index\\_sistema\\_si.pdf](http://lges.igpm.unicamp.br/images/vivencia_lges_index_sistema_si.pdf).
34. JØRGENSEN C. K. and REISFELD R., *Judd-Ofelt parameters and chemical bonding*, Journal of the Less Common Metals, 93, p 107-112, (1983).

35. JUDD B. R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*, Physical Review, 127, p 750-761, (1962).
36. KAMINSKII A. A., *Laser crystals: their physics and properties*, Berlin 1990.
37. KIRKPATRICK B. F. and ROBERTS G. G., J. Am. Cer. Soc. 2, p 895-904, (1919).
38. KITTEL C., *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons, (1953).
39. KOECHNER W., *Solid-State Laser Engineering*, Springer, New York, (2005).
40. LAMING R. I., *Multichannel crosstalk and pump noise characterization of Er<sup>3+</sup>-doped fibre amplifier pumped at 980nm*, Electronics Letters, 25, p455-456, (1989).
41. LIBRANTZ A. F. H., *Estudo Comparativo das Emissões do Nd(3+) nas configurações 4f<sup>2</sup>-5d e 4f<sup>3</sup> Induzidas pela Excitação Multifotônica em Cristais de YLF, GLF e LLF*, Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, (2000).
42. LIU L. and RISBUD S. H., J. Appl. Phys. 68(1), p 28-32, (1990).
43. LUDWIG Z. M. C., *Esmaltes Cerâmicos I*. Juiz de Fora, 2009.
44. MARTIN I. R., *Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Tanimoto model for any kind of multipole interaction*, Journal of Chemical Physics, 111, 1191, (1999).
45. MARTINS M. V., *Desenvolvimento e caracterização Fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores Terras-Raras*, (2009). Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, (2009).
46. MAURO, *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*. Centro Técnico de Elaboração do Vidro (CETEV), (2000).
47. MCCUMBER D. E., *Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra*, Physical Review, 136, p A954-A957, (1964).

48. METRICON CORPORATION. Em <<http://www.metricon.com/>>. Acessado em 13 de Setembro de (2011).
49. MOTT N. F., *Electrons in disordered structures. Advances in physics*. London, v. 16, n.61, p. 51, 1967.
50. NANDI P. and JOSE G. *Erbium doped phospho-tellurite glasses for 1500 nm optical amplifiers*. Optics Communications 265, p 588–593, (2006).
51. OFELT G. S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, Journal of Chemical Physics, 37, p511, (1962).
52. OLIVEIRA I. M. B., *Estudos das Propriedades Ópticas dos Íons Terras Raras Imerso em Vidros Fosfato (2013), Monografia*, Universidade Federal de Juiz de Fora, (2013).
53. PEACOCK R., *The intensities of lanthanide  $f \leftrightarrow f$  transitions* Springer Berlin/Heidelberg, 83-12, (1975).
54. PERETTI R., JURDYS A.M., JACQUIER B., BLANC W. and DUSSARDIER B., *Spectroscopic signature of phosphate crystallization in erbium-doped optical fibre preforms*. Optical Materials 33, p 835–838, (2011).
55. PILKINGTON BRASIL LTDA. *Química do Vidro*. <<http://www.pilkington.com/southamerica/brazil/portuguese/building+products/pilkington4architects/about+glass/chemistry+of+glass.htm>>. Acesso em 10 de Janeiro de 2012.
56. REISFELD R. E. and JORGENSEN C. K., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, North Holland, Amsterdam, (1984).
57. RIVERA G. and ANTHONY V., *Fabricação e caracterização de guias de onda para amplificadores ópticos curtos com vidros germano-teluritos. Dissertação de mestrado (2005)*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, São Paulo, (2005).
58. SENESCHAL K., SMEKTALA F., BUREAU B., FLOCH M. L., JIANG S. and LUCAS J., N.Peyghambarian. Materials Research Bulletin 40, 1433-1442 (2005).
59. SERRANO D., *Ytterbium sensitization in KY3F10:Pr3+,Yb3+ for silicon solar cells efficiency enhancement*, Optical Materials, 33, p 1028-1031, (2011).



60. SHARMA Y.K., SURANA S.S.L., SINGH R.K. and DUBEDI R.P., *Spectral studies of erbium doped soda lime silicate glasses in visible and near infrared regions*, *Optical Materials* 29, 598–604, (2007).
61. SHELBY and JAMES E., *Introduction to glass science and technology*, Publicado por The Royal Society of Chemistry, Second Edition, (2005).
62. SILVA D. F., *Estudo dos efeitos fotoinduzidos por Raio – X em filmes vítreos do sistema [Sb(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com CuO*, Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia dos materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, (2009).
63. SNITZER E. and WOODCOCK R., *Yb<sup>3+</sup> - Er<sup>3+</sup> glass laser*, *Applied Physics Letters*, 6, p 45-46, (1965).
64. SOARES, P.A.T., FERRARO, N.G. and SANTOS, J.I.C. *Aulas de Física*. 5a ed., São Paulo: Atual Editora, v.3, p.16-19, (1993).
65. SOLÉ J. G., BAUSÁ L. E., and JAQUE D., *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Wiley, (2005).
66. SOUZA L. C., *Estudos das propriedades ópticas e estruturais de vidros borosilicatos dopados com Érbio e prata*, Monografia, universidade Federal de Juiz de Fora, (2013).
67. STEIMACHER A., *Desenvolvimento e Caracterização de vidros Aluminosilicato de cálcio dopados com, Nd<sup>3+</sup> (2008)*, Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, Março de 2008.
68. SUGIMOTO N., *Optical amplifier materials*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5, p 471–473, (2001).
69. UHLMANN E. V., *Spectroscopic properties of rare-earth-doped calcium-aluminate-based glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 178 p 15-22, (1994).
70. URBACH F., *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and the electronic absorption of solids*. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 92, n. 5, p. 1324, (1953).
71. VARSHNEYA A. K., *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Boston: Academic Press, (1994).

72. VLECK J. H. V., *The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids*, The Journal of Physical Chemistry, 41, p 67-80, (1937).
73. WALSH B. M., *Judd-Ofelt theory: principles and practices*, Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, p 403-433, (2006).
74. WANG J. S., *1.3  $\mu\text{m}$  emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 178, p109-113, (1994).
75. WEBER M. J., *Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$* , Physical Review, 157 p 262-227, (1985).
76. WEBER M. J., *Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate*, Physical Review B, 8, p 54-64, (1973).
77. XUELU Z. and TETURO I., *Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for  $\text{Er}^{3+}$  doped glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 162 68-80, (1993).
78. ZACHARIASEN W. H., *The atomic arrangement in glass*. Journal of the American Chemical Society, Washington, v. 54, p 3841-3851, (1932).
79. ZARZYCKI, J., *Glasses and Vitreous State*. Cambridge: Cambridge University Press, (1991).