

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

ANDERSON GONÇALVES

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E
TERMO-ÓPTICAS DE VIDROS TELURETOS $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ DOPADOS COM
 Er_2O_3**

**PONTA GROSSA
2021**

ANDERSON GONÇALVES

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E
TERMO-ÓPTICAS DE VIDROS TELURETOS $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ DOPADOS COM
 Er_2O_3**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Ciências.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andressa Novatski

**PONTA GROSSA
2021**

G635 Gonçalves, Anderson
 Caracterização das propriedades espectroscópicas e termo-ópticas de
 vidros teluretos $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ dopados com Er_2O_3 / Anderson Gonçalves.
 Ponta Grossa, 2021.
 106 f.

 Tese (Doutorado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade
 Estadual de Ponta Grossa.

 Orientadora: Profa. Dra. Andressa Novatski.

 1. Érbio. 2. Luminescência. 3. Judd-Ofelt. 4. Lente térmica. 5. Espelho
 térmico. I. Novatski, Andressa. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física.
 III.T.

CDD: 530.1

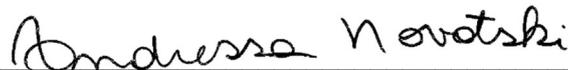
TERMO DE APROVAÇÃO

Anderson Gonçalves

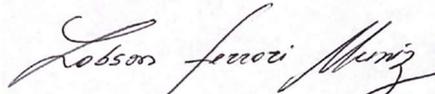
“Caracterização das propriedades espectroscópicas e termo-ópticas de vidros teluretos $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ dopados com Er_2O_3 ”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção no grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciências – Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Dr^a. Andressa Novatski – UEPG – Presidente



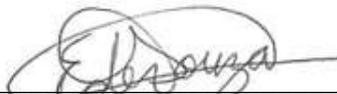
Dr. Robson Ferrari Muniz - UEM – Titular



Dr. Marcelo Sandrini - UTFPR – Titular



Dr. Lucas Stori de Lara - UEPG – Titular



Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza - UEPG – Titular

Ponta Grossa, 12 de fevereiro de 2021.

AGRADECIMENTOS

À professora Dr^a. Andressa Novatski pela orientação, compreensão, confiança e amizade durante estes vários anos de trabalho, desde a graduação até o doutorado.

Aos professores Dr. Nelson G. C. Astrath e Dr. Antonio Medina Neto por aceitarem me receber na UEM, por permitir a realização do trabalho em seus laboratórios e também pela orientação, disponibilidade e atenção no período que estive em Maringá.

Aos demais professores e funcionários do PFI-UEM que de alguma maneira me ajudaram no período que permaneci na UEM.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Física da UEPG que contribuíram tanto para a minha formação quanto para a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas de laboratório na UEM: Otávio, Gabriel, Vinicius, Getúlio, Marcelo, Robson e Fábio pela ajuda com os equipamentos e técnicas, pelas discussões e contribuições para o trabalho e também pelas conversas e momentos de descontração.

Ao Vitor Santaella Zanuto, pela amizade e pela grande contribuição neste trabalho, tanto com a ajuda na realização das medidas quanto depois com o tratamento e interpretação dos dados e resultados.

Aos demais amigos e colegas que tive no período que permaneci na UEM.

Ao Maurício e a Jaqueline pela grande amizade, pelas colaborações e pelas inúmeras conversas sobre trabalho e os mais diversos assuntos durante esses anos de pós-graduação.

Ao Luiz Marcelo, Simone, Marília, João Luiz e demais amigos e colegas que tive durante todo esse tempo na UEPG e que de alguma forma me ajudaram e contribuíram para este trabalho.

Ao Aloisi, sua esposa Diana e sua filhinha, e minha afilhada, Agnes, por todos estes anos de amizade, confiança, incentivo e também pelas inúmeras vezes que me ajudaram quando precisei.

Aos que por todos esses anos de parceria, ajuda e companheirismo considero muito mais do que amigos, José Pedro, Nathan, Rodrigo “Químico” e suas respectivas esposas/namoradas, Amanda, Fernanda e Tanna.

E em especial, à minha família, que sempre me apoiou, incentivou e foi a principal motivação nesta jornada.

Às agências de fomento: Capes, FINEP, CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro e ao C-LABMU-UEPG, ao COMCAP-UEM e ao CRRQ-UEPG pelo suporte técnico.

"Odin deu seu olho para adquirir conhecimento.

Eu daria muito mais."

Ragnar Lothbrok - Vikings

RESUMO

Amostras de vidros teluretos na composição 65TeO₂-15Li₂O-20 ZnO foram dopadas com diferentes concentrações de Er₂O₃ e investigadas neste trabalho. As amostras foram sintetizadas através do método de *melting quenching* em atmosfera ambiente. A caracterização de suas propriedades térmicas, ópticas, espectroscópicas e termo-ópticas foi realizada através das técnicas de absorção óptica, luminescência, tempo de vida, espectroscopia de lente térmica, espectroscopia de espelho térmico e demais técnicas complementares. As medidas de absorção óptica nas regiões do UV-Vis-NIR evidenciaram a incorporação dos íons de Er³⁺ nos vidros obtidos. Sob excitação em 488 nm as amostras apresentaram emissão nas regiões do verde e vermelho, sendo a banda referente a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (552 nm) a mais intensa. As amostras com concentrações superiores a 0,5 mol% de Er₂O₃ apresentaram efeito de *quenching* de luminescência. Na região do infravermelho próximo, as bandas de emissão mais intensas foram as referentes as transições dos níveis $^4I_{11/2}$ (992 nm) e $^4I_{13/2}$ (1550 nm) para o nível fundamental, as quais apresentaram um aumento relativo na intensidade em função da concentração do dopante e valores de tempo de vida ligeiramente maiores do que os encontrados na literatura para vidros teluretos. Sob excitação em 975 nm, foi observado o efeito de luminescência de conversão ascendente, com bandas de emissão também nas regiões do verde e vermelho e um aumento relativo da emissão no vermelho com o aumento dopante. A dependência quadrática com a potência de excitação foi avaliada, indicando que dois fótons estão contribuindo para o processo. Já a banda de emissão em 1550 nm apresentou um aumento da largura a meia altura com uma menor quantidade de dopante quando comparado a outros sistemas vítreos. Isto abre a possibilidade do uso da matriz hospedeira como amplificadora de banda na região do infravermelho. Foram também determinados os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_t), os quais indicaram a formação de unidades de TeO₃, que causam mudanças na polarizabilidade e simetria ao redor dos íons de Er³⁺ com o aumento de dopante na matriz. A partir dos parâmetros de JO foram determinados também os valores da eficiência quântica de luminescência, sendo a máxima eficiência igual a 89,2% para a transição do nível $^4I_{13/2}$ e 15,8% para o nível $^4S_{3/2}$. A difusividade térmica das amostras foi determinada tanto por medidas de lente térmica quanto de espelho térmico. Os valores obtidos apresentaram boa concordância entre as técnicas e também com a literatura. Outro dado obtido a partir destas técnicas foi a fração de energia absorvida que é convertida em calor (ϕ). Estes apresentaram valores próximos e o mesmo comportamento para as duas técnicas, sendo um indicativo que os resultados obtidos estão coerentes. O comportamento de ϕ para as amostras dopadas também está em concordância com os resultados de luminescência, apresentando um aumento relevante dos valores para concentrações maiores que 0,5 mol% de Er₂O₃.

Palavras-chave: Érbio. Luminescência. Judd-Ofelt. Lente térmica. Espelho térmico.

ABSTRACT

Tellurite glass samples in the composition 65TeO₂-15Li₂O-20ZnO were doped with different concentrations of Er₂O₃ and investigated in this work. Samples were synthesized using the method of melting quenching in air atmosphere. The characterization of its thermal, optical, spectroscopic, and thermo-optical properties was carried out using the techniques of optical absorption, luminescence, lifetime, thermal lens spectroscopy, thermal mirror spectroscopy, and other complementary techniques. The optical absorption measurements in the UV-Vis-NIR regions showed the incorporation of Er³⁺ ions in the glasses obtained. Under 488 nm excitation samples showed emission in the green and red regions, with the band referring to the ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} (552 nm) transition being the most intense. Samples with concentrations greater than 0,5 mol% of Er₂O₃ showed luminescence quenching. In the near-infrared region, the most intense emission bands were those referring to the transitions from levels ⁴I_{11/2} (992 nm) and ⁴I_{13/2} (1550 nm) to the fundamental level, which showed a relative increase in intensity as a function of the dopant concentration and slightly higher lifetime values than those found in the literature for tellurite glasses. Under 975 nm excitation, upconversion emission was observed, with bands also in the regions of green and red and a relative increase in red emission with the doping increase. The quadratic dependence on the excitation power was assessed, indicating that two photons are contributing to the process. The emission band at 1550 nm showed an increase in width at half height with a smaller amount of dopant when compared to other vitreous systems. This opens the possibility of using the host matrix as a band amplifier in the infrared region. Judd-Ofelt parameters (Ω_t) were also determined, which indicated the formation of TeO₃ units, which cause changes in polarizability and symmetry around the Er³⁺ ions with the increase of dopant in the matrix. From the JO parameters, the luminescence quantum efficiency values were also determined, the maximum efficiency being 89,2% for the transition from level ⁴I_{13/2} and 15,8% for level ⁴S_{3/2}. The thermal diffusivity of the samples was determined by both thermal lens and thermal mirror measurements. The values obtained showed good agreement between the techniques and also with the literature. Another data obtained from these techniques was the fraction of absorbed energy that is converted into heat (ϕ). These showed close values and the same behavior for both techniques, being an indication that the results obtained are consistent. The behavior of ϕ for the doped samples is also in agreement with the luminescence results, showing a relevant increase in values for concentrations greater than 0,5 mol% of Er₂O₃.

Keywords: Erbium. Luminescence. Judd-Ofelt. Thermal lens. Thermal mirror.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação esquemática em duas dimensões da estrutura: (a) de um composto A_2O_3 com arranjo cristalino simétrico e periódico; (b) da rede vítrea do mesmo composto.	18
Figura 2.2	Representação da variação do volume específico em função da temperatura no processo de resfriamento de um material fundido, tanto para vitrificação quanto para cristalização.	20
Figura 2.3	Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal; (b) TeO_{3+1} , bipirâmide trigonal; (c) TeO_3 , pirâmide trigonal.	21
Figura 2.4	Estrutura atômica de um íon terra-rara no interior de uma matriz hospedeira.	24
Figura 2.5	Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos.	25
Figura 2.6	Desdobramentos dos níveis de energia dos íons terras-raras quando são submetidos a um campo cristalino.	26
Figura 2.7	Diagrama esquemático dos níveis de energia para o íon Er^{3+} com destaque para a transição na região de 1550 nm.	27
Figura 2.8	Representação esquemática dos processos de transferência de energia entre doador (D) e aceitador (A): (a) transferência radiativa ressonante; (b) transferência não radiativa ressonante; (c) transferência não radiativa assistida por fônons; (d) relaxação cruzada.	37
Figura 2.9	Representação da posição geométrica dos feixes lasers em um experimento de LT no modo descasado.	40
Figura 2.10	Representação da posição geométrica dos feixes lasers em um experimento de ET no modo descasado.	41
Figura 2.11	Representação da mudança de caminho óptico devido ao efeito de LT em uma amostra sólida. L_0 é a espessura inicial e $\Delta L(r, t)$ a variação de caminho óptico.	43
Figura 2.12	Representação da deformação superficial na amostra gerando mudança de fase no feixe de prova.	45
Figura 3.1	Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão das amostras.	48
Figura 3.2	Fotografia das amostras após o corte e polimento.	49
Figura 3.3	Arranjo experimental utilizado para obter os espectros de luminescência e as curvas de decaimento para os tempos de vida.	51
Figura 3.4	Arranjo experimental utilizado para as medidas de lente térmica. L_1 e L_2 são lentes, E_1, E_2, E_3 e E_4 são espelhos e F_1 e F_2 são fotodiodos.	52
Figura 3.5	Arranjo experimental utilizado para as medidas de espelho térmico. L_1 e L_2 são lentes, E_1, E_2, E_3, E_4 e E_5 são espelhos e F_1 e F_2 são fotodiodos.	53

Figura 3.6	Arranjo experimental utilizado para medir o perfil de intensidade de feixes gaussianos.	54
Figura 3.7	Perfil do feixe de excitação ($\lambda = 488$ nm) após a lente biconvexa L_1	55
Figura 4.1	(a) Coeficiente de absorção óptica das amostras TLZ:Er ³⁺ indicando as transições observadas nas regiões UV-Vis-NIR. Em destaque é apresentado o coeficiente de absorção óptica da matriz hospedeira. (b) Área integrada da banda em 523 nm em função da concentração de Er ₂ O ₃	56
Figura 4.2	Seção de choque de absorção para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ para as amostras TLZ:Er ³⁺	57
Figura 4.3	(a) Espectros de emissão normalizados das amostras TLZ:Er ³⁺ sob excitação em 488 nm. (b) Espectros de emissão não normalizados na região entre 510 e 580 nm indicando o efeito de <i>quenching</i> de luminescência.	58
Figura 4.4	Diagrama dos níveis de energia das amostras TLZ:Er ³⁺ quando excitadas em 488 nm e observada a emissão na região do visível. RMF e CATE significam respectivamente relaxação de multifônons e conversão ascendente por transferência de energia.	59
Figura 4.5	(a) Espectros normalizados da emissão das amostras TLZ:Er ³⁺ sob excitação em 488 nm. (b) Emissão das transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em destaque.	60
Figura 4.6	Diagrama dos níveis de energia das amostras TLZ:Er ³⁺ quando excitadas em 488 nm e observada a emissão na região do NIR. Em que RC significa relaxação cruzada.	61
Figura 4.7	Curvas de decaimento em escala mono-log das amostras TLZ:Er ³⁺ excitadas em 488 nm e monitoradas (a) em 547 nm e (b) em 675 nm.	62
Figura 4.8	Curvas de decaimento em escala mono-log das amostras TLZ:Er ³⁺ excitadas em 488 nm e monitoradas (a) em 985 nm e (b) em 1537 nm.	63
Figura 4.9	(a) Espectros de conversão ascendente das amostras TLZ:Er ³⁺ normalizados pela intensidade em 547 nm, todos com potência de excitação de 400 mW. Fotografias da emissão da amostra com 1,0 mol% de Er ₂ O ₃ sob excitação em 975 nm, feitas com (b) sala iluminada e (c) no escuro.	64
Figura 4.10	(a) Espectros de conversão ascendente da amostra com 0,5 mol% de Er ₂ O ₃ sob diferentes potências de excitação em 975 nm. (b) Gráfico em escala log-log das intensidades de emissão em 529, 553 e 667 nm em função da potência, com os valores de n_f indicados.	65
Figura 4.11	Espectros de conversão ascendente sob diferentes potências de excitação em 975 nm para as amostras com: (a) 0,2, (b) 0,35, (c) 1,0 e (d) 2,0 mol% de Er ₂ O ₃	66

Figura 4.12	Diagrama dos níveis de energia das amostras TLZ:Er ³⁺ quando excitadas em 975 nm e observada a emissão na região do visível. RMF, CATE e AEE significam respectivamente relaxação de multifônons, conversão ascendente por transferência de energia e absorção de estado excitado.	67
Figura 4.13	(a) Emissão normalizada das amostras TLZ:Er ³⁺ na região do NIR sob excitação em 975 nm mostrando o aumento na largura da banda. (b) Espectros de emissão não normalizados.	68
Figura 4.14	Valores da eficiência quântica de luminescência (η) em função da concentração de Er ₂ O ₃ para as transições: (a) ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2} ; (b) ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} . As linhas tracejadas são apenas guias visuais.	73
Figura 4.15	Transientes de LT normalizados para a matriz hospedeira sob excitação em 514 nm para diferentes valores de P_e . Os círculos representam os dados experimentais enquanto que as linhas contínuas representam os respectivos ajustes.	74
Figura 4.16	Parâmetro θ_{LT} em função da potência P_e para todas as amostras. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para as respectivas amostras.	75
Figura 4.17	Valores de ϕ_d em função da concentração de Er ₂ O ₃ para as amostras TLZ:Er ³⁺ . Valores obtidos a partir das medidas de LT sob excitação em 514 nm. A linha tracejada é apenas uma guia visual.	77
Figura 4.18	Transientes de LT normalizados para a matriz hospedeira sob excitação em 488 nm para diferentes valores de P_e . Os círculos representam os dados experimentais enquanto que as linhas contínuas representam os respectivos ajustes.	78
Figura 4.19	Parâmetro θ_{LT} em função da potência P_e para todas as amostras. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para as respectivas amostras.	79
Figura 4.20	Valores de ϕ_d em função da concentração de Er ₂ O ₃ para as amostras TLZ:Er ³⁺ . Valores obtidos a partir das medidas de LT sob excitação em 488 nm e 514 nm. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.	80
Figura 4.21	Difusividade térmica em função da concentração de Er ₂ O ₃ . Valores obtidos a partir das medidas de LT sob excitação em 488 nm e 514 nm.	81
Figura 4.22	Transientes de ET normalizados para a matriz hospedeira sob excitação em 514 nm para diferentes valores de P_e . Os círculos representam os dados experimentais enquanto que as linhas contínuas representam os respectivos ajustes.	82
Figura 4.23	Parâmetro θ_{ET} em função da potência P_e para todas as amostras. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para as respectivas amostras.	82
Figura 4.24	Valores de ϕ_d em função da concentração de Er ₂ O ₃ para as amostras TLZ:Er ³⁺ . Valores obtidos a partir das medidas de ET e LT, ambas sob excitação em 514 nm. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.	83

Figura 4.25	Difusividade térmica em função da concentração de Er_2O_3 . Valores obtidos a partir das medidas de LT sob excitação em 488 nm e 514 nm e ET sob excitação em 514 nm. A linha tracejada representa o valor médio de todas as medidas	84
Figura A.1	Arranjo experimental utilizado para as medidas de calorimetria.	96
Figura A.2	Curvas de dilatométrica para as amostras: (a) matriz hospedeira, juntamente com o ajuste linear. (b) matriz e com 0,5, 1,0 e 2,0 mol% de Er_2O_3	98
Figura A.3	Arranjo experimental utilizado para as medidas de índice de refração. P_1 é o polarizador e F_1 é o fotodetector.	101
Figura A.4	Índice de refração em função do comprimento de onda para as amostras TLZ: Er^{3+} : (a) 0,0, (b) 0,2, (c) 0,35, (d) 0,5, (e) 1,0 e (f) 2,0 mol%.	103
Figura A.5	Ajuste linear de $-\ln(I/I_0)$ em função da espessura, para a matriz hospedeira.	104
Figura A.6	Valores de A_e em função da concentração de Er_2O_3 para os comprimentos de onda de (a) 488 nm e (b) 514 nm.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Tempos de vida médios (τ_m) para os níveis $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$, e tempos de vida (τ) para os níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ em função da concentração de Er_2O_3	62
Tabela 4.2	Valores de n_f para as transições dos níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ para as amostras TLZ:Er ³⁺	65
Tabela 4.3	Elementos de matriz reduzidos U^t para as transições do íon Er ³⁺	69
Tabela 4.4	Comparação entre as linhas de força de transição de dipolo elétrico medida (S_{med}^{DE}) e calculada (S_{cal}^{DE}) e valores do desvio padrão médio (δ_{rms}) e dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_t).	70
Tabela 4.5	Valores da probabilidade de transição radiativa total ($A_{J'J}$) e da razão de ramificação ($\beta_{J'J}$) das amostras TLZ:Er ³⁺	72
Tabela 4.6	Valores dos tempos de vida radiativo (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}) e eficiência quântica de luminescência (η) das amostras TLZ:Er ³⁺	72
Tabela A.1	Valores do calor específico (C_p) das amostras.	97
Tabela A.2	Valores do coeficiente de expansão térmica linear (α_T).	98
Tabela A.3	Valores da densidade (ρ) das amostras.	99
Tabela A.4	Íons por centímetro cúbico (N).	100
Tabela A.5	Valores do índice de refração $n(\lambda)$ medidos para as amostras TLZ:Er ³⁺	102
Tabela A.6	Valores obtidos para os coeficientes de Sellmeier.	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	VIDROS	17
2.1.1	Vidros Teluretos	20
2.1.2	Sistema Vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$	21
2.2	ÍONS TERRAS-RARAS	23
2.2.1	O Íon Érbio	26
2.2.2	Íons Terras-raras e Vidros Teluretos	27
2.3	TEORIA DE JUDD-OFELT	28
2.3.1	Transição Dipolar Magnética	30
2.3.2	Transição Dipolar Elétrica	31
2.3.3	Determinação dos Parâmetros de Judd-Ofelt	32
2.3.4	Taxa de Transição Eletrônica, Razão de Ramificação e Tempo de Vida Radiativo	34
2.4	MECANISMOS DE DECAIMENTO NÃO RADIATIVOS	35
2.4.1	Relaxação por Multifônons	35
2.4.2	Transferência de Energia	36
2.4.3	Conversão Ascendente de Energia	37
2.4.4	Perdas Devido a Impurezas	38
2.5	ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	39
2.6	ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO	40
2.7	MODELOS TEÓRICOS	42
2.7.1	Mudança de Fase e Sinal de Lente Térmica	43
2.7.2	Mudança de Fase e Sinal de Espelho Térmico	45
3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	48
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	48
3.2	ABSORÇÃO ÓPTICA	49
3.2.1	Seção de Choque de Absorção	50
3.3	LUMINESCÊNCIA	50
3.4	TEMPO DE VIDA	51
3.5	ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	51
3.6	ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO	52
3.6.1	Determinação dos Parâmetros Geométricos das Montagens de Lente Térmica e Espelho Térmico	53

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	ABSORÇÃO ÓPTICA	56
4.1.1	Seção de Choque de Absorção	57
4.2	LUMINESCÊNCIA SOB EXCITAÇÃO EM 488 nm	58
4.3	TEMPO DE VIDA	61
4.4	LUMINESCÊNCIA SOB EXCITAÇÃO EM 975 nm	64
4.4.1	Emissão no Visível - Conversão Ascendente de Energia	64
4.4.2	Emissão no Infravermelho Próximo	67
4.5	CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE JUDD-OFELT	69
4.6	ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	74
4.7	ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO	81
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	85
	REFERÊNCIAS	87
	APÊNDICE A – TÉCNICAS COMPLEMENTARES	96
	APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES	106

1 INTRODUÇÃO

Materiais dopados com terras-raras são amplamente usados em fotônica, com vasta aplicabilidade em amplificadores ópticos e lasers* de estado sólido, que exigem altas taxas de eficiência quântica de luminescência [1–5], a qual pode ser definida como a razão entre o número de fótons absorvidos pelo material e o número de fótons emitidos pelo mesmo [6]. Para desenvolver e produzir tais dispositivos funcionais, é necessário que a eficiência quântica apresentada por estes materiais seja melhorada em comprimentos de onda selecionados. A propriedade que afeta diretamente esta eficiência é a perda de energia devido a interações não radiativas [7]. Tal perda é atribuída principalmente aos fônons de maior energia presentes na matriz utilizada. Assim, a escolha de um material hospedeiro que apresente uma menor energia de fônon é fundamental [8]. Vidros calcogenetos apresentam baixos valores de energia de fônon, da ordem de 300 cm^{-1} , porém não apresentam outras características necessárias que possibilitem a aplicação destes materiais, como boa resistência mecânica e durabilidade química, as quais podem ser obtidas em vidros a base de sílica. Por outro lado, os vidros a base de sílica apresentam energia de fônon é razoavelmente alta, cerca de 1100 cm^{-1} , o que contribui para a diminuição da eficiência quântica de luminescência [8].

Neste sentido, pode-se destacar os vidros teluretos para este tipo de aplicação, pois os mesmos apresentam: baixa energia de vibração (800 cm^{-1}), altos valores de índice de refração (2,1–2,3), boas estabilidades térmica e química, ampla faixa de transparência espectral (0,3–5 μm) e baixo ponto de fusão ($\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$) [9–11]. Tais propriedades são fundamentais para que um vidro seja um bom candidato para se produzir, por exemplo, fibra óptica [12]. Vidros teluretos requerem óxidos modificadores em sua composição para facilitar a vitrificação [13], mostrando que estes modificadores de rede são cruciais nas propriedades estruturais finais destes vidros [14, 15]. Além disso, a adição de óxidos melhora a geração de efeitos eletro-ópticos e efeito Kerr óptico (segunda e terceira ordem da susceptibilidade) [10, 13, 16] e aumenta a estabilidade térmica [17, 18].

Além das propriedades citadas, vidros teluretos também apresentam alta solubilidade de íons terras-raras [19], o que possibilita a utilização destes vidros como matriz hospedeira para diversos íons lantanídeos. Na literatura são reportados trabalhos destes materiais dopados com, por exemplo, Tm^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , entre outros íons [20–24]. Em geral, são observadas bandas de emissão nas regiões do visível e infravermelho próximo, obtidas tanto por excitação em comprimentos de onda menores quanto em comprimentos de onda maiores (luminescência de conversão ascendente). Em casos onde estes íons são combinados em uma mesma matriz, podem apresentar melhoras nos processos de transferência de energia [21] ou ainda a obtenção de luz branca combinando as bandas de emissão características de cada íon [22]. No caso do Er^{3+} , em especial, este é utilizado como amplificador de fibra óptica, uma vez que

* Laser - do inglês: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*

apresenta banda de emissão na região do infravermelho próximo [25], mais precisamente em 1550 nm. Além disso, este íon possui também longos tempos de vida para o nível excitado $^4I_{13/2}$, o que favorece processos como de conversão ascendente de energia [26].

Nos últimos anos, o Grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais (GPEViM) vem desenvolvendo estudos de caracterização de vidros teluretos com matrizes formadas por diferentes composições. Como exemplos, podem ser citados os trabalhos com as matrizes $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ [27, 28], $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$ [29], $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$ [30] e $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ [31]. Dentre estas, vale destacar a matriz vítrea $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$, a qual apresentou melhores propriedades térmicas e ópticas, como boa estabilidade térmica, alto valor de energia de *bandgap* e alto índice de refração, tornando-a uma matriz susceptível à aplicação em dispositivos ópticos.

Assim surgiu a motivação da realização do presente trabalho. O qual consistiu em produzir amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ dopadas com diferentes concentrações de Er_2O_3 sendo o objetivo principal caracterizar suas propriedades térmicas, ópticas, espectroscópicas e termo-ópticas para avaliar se estas apresentam características promissoras para aplicações em dispositivos fotônicos como amplificadores de fibra óptica ou meio ativo para laser.

Para alcançar o objetivo principal deste trabalho, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar as amostra a partir das técnicas de:
 - Absorção óptica;
 - Luminescência e tempo de vida de decaimento radiativo;
 - Espectroscopia de lente térmica e espelho térmico;
 - Demais técnicas complementares;
- Avaliar as propriedades radiativas dos íons nas amostras a partir dos parâmetros de Judd-Ofelt.

Para desenvolvimento e apresentação dos resultados, a tese foi dividida em cinco capítulos e mais dois anexos. Esta introdução representa o capítulo 1, com o estado da arte e o objetivo do trabalho. No capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos gerais, necessários para o desenvolvimento da tese. Sendo primeiramente apresentado um histórico e os princípios de formação de vidros, seguido por uma descrição das propriedades estruturais de vidros teluretos e as propriedades do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$. São apresentadas também as principais características dos íons terras-raras, com destaque para o íon érbio, e alguns resultados reportados na literatura sobre estes íons quando inseridos em matrizes de vidros teluretos. É feita também uma breve descrição sobre a teoria de Judd-Ofelt e o procedimento para determinação dos seus parâmetros, seguido de uma discussão sobre alguns processos de decaimentos não radiativos. Por fim, são

apresentadas as técnicas de Espectroscopia de lente térmica e espelho térmico, com uma breve descrição de seus modelos teóricos.

No capítulo 3 são apresentados os métodos e as técnicas de caracterização utilizadas no trabalho. Primeiramente é feita a descrição do processo de síntese e preparo das amostras. Em seguida, são descritos os arranjos experimentais e os procedimentos para as medidas das técnicas de: Absorção óptica, Luminescência, Tempo de vida, Espectroscopia de lente térmica e Espectroscopia de espelho térmico.

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 4. Inicialmente, os espectros de absorção óptica e seção de choque de absorção são apresentados. Em seguida, os espectros de emissão nas regiões do visível e infravermelho próximo, para a excitação em 488 nm, com os tempos de vida das principais transições observadas. São apresentados também os resultados obtidos para a excitação em 975 nm, tanto para a emissão no visível quanto no infravermelho próximo. Os resultados seguintes são os obtidos dos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt e dos demais parâmetros calculados a partir deles. Por fim, são apresentados os resultados das medidas de lente térmica e espelho térmico.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais e as perspectivas de trabalhos futuros. Algumas técnicas complementares, necessárias para a realização das demais, são apresentadas no Apêndice A. É feita a descrição experimental e a discussão dos resultados para as técnicas de: Calorimetria, Dilatometria, Densidade, cálculo do número de íons por centímetro cúbico, índice de refração linear e a determinação do coeficiente de absorção óptica. No Apêndice B é apresentado o trabalho publicado a partir dos resultados desta tese e também outros trabalhos efetuados durante o período de doutorado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 VIDROS

O uso de materiais vítreos pelos seres humanos vem desde a Pré-história, onde os nossos ancestrais utilizavam vidros naturais (chamados de obsidianas e tectitos) como ferramentas domésticas e de defesa. Com o passar do tempo e o desenvolvimento das diferentes civilizações, tanto o uso desses materiais quanto a maneira de obtê-los também se desenvolveram. Acredita-se que os primeiros pedaços de vidro feitos pelo homem tenham sido produzidos “acidentalmente” por mercadores fenícios ao desembarcarem nas costas da Síria há cerca de 7000 a.C. [32]. Na ocasião, os mercadores teriam feito uma fogueira na praia para passar a noite, na manhã seguinte observaram alguns pedaços irregulares e brilhantes junto à fogueira, que seriam pedaços de vidro bruto e de baixa qualidade. Uma explicação para o fato sugere que a combinação de sal marinho (NaCl), talvez ossos ou conchas (CaO) e a areia da praia (SiO₂), reduziria o ponto de fusão suficientemente para que os pedaços de vidro fossem obtidos apenas com a fogueira [32]. Os fenícios dedicaram-se ao estudo e reprodução do fenômeno observado, conseguindo assim a obtenção de materiais utilizáveis. Porém, nessa época, esses materiais eram usados apenas como objetos ornamentais. Por volta de 1500 a.C., os egípcios passaram a utilizar esses materiais como recipientes, sendo produzidos a partir de um núcleo de argila revestido com vidro fundido. Durante o século I a.C. a técnica de sopro foi desenvolvida, possibilitando a produção desses utensílios em grande escala. Na Idade Média os vidros coloridos tiveram destaque, principalmente pelo seu uso em vitrais das igrejas e catedrais europeias. Importantes avanços ocorreram durante os séculos XVIII, XIX e XX, tanto na fabricação quanto na aplicação e estudo dos vidros. Um exemplo disso foi a inauguração do primeiro departamento dedicado a ensino e pesquisa em vidros no ano de 1915 na Universidade de Sheffield na Inglaterra [32–35].

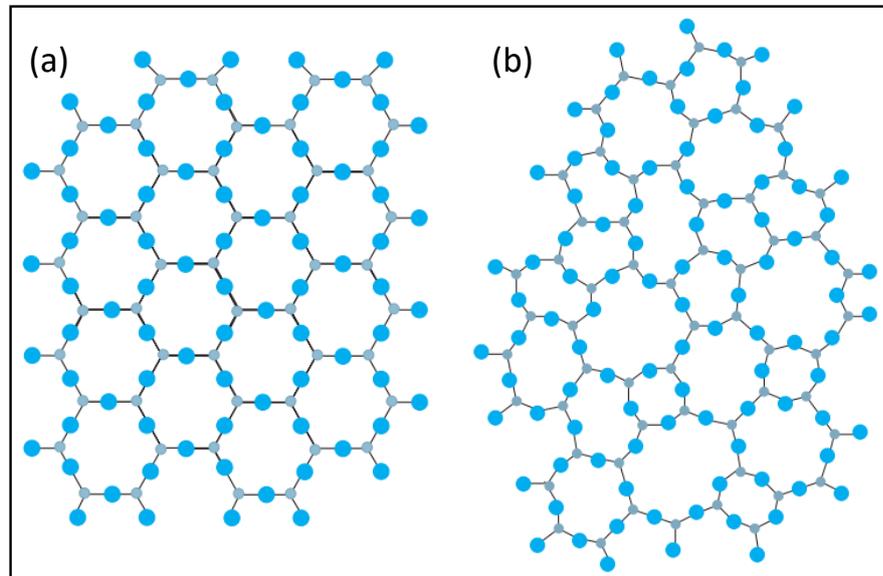
Hoje em dia diferentes processos podem ser usados para a fabricação de vidros. Além do método tradicional de fusão e rápido resfriamento da massa fundida (*melting quenching*), são utilizados também os métodos de deposição química por vapor, processo sol-gel (totalmente químico) e processamento por micro-ondas [32, 35, 36]. A atual definição do que é um vidro foi proposta por Zanotto e Mauro [37], segundo os autores: “vidro é um estado da matéria condensada em não equilíbrio e não cristalina que exhibe transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar ao de seus líquidos super-resfriados de origem (SCL^{*}), e eles relaxam espontaneamente ao estado de SCL. Seu destino final é solidificar, isto é, cristalizar”.

Uma das formas de se explicar a formação de um vidro é baseada em considerações estruturais, como geometria dos compostos, forças de ligação, entre outros. Esta teoria foi proposta em 1932 por Zachariasen [38], nela o autor coloca que vidros apresentam uma rede estrutural assimétrica e sem periodicidade de longo alcance, diferentemente dos cristais. A

* SCL - do inglês: *Supercooled Liquid*.

Figura 2.1 ilustra essa diferença entre os dois tipos de materiais.

Figura 2.1 – Representação esquemática em duas dimensões da estrutura: (a) de um composto A_2O_3 com arranjo cristalino simétrico e periódico; (b) da rede vítrea do mesmo composto.



Fonte: Adaptado de Alves, Gimenez e Mazalli [32].

Depois de considerar que era necessário uma rede com estrutura tridimensional aleatória e que os átomos estavam conectados pelas mesmas forças como em um cristal, Zachariasen propôs ainda alguns critérios para a formação de um vidro a partir de óxidos simples [30, 33, 38]:

- Cada átomo de oxigênio não pode se ligar a mais de dois cátions;
- O número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions deve ser pequeno;
- São compartilhados apenas os vértices dos poliedros de oxigênios, mas não faces e arestas;
- Devem ser compartilhados pelo menos três vértices de cada poliedro.

No mesmo trabalho, Zachariasen estendeu suas regras para óxidos com fórmula geral A_mO_n , acrescentando que a formação de um vidro óxido complexo pode ocorrer se:

- A amostra apresentar grande quantidade de cátions com oxigênios ao redor na forma de tetraedros ou triângulos;
- Os tetraedros e triângulos compartilharem apenas seus vértices;
- Alguns átomos de oxigênios formarem ligações com apenas dois cátions e não formarem com os demais cátions da rede.

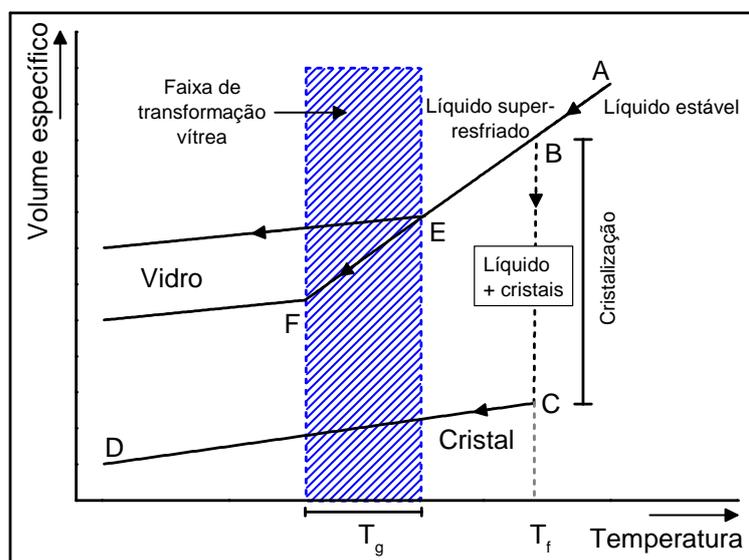
A partir dessas regras é possível classificar os óxidos constituintes de um vidro em três classes: formadores de rede, modificadores de rede e intermediários. Os óxidos que constituem diretamente a rede vítrea e são capazes de formar vidros mesmo sem serem combinados com outros reagentes são os óxidos formadores. São exemplos de óxidos formadores SiO_2 , TeO_2 e GeO_2 . Os óxidos modificadores de rede são incapazes de formar vidro e não participam da rede, porém atuam indiretamente na rede original entrando nas imperfeições e vacâncias. Exemplos de óxidos modificadores são Li_2O , Na_2O , BaO e CaO . Já os óxidos intermediários não têm a capacidade de formar vidro sozinhos, mas quando adicionados à um vidro já existente, podem fazer o papel de formador ou modificador, neste caso, ajudando a romper as ligações da estrutura vítrea. Como exemplo de óxidos intermediários têm-se ZnO , TiO_2 , B_2O_3 , PbO e Al_2O_3 [30,33,35].

A ruptura das ligações da estrutura vítrea, ligações do tipo cátion-ânion óxido-cátion, provocada pela ação dos óxidos modificadores, leva uma estrutura de rede com dois tipos de oxigênios. O primeiro são os que estão ligados a dois cátions, chamados de oxigênios ligados (*bridging oxygen - BO*), e o segundo tipo são aqueles que estão conectados a apenas um cátion, estes são chamados de oxigênios não ligados (*non-bridging oxygen - NBO*) [30,33].

Zachariasen observou ainda que mesmo com estas condições satisfeitas, era necessário que o resfriamento do material fundido fosse realizado de maneira adequada para que ocorresse a formação do vidro, antecipando as teorias de formação vítrea baseadas cinética do processo [33]. Deste ponto de vista, a habilidade de formação vítrea pode ser compreendida como a resistência do sistema em sofrer cristalização a medida que o fundido é resfriado [33,35]. Ou seja, se o resfriamento ocorrer de forma rápida, um material vítreo pode ser obtido, caso contrário se o resfriamento for lento, ocorrerá a reorganização de longo alcance de sua estrutura atômica e um material cristalino será obtido. O diagrama apresentado na Figura 2.2 é útil para a compreensão deste processo.

No ponto **A** encontra-se um material acima de sua temperatura de fusão (T_f), portanto num estado líquido estável. A medida que este material é resfriado lentamente, o seu volume específico diminui gradualmente devido à redução de agitação das moléculas (trecho **A-B**). Quando a temperatura de fusão é atingida (ponto **B**), as moléculas tendem a se organizar na forma de cristais e o volume específico diminui abruptamente. No intervalo de **B** até **C** ocorre a cristalização deste material e a partir de **C** ele encontra-se na fase cristalina de equilíbrio estável. No outro caso, onde o material fundido é resfriado com altas taxas a partir do ponto **A**, ao passar pelo ponto **B** não ocorre a cristalização, porém o volume específico continua apresentando uma redução linear. Neste estado o material é chamado líquido super-resfriado (trecho **B-E**). Nos pontos **E** e **F** ocorre uma mudança na viscosidade do material em função da variação da temperatura, diferentemente do ponto **B** onde ocorre uma transformação de fase. Essa mudança na viscosidade é representada por uma alteração na inclinação da curva e a temperatura em que se observa é chamada temperatura de transição vítrea (T_g). O valor de T_g depende da taxa que o material é resfriado, assim é comum definir uma faixa de transformação vítrea (região no

Figura 2.2 – Representação da variação do volume específico em função da temperatura no processo de resfriamento de um material fundido, tanto para vitrificação quanto para cristalização.



Fonte: Adaptado de Muniz [39].

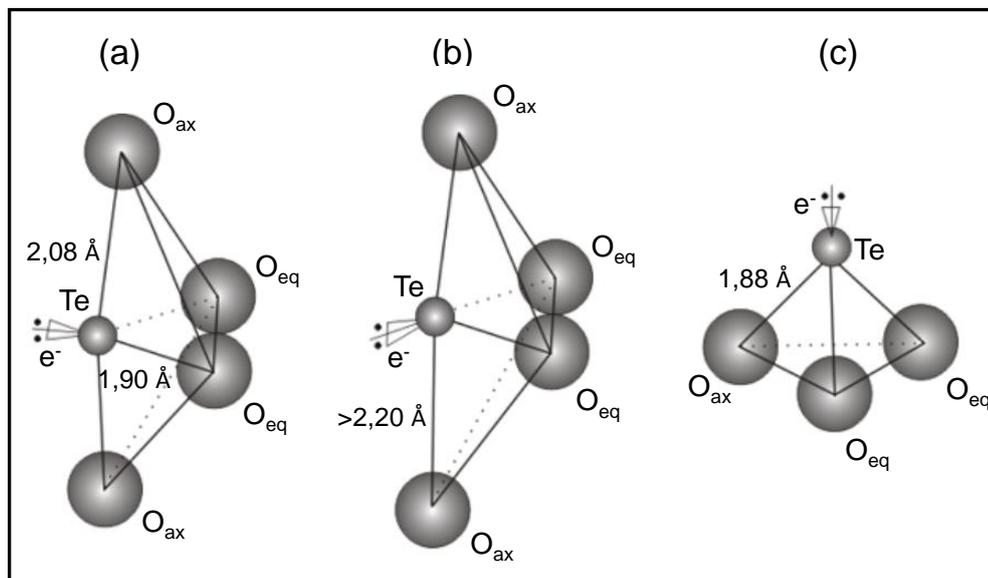
diagrama destacada com hachura) [35, 39].

2.1.1 Vidros Teluretos

Sendo o dióxido de telúrio (TeO_2) classificado como um óxido formador de rede, a classe de vidros compostos a partir desse óxido recebe o nome de teluretos. Em sua forma cristalina o TeO_2 aparece com duas formas estruturais mais estáveis, uma com estrutura tetragonal, o $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelueto), e outra com estrutura ortorrômbica, o $\beta\text{-TeO}_2$ (telureto) [12, 40, 41]. Na forma vítrea são encontradas unidades estruturais semelhantes, sendo melhor descritas como uma distorção da estrutura cristalina do paratelueto [30, 42]. Estas unidades estruturais podem aparecer em três formas distintas, uma com o número de coordenação do Te igual a 4, outra igual a 3 e uma forma intermediária entre 3 e 4, a qual é chamada de $3 + 1$ [12, 42]. A Figura 2.3 apresenta estas três formas de TeO_n encontradas em estruturas vítreas.

Na Figura 2.3(a) é representada uma estrutura simétrica do tipo bipirâmide trigonal de unidades de TeO_4 . Neste tipo de unidade o átomo de Te é ligado a dois oxigênios axiais (maior distância de ligação - $\sim 2,08 \text{ \AA}$) e dois oxigênios equatoriais (menor distância de ligação - $\sim 1,90 \text{ \AA}$). Na Figura 2.3(b) também é apresentada uma estrutura do tipo bipirâmide trigonal, porém assimétrica, uma vez que a distância de uma das ligações Te-O_{ax} é maior que a outra (com uma distância superior a $2,20 \text{ \AA}$). Esta unidade intermediária é chamada de TeO_{3+1} e surge da incorporação de óxidos modificadores na rede vítrea. A última estrutura representada

Figura 2.3 – Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal; (b) TeO_{3+1} , bipirâmide trigonal; (c) TeO_3 , pirâmide trigonal.



Fonte: Adaptado de Idalgo [12].

na Figura 2.3(c) corresponde a uma unidade de TeO_3 , a qual é uma estrutura do tipo pirâmide trigonal onde o topo é formado pelo átomo de Te e a base pelos oxigênios. A formação dessa estrutura ocorre quando a distância da ligação Te-O_{ax} numa estrutura de TeO_{3+1} é maior que $2,58 \text{ \AA}$. Já as demais ligações Te-O apresentam uma distância em torno de $1,88 \text{ \AA}$ [12, 30, 42].

Em um vidro composto apenas por TeO_2 , sem a adição de óxidos modificadores, são encontradas somente unidades estruturais de TeO_4 , não havendo portanto a presença de NBO [43]. Isto dificulta a vitrificação do material, pois o rearranjo estrutural é favorecido pelo fato de que existem apenas unidades idênticas. Assim, a adição de óxidos modificadores se faz necessária para que vidros teluretos possam ser obtidos mais facilmente por técnicas convencionais, como a de fusão e resfriamento (*melt-quenching*) [13].

Quando óxidos modificadores são adicionados em um vidro telureto puro, estes óxidos irão atuar realizando a quebra de ligações do tipo Te-O-Te entre as unidades de TeO_4 . A quebra dessas ligações é responsável pela formação das unidades de TeO_{3+1} e TeO_3 com NBO [44]. Este processo é fundamental para facilitar a vitrificação do material, porém essas mudanças estruturais afetam diretamente as demais propriedades dos vidros.

2.1.2 Sistema Vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$

Na literatura para vidros teluretos, podem ser encontrados diversos trabalhos que reportam as propriedades destes vidros em diferentes sistemas envolvendo os óxidos TeO_2 , Li_2O e ZnO . Para o sistema binário composto por $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, Sekyia e colaboradores [44] mostraram

que a adição do óxido de lítio causa uma diminuição nos valores da temperatura de transição vítrea. Enquanto que para as propriedades ópticas do mesmo sistema, El-Mallawany [9] mostrou que também ocorre uma diminuição nos valores do índice de refração com a substituição do TeO_2 por Li_2O .

Para o sistema TeO_2 - ZnO , Wang e colaboradores [19] reportaram que este apresenta baixo comprimento de onda de borda no ultravioleta e boa durabilidade química, também que ao adicionar óxido de sódio ao sistema, a solubilidade para íons terras-raras aumenta significativamente, tornando o material um candidato para atuar como hospedeiro de íons opticamente ativos. Com relação as propriedades térmicas do sistema TeO_2 - ZnO , o estudo realizado por Kaur e colaboradores [45] mostrou que a temperatura de T_g aumenta com o aumento da concentração de ZnO , indicando um aumento na conectividade da rede vítrea formada. Manning e colaboradores [17] mostraram que tais propriedades também melhoram quando Na_2O é adicionado. A substituição do óxido de telúrio por óxido de zinco no sistema TeO_2 - ZnO - Na_2O não provoca mudanças significativas nos valores de T_g , porém a temperatura de início de cristalização (T_x) aumenta e conseqüentemente a estabilidade térmica do material ($\Delta T = T_x - T_g$) também.

Além destes, outros sistemas de vidros teluretos contendo Li_2O e ZnO em sua composição, também podem ser citados: $x\text{Li}_2\text{O}$ -(100- x)[0,25 ZnO -0,15 B_2O_3 -0,60 TeO_2] com $x = 0, 5, 10, 15$ e 20 mol% [46], (80- x) TeO_2 - $x\text{Li}_2\text{O}$ -20 ZnO com $x = 0, 5$ e 10 mol% [47] e 60 TeO_2 -15 V_2O_5 -(25- x) ZnO - $x\text{Li}_2\text{O}$ também com $x = 0, 5$ e 10 mol% [48]. Nestas composições ambos os óxidos atuam como modificadores de rede, aumentando o intervalo de formação vítrea. Porém suas propriedades ópticas são afetadas de maneira negativa, a borda de absorção óptica (relacionada à energia de *bandgap*) diminui com a adição desses óxidos, assim como os valores do índice de refração.

As propriedades térmicas, estruturais e ópticas do sistema vítreo TeO_2 - Li_2O - ZnO foram estudadas por Piazzetta e colaboradores [27, 28]. As amostras vítreas foram produzidas seguindo a composição (100- x - y) TeO_2 - $x\text{Li}_2\text{O}$ - $y\text{ZnO}$, com $x = 10, 15$ e 20 mol% e com $y = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ e 30 mol%. Com relação as propriedades térmicas do sistema, foi observado que os valores de T_g sofrem pouca variação quando ocorre a substituição de TeO_2 por ZnO , porém diminuem com o aumento da quantidade de Li_2O . Por outro lado, a estabilidade térmica apresenta um aumento gradativo nos valores, com algumas amostras apresentando $\Delta T > 100$ °C.

As propriedades ópticas também apresentaram resultados promissores. Os valores obtidos para a energia de *bandgap* (E_g) aumentam com o aumento de ZnO , variando de 3,55 a 3,81 eV. Estes valores são maiores que os reportados por Mohamed e colaboradores [47], os quais encontraram valores de E_g variando de 2,48 a 2,27 para os sistema (80- x) TeO_2 - $x\text{Li}_2\text{O}$ -20 ZnO com $x = 0, 5$ e 10 mol%. Para o índice de refração linear (n) foi observado uma diminuição nos valores com o aumento da quantidade de ZnO , variando de 2,08 para 1,94. Apesar deste decréscimo nos valores, estes ainda podem ser considerados altos, confirmando uma das vantagens dos vidros teluretos, que mesmo com altas concentrações de óxidos modificares os valores de n

permanecem próximos de 2 [27, 28].

A caracterização estrutural, realizada por espectroscopia Raman, mostrou que unidades de TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 estão sendo formadas e ainda que o ZnO pode assumir tanto o papel de formador quanto modificador de rede. Para concentrações de $\text{TeO}_2 > 65 \text{ mol\%}$, o ZnO atua como formador, criando ligações do tipo Te-O-Zn entre estruturas de TeO_4 e TeO_{3+1} . Abaixo desta concentração, a quantidade das unidades de TeO_4 e TeO_{3+1} presentes na rede não é suficiente para que as ligações Te-O-Zn sejam formadas, a partir disso o ZnO assume papel de modificador de rede [27, 28].

As vantagens apresentadas pelo sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$, principalmente por suas propriedades térmicas e ópticas, fazem deste sistema um bom candidato para aplicações em Fotônica. Sendo assim, dentre as amostras vítreas caracterizadas no trabalho de Piazzetta e colaboradores [27, 28], a composição $65\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O}\text{-}20\text{ZnO}$ foi escolhida para ser utilizada como matriz hospedeira por apresentar o maior valor de estabilidade térmica ($\Delta T = 109 \text{ }^\circ\text{C}$), um alto valor de energia de *band gap* ($E_g = 3,74 \text{ eV}$) e um alto índice de refração ($n = 1,98$).

2.2 ÍONS TERRAS-RARAS

Segundo as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)* [49], os elementos químicos conhecidos como terras-raras (TR) correspondem aos elementos da série dos lantanídeos na tabela periódica mais os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y). Historicamente o nome terras-raras se deve ao fato que estes elementos nunca foram encontrados em sua forma pura na crosta terrestre, sendo obtidos primeiramente na forma de óxidos, os quais eram chamados de “terras”(antigo nome dado para óxidos de metais). Já o termo “raras”, vem da dificuldade para separar estes elementos dos outros minerais quando encontrados na natureza [50]. As técnicas de separação que possibilitaram sua obtenção com suficiente grau de pureza, foram desenvolvidas somente a partir do século XX [50], porém, com as técnicas atuais esses elementos podem ser obtidos na forma de óxido com grau de pureza de até 99,9999% [35]. Sabe-se hoje que estes elementos são encontrados em abundância na natureza. O mais abundante é o cério (Ce), o qual é tão comum quanto zinco (Zn) e estanho (Sn), enquanto que o mais escasso, o túlio (Tm), é tão abundante quanto ouro (Au) e prata (Ag) [51].

Em seu estado de oxidação mais estável, os elementos TRs formam cátions trivalentes, podendo alguns deles apresentar também estados divalentes e tetravalentes, os quais quase sempre são menos estáveis [51]. A formação dos íons no estado trivalente é dada pela remoção dos elétrons nos orbitais $6s$ e $5d$, isto faz com que os íons, para a série dos lantanídeos, apresentem configuração eletrônica semelhante a do gás nobre xenônio (Xe) ($\text{Xe} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$), seguido do preenchimento gradual do orbital $4f^n$,

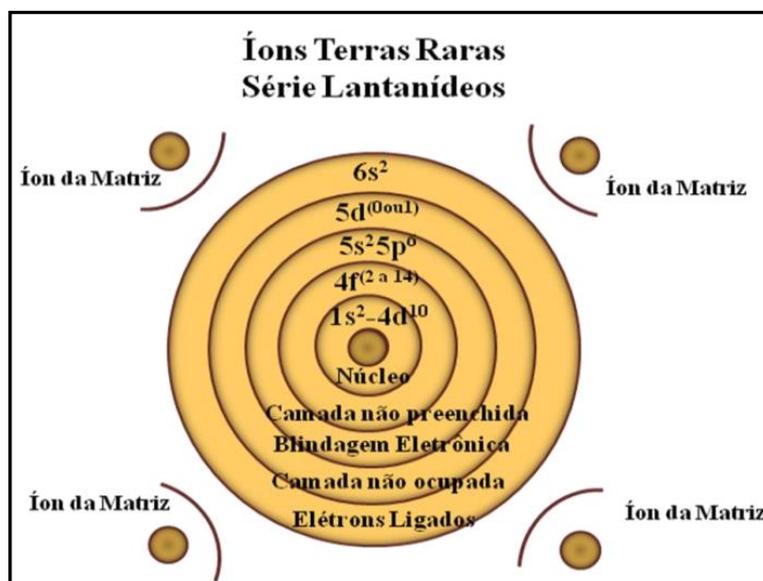
* IUPAC - do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

com n variando de 0 a 14 na série do lantânio ao lutécio. Para os íons Sc e Y, as configurações eletrônicas são respectivamente: $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ e $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$.

Os íons lantanídeos apresentam um efeito conhecido com “contração lantanídica”, onde ocorre uma redução no volume da configuração $4f^n$ devido a um aumento significativo de atração entre os elétrons e o núcleo. Isso acontece porque a medida que aumenta o número de elétrons na subcamada $4f$, que está incompleta, a carga nuclear efetiva também aumenta, e como a blindagem dos elétrons $4f$ por eles mesmos não é efetiva, há uma maior atração dos elétrons pelo núcleo. O resultado dessa maior interação é uma diminuição do raio iônico a medida que o número atômico aumenta [51].

Este efeito da contração lantanídica também favorece a blindagem dos elétrons da subcamada $4f$ pelos orbitais $5s$ e $5p$, os quais apresentam funções de onda com extensão radial maior que os orbitais $4f$. Assim, os elétrons $4f$ não sofrem grande interação com o campo ligante ao redor do íon terra-rara e seus níveis de energia são pouco alterados, o que resulta em transições eletrônicas discretas entre os níveis $4f$ [51]. Além disso, essa blindagem pela camada fechada $5s^2 5p^6$ confere ao espectro de luminescência dos íons TRs características peculiares, como linhas finas e bandas estreitas (para o caso de uma matriz hospedeira cristalina) [50]. Na Figura 2.4 é apresentada uma esquematização da estrutura atômica de um íon TR indicando suas diferentes camadas.

Figura 2.4 – Estrutura atômica de um íon terra-rara no interior de uma matriz hospedeira.



Fonte: Martins [50].

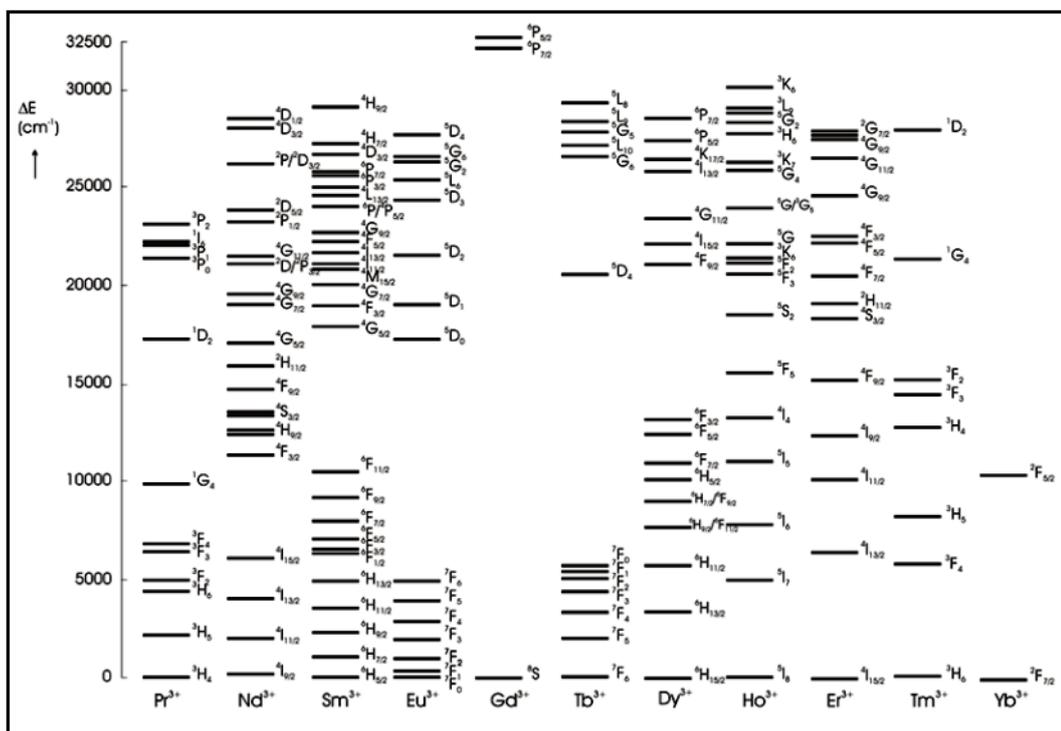
Como os níveis de energia nos íons TR são pouco afetados pelo campo ligante da matriz hospedeira, é possível construir para cada íon um diagrama de níveis geral para a descrição das bandas essenciais de absorção e emissão daquele íon. Este diagrama é chamado de “Diagrama de Dieke” [52] e é apresentado na Figura 2.5. Cada linha na figura corresponde a um nível de

energia de um determinado íon e a sua nomenclatura é dada pela notação espectroscópica:

$$2S+1L_J \quad (2.1)$$

onde $L = 0, 1, 2, 3, \dots$, é o momento angular orbital e é representado pelas letras maiúsculas S, P, D, F, \dots , S o momento angular de spin e J o momento angular total ($J = L + S$) [35].

Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos.



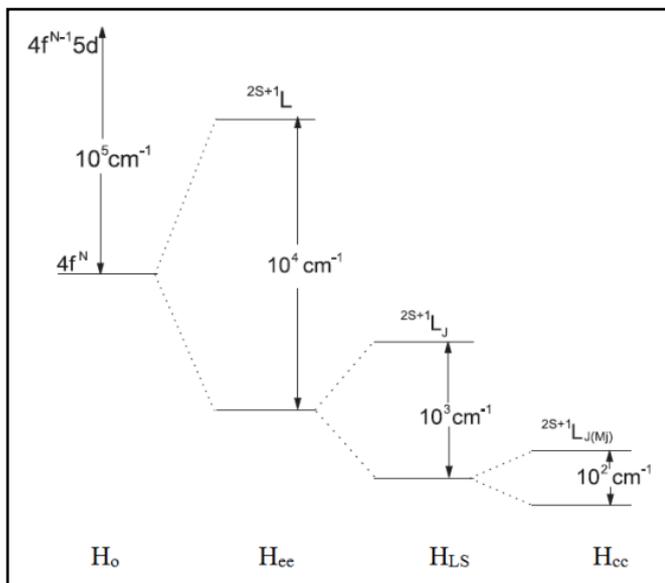
Fonte: Sandrini [35].

A primeira linha, que corresponde à energia zero, é chamada nível fundamental e nela estão os elétrons da camada $4f$. Quando é fornecida energia para um íon TR, é possível que estes elétrons no estado fundamental absorvam essa energia e sejam elevados para os níveis de maior energia (estados excitados) [50]. Estes níveis de energia são descritos a partir do Hamiltoniano (H) do íon TR, tendo em conta as diferentes perturbações percebidas pelo íon. O Hamiltoniano é composto por uma parte devido ao campo central (H_0) chamada de interação elétron-núcleo, interação de repulsão entre os elétrons da eletrosfera (H_{ee}) chamada de repulsão intereletrônica, interação spin-orbita (H_{LS}) e a interação com o campo cristalino (H_{cc}) [53].

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{cc} \quad (2.2)$$

Na Figura 2.6 são representados os desdobramentos dos níveis de energia de cada interação, assim como a representação dos estados em função do momento angular orbital (L), momento angular de spin (S), momento angular total (J) e a componente z do momento angular total (M).

Figura 2.6 – Desdobramentos dos níveis de energia dos íons terras-raras quando são submetidos a um campo cristalino.



Fonte: Costa [53].

2.2.1 O Íon Érbio

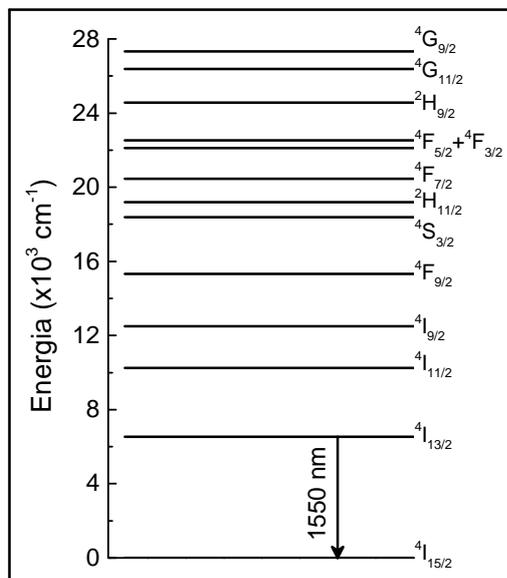
O elemento terra-rara érbio (Er) possui número atômico $Z = 68$ e sua configuração eletrônica no estado trivalente é dada por $[\text{Xe}] 4f^{11}$. Os 11 elétrons em sua camada $4f$ tem influência direta em suas propriedades Físico-Químicas bem como na caracterização do seu estado fundamental [53]. Tais propriedades permitem aplicações deste íon, por exemplo, em amplificadores ópticos [25, 54], isto desperta o interesse dos pesquisadores e faz com que o Er^{3+} seja amplamente estudado.

O íon possui bandas de absorção nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (NIR)*. Com relação as suas emissões, vale a pena destacar especialmente uma, a qual está centrada na região de 1550 nm e que possibilita a aplicação deste íon como amplificador de fibra óptica. Na Figura 2.7 é apresentado o diagrama com os níveis de energia para o Er^{3+} destacando esta emissão, que corresponde a transição do nível excitado ${}^4I_{13/2}$ para o nível fundamental ${}^4I_{15/2}$.

Uma característica do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , é que este geralmente apresenta um longo tempo de vida, da ordem de milissegundos [23, 26, 55, 56], o que permite manter uma população significativa neste estado. Elétrons em níveis de energia acima do estado ${}^4I_{13/2}$ irão decair rapidamente para o mesmo, por processos radiativos ou não, e a partir deste poderão decair para o estado fundamental com a emissão de um fóton [50].

* NIR - do inglês: *near-infrared*

Figura 2.7 – Diagrama esquemático dos níveis de energia para o íon Er^{3+} com destaque para a transição na região de 1550 nm.



Fonte: O autor.

2.2.2 Íons Terras-raras e Vidros Teluretos

Diversos trabalhos com vidros teluretos em diferentes sistemas vítreos e com diferentes íons terras-raras usados como dopantes são encontrados na literatura. Gebavi e colaboradores [20] investigaram vidros na composição $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O}$ dopados com Tm^{3+} em concentrações de 0,36 até 10% em mol, e reportaram emissões em 1,47 e 1,85 μm quando excitados em 793 nm, com eficiência quântica de 24% para a amostra com maior emissão na banda em 1,85 μm . Vermelho e colaboradores [21] estudaram vidros na composição $60\text{TeO}_2\text{-}10\text{GeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{Li}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ codopados com Yb^{3+} e Tb^{3+} , os quais apresentaram luminescência de conversão ascendente do infravermelho para o visível com bandas em 485, 550, 590, 625 e 655 nm, sendo estas associadas à processos de transferência de energia cooperativa entre os íons.

Luminescência de conversão ascendente com emissão de luz branca foi obtida com vidros na composição $70\text{TeO}_2\text{-}15\text{GeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{K}_2\text{O}$ e tridopados com Yb^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} estudados por Ledemi e colaboradores [22]. Sob excitação em 980 nm as amostras apresentaram bandas de emissão no verde (547 nm) e vermelho (660 nm) associadas ao Ho^{3+} e no azul (478 nm) associada ao Tm^{3+} . Processos de transferência de energia cooperativa entre os íons de Yb^{3+} com os íons de Tm^{3+} e Ho^{3+} são responsáveis por essas emissões.

Quando estes vidros são dopados com íons de Er^{3+} , apresentam como características uma ampla seção de choque de emissão estimulada e também banda larga de emissão na região de 1550 nm, características importantes para que tais vidros possam ser utilizados como

amplificadores ópticos [25, 54], como citado anteriormente. No visível, as principais emissões deste íon são observadas nas regiões do verde (~ 525 e 545 nm) e do vermelho (~ 655 nm), e estão associadas as transições dos níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ para o nível fundamental $^4I_{15/2}$, respectivamente [23].

A aplicação tecnológica de materiais dopados com Er^{3+} se deve ao fato dos níveis intermediários com longos tempos de vida ($^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$) uma vez que os processos de conversão ascendente podem ser alcançados com radiação no infravermelho próximo [24]. Muitos autores têm demonstrado estes processos em vidros teluretos dopados com Er^{3+} . Em geral, também são observadas as bandas de emissão nas regiões do verde e do vermelho sob excitação em 976 nm, as quais têm sido atribuídas à processos de conversão ascendente envolvendo dois fótons. Estas emissões têm atraído atenções devido suas aplicações em dispositivos modernos para iluminação e *displays* ópticos [23, 57–59]. Estudos anteriores, realizados com fibras ópticas produzidas a base de vidros teluretos e dopadas com Er^{3+} , mostraram que um pequeno ganho de sinal em 1560 nm foi obtido quando bombeada em 978 nm [4].

Shen e colaboradores [60] realizaram estudos com vidros teluretos nas composições $(90-x)TeO_2-xNa_2O-9ZnO-1Er_2O_3$ (com $x = 5, 10, 15$ e 20 mol%) e $70TeO_2-9ZnO-20X-1Er_2O_3$ (com X sendo Li_2O , Na_2O e K_2O). Os autores observaram que a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ é sensível a mudanças na composição dos vidros. Quando o Na_2O substitui o ZnO ou o TeO_2 a seção de choque de absorção diminui e os espectros de emissão se tornam mais estreitos. Foi observado também que as seções de choque de absorção e emissão aumentam com a redução da massa molar do óxido alcalino. Tal aumento é devido a um aumento líquido na susceptibilidade paramagnética do ambiente do campo ligante ao redor dos íons de Er^{3+} [60].

Vidros oxifluoroteluretos na composição $(60-x)TeO_2-20ZnO-20LiF-xEr_2O_3$ com $x = 0, 1, 1, 0, 2, 0$ e $3, 0$ mol% foram estudados por Babu e colaboradores [61]. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que tais vidros possuem valores de seção de choque de absorção, para a banda em 1532 nm, maiores do que os obtidos para vidros teluretos com sódio e gálio, por exemplo. Foi encontrado também um alto valor para o parâmetro de qualidade espectroscópico, quando comparado com outros vidros teluretos. Parâmetro este que é um importante preditor de emissão estimulada em um meio ativo de laser. Além disso os vidros também apresentaram altos valores de eficiência quântica de luminescência para emissões em 550 e 1534 nm.

2.3 TEORIA DE JUDD-OFELT

As transições entre os níveis de energia observadas quando os íons TR interagem com a radiação eletromagnética ocorrem em grande maioria através do mecanismo de dipolo elétrico. Transições por dipolo magnético também podem ocorrer, porém as contribuições destas são muito pequenas (de 10 a 100 vezes menores do que as de dipolo elétrico) [50, 62]. Algumas regras de seleção dirigem tais transições, sendo as intensidades destas transições dependentes

dos elementos de matriz dos operadores de dipolo elétrico e magnético associados [63]. As transições de dipolo elétrico para um íon livre, com simetria esférica, devem seguir as condições estabelecidas pelas regras de Laporte, as quais dizem que, transições entre estados de paridade igual (dentro de uma mesma configuração) de suas respectivas funções de onda não são permitidas por dipolo elétrico, ou seja:

$$\Delta l = 0, \pm 1 \quad (2.3)$$

Além desta, outras duas regras devem ser seguidas: $\Delta S = 0$, na qual transições eletrônicas são proibidas entre estados com multiplicidade de spins diferentes, e $\Delta J = 0, \pm 1 (J = L + S)$. Portanto, as transições $4f - 4f$ por dipolo elétrico observadas nos íons TR violariam estas regras de seleção e não deveriam ocorrer entre estados $4f$ puros. Mesmo assim algumas das transições que violam estas regras eram observadas e com altas intensidades, por exemplo, a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ no Er^{3+} que apresenta $\Delta J = 6$ [50].

O interesse no estudo das origens e intensidades das transições $f - f$ cresceu após a publicação do trabalho de Van Vleck [63], em 1937. O autor propôs que as linhas observadas nos espectros dos íons TR poderiam ser tanto de transições dentro da configuração $4f^n$, quanto de transições entre essa configuração e a de maior energia ($4f^{n-1}5d$), mas seguindo a regra de seleção de paridade ($\Delta l = 0, \pm 1$). No caso das transições $4f^n - 4f^{n-1}5d$, estas ocorreriam por um mecanismo de dipolo elétrico permitido, enquanto que no caso das transições $4f^n - 4f^n$, ocorreriam por mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Após calcular as intensidades esperadas para esses mecanismos Van Vleck concluiu que, a intensidade esperada para as transições por dipolo elétrico eram muito maiores do que as observadas experimentalmente, portanto as transições entre os níveis $f - d$ deveriam ser excluídas, no entanto, qualquer um dos outros mecanismos poderiam ocorrer [50]. As transições do tipo dipolo magnético e ainda suas múltiplas (como quadrupolo e hexadécupolo), seriam permitidas pela paridade entre estados $4f^n$ e seguiriam as seguintes regras de seleção [50]:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \Delta L = 0 \\ \Delta S &= 0 \\ |\Delta J| &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Propostas bem sucedidas pra explicar essas transições surgiram anos mais tarde, em 1962. Tais propostas tratavam os estados da configuração $4f$ dos íons TR como uma "mistura" de suas funções de onda com aquelas da configuração $4f^{n-1}5d$. Assim, a paridade dos estados resultantes não seria mais bem definida como para os estados puros, e as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico forçado. A partir dessas propostas, que foram desenvolvidas independentemente, foi desenvolvida a teoria que descreve as transições que ocorrem via dipolo elétrico forçado para os estados da configuração $4f$, a qual é conhecida hoje como teoria de Judd-Ofelt [64, 65].

Após calcularem as forças de oscilador intraconfiguracionais, Judd e Ofelt definiram que a maioria das transições $4f^n$ tem natureza de dipolo elétrico forçado e que deve haver uma

mistura entre a camada $4f^n$ e as funções de onda de paridade oposta, sendo esta uma dificuldade na estimativa destas transições. O problema é devido o operador de dipolo elétrico ser ímpar e assim só é possível obter elementos de matrizes não nulos se conectados a estados de paridade distintas. A introdução do campo cristalino da rede hospedeira deve ser feita como um termo perturbativo estático, considerando a existência de estados combinados da configuração $4f^n$ com o de paridade oposta da $4f^{n-1}5d$, desta forma o termo gera uma combinação entre as funções de onda do tipo $4f^n$ com configurações de paridades opostas, tornando as transições possíveis [50]. As demonstrações dos cálculos para a teoria de Judd-Ofelt (JO) requerem um árduo trabalho matemático e várias aproximações, as quais não serão tratadas aqui mas podem ser encontradas em diversos trabalhos na literatura [53, 66–68].

Para que o desempenho de dispositivos produzidos a partir materiais dopados com íons TR seja melhorado, é necessário conhecer as características espectroscópicas tanto da matriz hospedeira quanto do íon dopante. Assim, a partir dos espectros de absorção e emissão, juntamente com dos valores experimentais do tempo de vida do nível emissor TR, é possível, através da análise com base na teoria de JO, determinar e calcular o tempo de vida radiativo, a razão de ramificação das transições dos níveis envolvidos e a eficiência quântica de luminescência. Com estes dados é possível ainda calcular a seção de choque de emissão por diferentes métodos, por exemplo, o de McCumber [69] e o de Füchtbauer-Ladenburg [70], e com isso quantificar o ganho teórico de amplificação óptica [50].

A partir do espectro de absorção para um determinado íon inserido numa matriz hospedeira, é possível determinar os parâmetros fenomenológicos Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , conhecidos como parâmetros de Judd-Ofelt, e que a partir dos quais pode-se obter as propriedades radiativas das transições do íon TR na matriz. Estes parâmetros representam a interação do íon com campo ligante e estão relacionados com a estrutura local em torno do íon terra-rara. A partir deles pode-se calcular a probabilidade de emissão radiativa ($A_{J',J}$) entre dois estados J' e J da configuração $4f^n$, o tempo de vida radiativo do íon (τ_{rad}) do estado J' , e também a razão de ramificação ($\beta_{J',J}$) [50].

2.3.1 Transição Dipolar Magnética

Na probabilidade de transição radiativa total ($A_{J',J}$) são levadas em conta as contribuições totais tanto de dipolo elétrico quanto de dipolo magnético. Para se calcular a contribuição das transições de dipolo magnético deve-se lembrar que estas são permitidas pela paridade entre os estados $4f^n$ e que estão sujeitas as regras de seleção: $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ no limite Russel-Saunders. A intensidade das linhas de força para as transições por dipolo magnético

$(S_{JJ'}^{DM})$ no multiplete J é dada por [50, 67, 71]:

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle 4f^n \alpha SLJ || L + 2S || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.5)$$

em que m é 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 do operador $L + 2S$. Estes são determinados a partir dos autoestados para cada transição, de um estado SLJ para um estado $S'L'J'$, e são reportados na literatura [67, 71].

2.3.2 Transição Dipolar Elétrica

Como visto, as transições por dipolo elétrico na banda $4f^n$ são teoricamente proibidas, pois não satisfazem a regra de Laporte. Porém, as interações com o campo cristalino tornam-as possíveis e observáveis. Judd e Ofelt levaram em conta três aproximações para obterem as expressões das forças de transições de dipolo elétrico, são elas [50]:

- (i) A população de cada nível eletrônico é distribuída igualmente sobre todos os níveis Stark. Se as diferenças entre os níveis são grandes, os erros relativos podem ser consideráveis;
- (ii) Os estados das configurações excitadas com paridade opostas (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 das configurações;
- (iii) A diferença de energia entre as configurações $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$ é grande em comparação a diferença de energia entre os estados $|4f^n \alpha LSJ\rangle$ e $|4f^n \alpha' L' S' J'\rangle$ da configuração $4f^n$.

Esta última aproximação permite que os termos ímpares sejam eliminados quando se determina os parâmetros Ω_t [67]. Assim, são usados apenas os valores de t iguais a 2, 4 e 6 na expressão para a linha de força de transições de dipolo elétrico ($S_{JJ'}^{DE}$), a qual é dada por:

$$S_{JJ'}^{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^n \alpha SLJ || U^t || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.6)$$

em que $|\langle 4f^n \alpha SLJ || U^t || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2$ são os elementos da matriz reduzida do operador tensorial U^t de ordem t . Os valores destes elementos dependem apenas do íon TR e já foram calculados para diferentes íons por Weber [71] e Carnall e colaboradores [72, 73]. Como citado anteriormente, os parâmetros Ω_t são chamados de parâmetros fenomenológicos intensidade de Judd-Ofelt. Tais parâmetros descrevem a intensidade e simetria do campo eletrostático criado pelos ligantes ao redor do íon, assim são característicos do acoplamento entre o TR e a matriz hospedeira [50]. Em geral, sistemas dopados com íons como o Er^{3+} e o Nd^{3+} , por exemplo, são bem descritos pelas aproximações feita pela teoria de JO. Porém, em alguns casos essas

aproximações não podem ser aplicadas, fazendo com que os valores de Ω_t sejam negativos ou mal determinados. Um exemplo disso é o caso do Pr^{3+} , em que teorias modificadas são utilizadas para a determinação dos parâmetros Ω_t , nas quais podem ser considerados outros valores para t (como 1, 3 e 5) e Ω_2 apresentar valores negativos [74, 75].

Com relação ao significado dos parâmetros Ω_t há um consenso em atribuir as variações dos parâmetros às mudanças no ambiente químico ao redor do íon [50]. O parâmetro Ω_2 geralmente apresenta dependência com efeitos de curto alcance, como a covalência e as mudanças estruturais locais, sendo muito sensível ao meio hospedeiro. Ω_4 e Ω_6 são parâmetros que apresentam dependência de longo alcance relacionados com as propriedades estruturais da matriz hospedeira [66]. Combinando Ω_4 e Ω_6 um novo parâmetro é obtido, o qual é conhecido como parâmetro de qualidade espectroscópico, sendo este criticamente importante em prever a emissão estimulada para o meio ativo do laser [66], e dado por:

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6} \quad (2.7)$$

É importante destacar que a teoria de Judd-Ofelt descreve bem as transições radiativas por dipolo elétrico e magnético nos íons TR. Porém, em sua formulação não foram levados em conta efeitos dissipativos como a relaxação por multifônon e os processos de transferência de energia. Desta forma, o tempo de vida previsto pela teoria de JO é o tempo máximo para o íon TR na matriz hospedeira considerada. Assim, comparando os valores obtidos pela medida experimental com os da análise teórica, é possível determinar a eficiência quântica do material [53, 67].

2.3.3 Determinação dos Parâmetros de Judd-Ofelt

Os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_t) são determinados partindo do espectro de absorção óptica medido experimentalmente, do qual se obtém as linhas de força de transições para todos os níveis do íon, e então, utilizando o método dos mínimos quadrados os valores de Ω_t são calculados. Desta forma, relaciona-se a força de oscilador calculada com a força de oscilador experimental, a qual é dada por:

$$f_{JJ'}^{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int A_e(\lambda) d\lambda \quad (2.8)$$

em que $A_e(\lambda)$ é o coeficiente de absorção, dado em cm^{-1} , no comprimento de onda λ , N é o número de íons por cm^3 , m é a massa do elétron em repouso, e é a carga do elétron e c é a velocidade da luz no vácuo. O fator $\int A_e(\lambda) d\lambda$ é obtido pelo cálculo da área sob as bandas de absorção do íon.

A força de oscilador calculada, ou teórica, é obtida a partir das linhas de força de

transições de dipolo elétrico e magnético, sendo dada por:

$$f_{JJ'}^{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} (\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}) \quad (2.9)$$

em que h é a constante de Planck e λ é o comprimento de onda da transição. χ_{DE} e χ_{DM} são fatores de correção dos campos efetivos locais devido a refratividade do meio associados respectivamente às componentes dipolares elétrica e magnética [67, 76]:

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (2.10)$$

$$\chi_{DM} = n^3$$

em que n é o índice de refração da matriz hospedeira. O termo $(2J+1)$ na equação (2.9) é introduzido devido a consideração de que em temperatura ambiente, todos os níveis Stark do estado inicial são igualmente ocupados. Assim, a força de oscilador associada à transição entre os estados inicial J e final J' é comumente calculada como a soma das forças de oscilador entre cada nível Stark, ponderada pela probabilidade de ocupação dos componentes do estado inicial [50].

Combinando as equações para as forças de oscilador experimental (Eq. 2.8) e calculada (Eq. 2.9), pode-se deduzir a equação para a linha de força de transição dipolar elétrica medida entre os multipletos $^{2S+1}L_J$ e $^{2S'+1}L'_{J'}$, que é dada por [50, 67]:

$$S_{JJ'med}^{DE} = \frac{1}{\chi_{DE}} \left[\frac{3hc(2J+1)n^2}{8\pi^3 e^2 \lambda N} \int A_e(\lambda) d\lambda - \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} \right] \quad (2.11)$$

Tendo então os valores da linha de força de transição dipolar elétrica medida, os parâmetros de Judd-Ofelt Ω_t podem ser determinados utilizando o método dos mínimos quadrados:

$$\frac{d}{d\Omega_t} \sum_J (S_{JJ'med}^{DE} - S_{JJ'}^{DE})^2 = 0 \quad (2.12)$$

Devido ao grande número de cálculos a serem feitos, o trabalho com matrizes se torna mais eficiente e adequado para cálculos computacionais. Primeiramente, a linha de força de transição dipolar elétrica medida (Eq. 2.11) é escrita como uma matriz coluna $1 \times N$, S_j^m , e a equação (2.6) como uma matriz na forma [67]:

$$S_j^t = \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \quad (2.13)$$

em que M_{ij} são componentes de uma matriz $N \times 3$ para os elementos da matriz quadrada de U^2 , U^4 e U^6 . Ω_k são componentes de uma matriz 1×3 para os parâmetros de JO Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 . É importante notar que N representa o número de transições para serem ajustadas, que depende do número de bandas de absorção medidas. Obviamente, $N > 3$, pois são considerados apenas três parâmetros de Judd-Ofelt. Na próxima etapa a soma da diferença ao quadrado é formada:

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^N \left(S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \right)^2 \quad (2.14)$$

e minimizada tomando a derivada em relação a Ω e igualando o resultado a zero:

$$\frac{\partial(\sigma^2)}{\partial\Omega_k} = -2 \sum_{j=1}^N M_{jk} \left(S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \right) = 0 \quad (2.15)$$

O conjunto dos parâmetros de JO que minimizam a soma da diferença ao quadrado da linha de força medida e calculada é escrito como uma matriz na forma $\Omega^0 = (\mathbf{M}^\dagger \mathbf{M})^{-1} \mathbf{M}$, em que \mathbf{M}^\dagger é a matriz adjunta de \mathbf{M} [67]. Para se verificar a qualidade do ajuste, ou seja, a acurácia e precisão dos resultados, é feito também o cálculo do desvio padrão médio, o qual é dado por:

$$\delta_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_J (S_{JJ'_{med}}^{DE} - S_{JJ'}^{DE})^2}{N_0 - 3}} \quad (2.16)$$

em que N_0 é o número de transições consideradas para a realização dos cálculos.

2.3.4 Taxa de Transição Eletrônica, Razão de Ramificação e Tempo de Vida Radiativo

Como já discutido anteriormente, a teoria de Judd-Ofelt aborda as transições eletrônicas por dipolo elétrico e magnético seguindo algumas regras de seleção, porém não leva em conta outros tipos de transições, como por exemplo, transição vibracional (por fônons). Desta maneira, a probabilidade de transição eletrônica, radiativa, ocorre apenas pela transição do estado excitado para o estado de menor energia (fundamental) [53].

A probabilidade de transição radiativa por unidade de tempo, ou taxa de transição ($A_{J'J}$), entre dois multipletos $^{2S'+1}L'_J$ e $^{2S+1}L_J$, é dada pela soma das probabilidades de transição radiativa dipolar elétrica ($A_{J'J}^{DE}$) e dipolar magnética ($A_{J'J}^{DM}$):

$$A_{J'J} = A_{J'J}^{DE} + A_{J'J}^{DM} \quad (2.17)$$

Porém, estas probabilidades são expressas em termos das linhas de força de transição de dipolo elétrico ($S_{JJ'}^{DE}$) e dipolo magnético ($S_{JJ'}^{DM}$), onde geralmente a contribuição por dipolo elétrico é muito maior que por dipolo magnético ($S_{JJ'}^{DE} \gg S_{JJ'}^{DM}$). A probabilidade de transição radiativa total $A_{J'J}$ é dada então por [50, 67, 76]:

$$A_{J'J} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h \langle \lambda_{em} \rangle^3 (2J' + 1)} (\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}) \quad (2.18)$$

em que J' é o momento angular total do nível emissor e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da transição.

O tempo de vida radiativo (τ_{rad}) está relacionado ao tempo de permanência de um elétron em um determinado estado excitado, até que este decaia para um estado de menor energia com a emissão de um fóton. Este tempo radiativo de um nível emissor J' pode ser calculado a partir de $A_{J'J}$ através da seguinte equação [50, 53, 67]:

$$\tau_{rad}(J') = \frac{1}{\sum_J A_{J'J}} \quad (2.19)$$

O termo no denominador representa a soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor considerado. Outra grandeza obtida a partir do tempo de vida radiativo é a eficiência quântica de luminescência, definida como:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (2.20)$$

Como τ_{rad} leva em conta apenas processos radiativos, este tende a ser o tempo máximo de permanência do elétron no estado excitado. Já no tempo de vida experimental (τ_{exp}) estão envolvidos tanto processos radiativos quanto não radiativos, portanto τ_{exp} deve ser um tempo menor que τ_{rad} .

Além dessas grandezas, é possível calcular também a razão de ramificação ($\beta_{J',J}$), que reflete a probabilidade de um nível emissor decair para um nível de energia mais baixa. É expressa em porcentagem e a soma das razões de ramificação para um nível deve ser igual a unidade. Para um decaimento entre os níveis J' e J , têm-se [50, 53, 67]:

$$\beta_{J',J} = \frac{A_{J',J}}{\sum_J A_{J',J}} = A_{J',J} \tau_{rad} \quad (2.21)$$

2.4 MECANISMOS DE DECAIMENTO NÃO RADIATIVOS

Quando um íon se encontra num estado excitado tende a retomar ao estado fundamental. Este pode decair para um nível de menor energia de forma radiativa, emitindo um fóton com energia igual a de separação entre os níveis. Porém, existem outros processos de decaimento onde não necessariamente ocorre a emissão de fótons, ou seja, são processos de natureza não radiativa [66].

Estes processos representam perdas de energia, ou perdas na eficiência quântica de luminescência do íon. Os possíveis processos não radiativos que podem ocorrer são a relaxação por multifônons, a transferência de energia entre íons TR e a perda de energia devido a impurezas contidas na matriz hospedeira.

2.4.1 Relaxação por Multifônons

Este processo trata-se de uma relaxação por fônons refletindo um acoplamento elétron-fônon. A energia liberada no processo é convertida em calor e dispersa na matriz hospedeira como energia de vibração da rede com a criação de um ou mais fônons. A relaxação por multifônons é um mecanismo de perda intrínseco do material utilizado como hospedeiro, sendo resultado da

interação do íon isolado com os fônons da rede, portando é um processo que não depende da concentração de íons terras-raras [50].

Quanto maior for a energia de fônons da matriz hospedeira, mais provável que ocorra este tipo de relaxamento, ou seja, maior a probabilidade deste tipo de de-excitação (W_{mf}). Para a maioria dos dispositivos ópticos é desejável que esta probabilidade seja reduzida, uma vez que este processo compete com o processo radiativo [50].

O número de fônons emitidos durante o relaxamento é dado por $q = \Delta E/\hbar\omega$, onde $\Delta E = E_2 - E_1$ é a diferença de energia entre os dois níveis considerados e $\hbar\omega$ é a energia de fônons da matriz hospedeira. Apesar de a teoria para processos multifônons ser muito complexa, alguns estudos mostram que a probabilidade W_{mf} pode ser descrita como uma primeira aproximação pela “lei do gap de energia”, através da relação [50, 76]:

$$W_{mf} = C [n(T) + 1]^q e^{-\alpha\Delta E} \quad (2.22)$$

em que C e α são parâmetros que dependem apenas da matriz hospedeira, ΔE é a diferença entre os níveis envolvidos, q é o número de fônons, $\hbar\omega$ é a energia dos fônons envolvidos, $n(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modo de fônons efetivo, o qual é dependente da temperatura. Os valores dos parâmetros C , α e q podem ser determinados empiricamente comparando os valores dos tempos de vida radiativo e experimental para diferentes íons TR em uma mesma matriz, porém devem ser considerados níveis de energia suficientemente próximos para serem suscetíveis somente a este tipo de relaxamento [50].

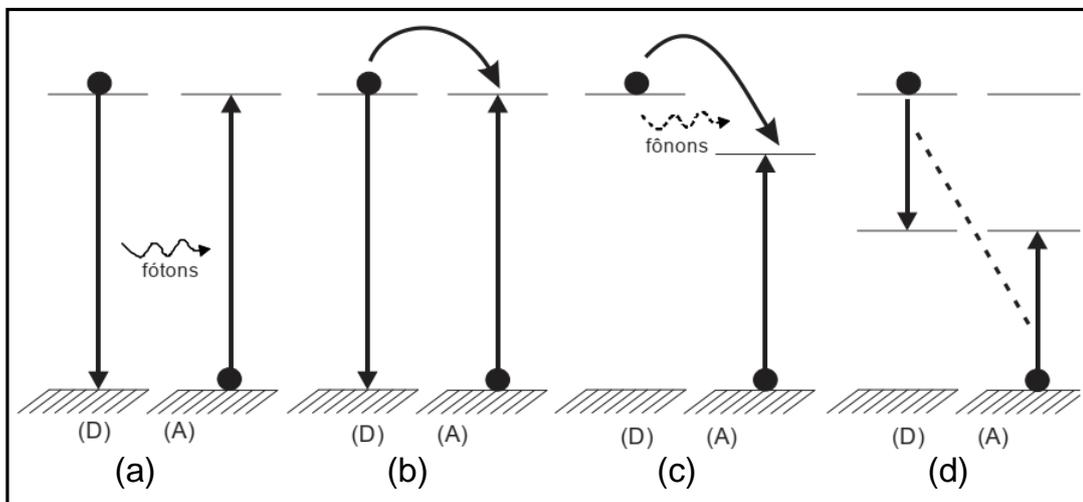
2.4.2 Transferência de Energia

Os processos de transferência de energia podem envolver transições radiativas ou não radiativas e ocorrem tanto para íons de mesmo tipo quanto para íons diferentes. Em geral, um íon que está num estado excitado, chamado “doador” (D), quando sofre decaimento, transfere sua energia para outro íon, chamado de “aceitador” (A), que está num estado de menor energia. As interações dependem da distância entre os íons, a qual diminui à medida que a concentração dos mesmos aumenta. Estes mecanismos afetam de forma indesejada a luminescência proveniente, podendo causar um efeito conhecido como “*quenching*” de emissão [35, 50, 77].

A transferência de energia direta entre doadores e aceitadores ocorre a partir de quatro mecanismos principais: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada [35, 78, 79]. A Figura 2.8 apresenta um diagrama energético representando estes mecanismos.

- a) **Transferência radiativa ressonante:** ocorre quando um íon D emite um fóton e este é absorvido pelo íon A. A energia que o íon doador fornece é totalmente absorvida pelo íon aceitador, assim essa transferência é dada como ressonante.

Figura 2.8 – Representação esquemática dos processos de transferência de energia entre doador (D) e aceitador (A): (a) transferência radiativa ressonante; (b) transferência não radiativa ressonante; (c) transferência não radiativa assistida por fônons; (d) relaxação cruzada.



Fonte: Bianchi [78].

- b) **Transferência não radiativa ressonante:** ocorre devido a interação eletromagnética multipolar entre os níveis do íon D e do íon A, não havendo a emissão de fótons. A energia fornecida pelo íon doador é ressonante com a diferença entre os níveis íon aceitador.
- c) **Transferência não radiativa assistida por fônons:** ocorre quando a transição não radiativa não apresenta condições de ressonância e fônons locais fornecem ou absorvem energia, permitindo a transferência. Também ocorre através da interação eletromagnética, porém entre íons diferentes. Quando o íon D fornece energia superior a necessária para excitar o íon A ocorre a liberação de fônons, e para o caso contrário, quando a energia é menor que a necessária, fônons da rede são absorvidos. Assim, o equilíbrio entre as energias emitida e absorvida é mantido.
- d) **Transferência por relaxação cruzada:** ocorre quando parte da energia do íon D é transferida para o íon A e ambos ficam em estados excitados intermediários após a transferência. Este mecanismo também se dá por meio da interação eletromagnética, e ocorre somente entre íons de mesmo tipo.

2.4.3 Conversão Ascendente de Energia

O processo de conversão ascendente de energia (*upconversion*), denominado emissão anti-Stokes, refere-se aos processos de transferência de energia em que são produzidas populações de íons em estados excitados com energias maiores que a energia do fóton de excitação, ou seja,

a emissão deste estado excitado apresenta comprimento de onda menor do que o do fóton de excitação. Assim, pode ocorrer a conversão de luz no infravermelho para o visível ou do visível para o ultravioleta [79].

Para que o processo de conversão ascendente ocorra é necessário que dois ou mais fótons sejam absorvidos, podendo estes serem absorvidos ao mesmo tempo pelo mesmo íon. Uma das condições para que o processo seja eficiente é que deve existir um estado metaestável em que a energia seja intermediária entre o estado fundamental e o nível emissor do íon absorvedor [50]. Os dois processos principais geradores de conversão ascendente de energia são a absorção de estado excitado (AEE)* e a conversão ascendente por transferência de energia (CATE)*.

No caso de AEE, um único íon é excitado absorvendo dois ou mais fótons em sequência durante a aplicação do pulso laser. O primeiro fóton faz com que o íon seja elevado a um estado intermediário que possui um tempo de vida relativamente longo, enquanto que o segundo fóton promove a excitação para um nível emissor com maior energia.

No processo de CATE, inicialmente dois íons excitados num estado metaestável e próximos entre si, interagem não radiativamente de modo que um deles transfere sua energia ao outro íon vizinho. O íon doador decai para o estado fundamental, enquanto que o íon aceitador é elevado a um nível emissor de maior energia. Neste nível, o íon aceitador também pode decair para o estado fundamental de forma radiativa, emitindo um fóton com o energia maior que a do estado excitado inicial.

Experimentalmente pode-se diferenciar os processos de AEE e CATE pela dependência temporal característica de cada um. No processo de AEE o tempo de excitação é instantâneo e coincide com o tempo de bombeamento (da ordem de nanossegundos para um laser pulsado). Enquanto que no processo de CATE o tempo de excitação ocorre em escalas de tempo maiores (da ordem de microssegundos), pois envolve transferência de energia entre os íons excitados [79].

2.4.4 Perdas Devido a Impurezas

Perdas na eficiência quântica de luminescência podem ocorrer também devido a interação dos íons TR com impurezas presentes na matriz hospedeira, as quais geralmente surgem durante o processo de produção. Dentre essas impurezas, podem ser citadas os radicais de OH^- , metais de transição (MT) e traços indesejáveis de outros terras-raras [50].

O efeito de impurezas do tipo OH^- também está relacionado com a concentração de íons TR. Estudos mostram que a taxa de supressão de luminescência devido a estes radicais torna-se mais intensa com o aumento da concentração dos íons. Com o aumento na concentração, a migração de energia entre os íons ocorre mais rapidamente. Isto aumenta a transferência de energia pra grupos OH^- , fazendo com que o efeito se intensifique para maiores concentra-

* Ou *excited-state absorption* - ESA.

* Ou *energy-transfer upconversion* - ETU.

ções de dopante. Ou seja, a migração de energia não provoca necessariamente a supressão de luminescência, mas acelera o processo de transferência de energia entre os íons [50].

Os metais de transição podem causar a supressão de luminescência devido à sobreposição de suas bandas de absorção com as bandas de emissão de alguns íons terras-raras. Assim a probabilidade de transferência de energia entre os íons TR e os MT é aumentada, e consequentemente, a luminescência do sistema diminui [50]. Tanto a contaminação por metais de transição quanto por outros íons terra-rara são provenientes do processo de fabricação das matérias primas utilizadas na preparação dos vidros. Os íons TR representam os elementos mais difíceis de serem separados durante a fabricação, já os MT representam os mais comuns encontrados em vidros, em particular podem ser citados o ferro (Fe), o cromo (Cr), o níquel (Ni) e o cobre (Cu) [50].

2.5 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA

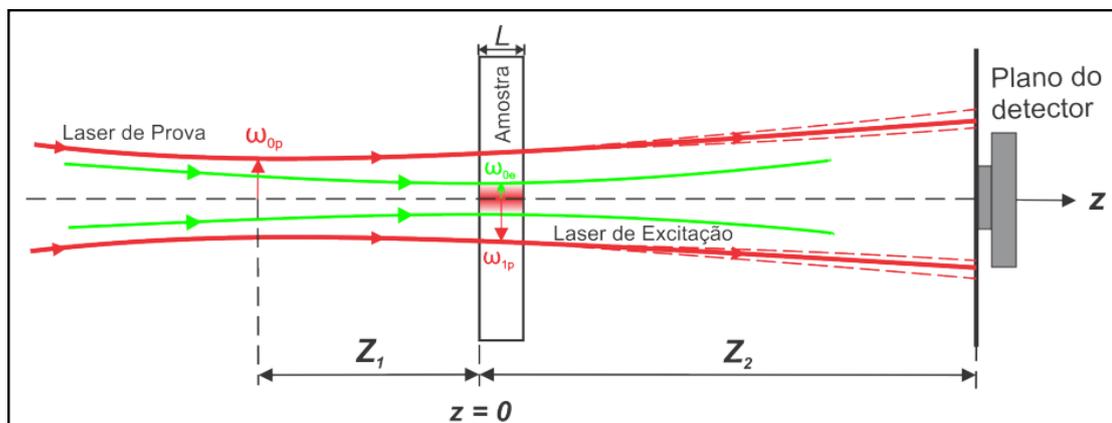
O desenvolvimento do primeiro laser por Maiman [80] em 1960, possibilitou um grande avanço à ciência e às diversas áreas que passaram a utilizar este instrumento em suas atividades. Para a ciência, o uso do laser permitiu o desenvolvimento de novos métodos de investigação para o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, como por exemplo, os métodos baseados nos fenômenos fototérmicos [81, 82].

Em 1964, pesquisadores dos laboratórios da Bell Telephone [83], incluindo os brasileiros o Prof. Dr. Rogério C. C. Leite e o Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto, observaram pela primeira vez o efeito de lente térmica (LT). Os pesquisadores perceberam que ao inserir amostras na cavidade do laser ocorria uma variação na intensidade do centro do feixe, em uma escala temporal da ordem de milissegundos. O diâmetro do feixe também variava antes e depois da amostra e a partir disso concluíram que quando aquecida, a amostra formava uma lente que convergia/divergia o feixe laser. Assim, com um modelo teórico adequado esse fenômeno pode ser usado para determinar diversas propriedades da amostra [84].

Nas últimas décadas diferentes configurações experimentais e modelos teóricos foram desenvolvidos para descrever a espectroscopia de lente térmica [84, 85], entre eles o proposto por Shen e colaboradores [86]. Tal modelo consiste em utilizar dois feixes laser numa configuração chamada de modo descasado. O primeiro, laser de prova, deve apresentar baixa potência e maior diâmetro na amostra, e o segundo, laser de excitação, mais intenso e focado na amostra, para provocar a variação de temperatura e consequentemente, o efeito de lente térmica. A Figura 2.9 apresenta uma representação dos feixes lasers nesta configuração [87] (os parâmetros indicados na figura serão abordados no próximo capítulo).

Nesta técnica, a intensidade do centro do feixe de prova que atravessa a amostra é monitorada usando um fotodiodo. Ao incidir o feixe de excitação, é medida a variação da intensidade do feixe de prova em função do tempo. Os dados obtidos são comparados com o modelo teórico e fornecem informações quantitativas sobre algumas propriedades da amostra,

Figura 2.9 – Representação da posição geométrica dos feixes lasers em um experimento de LT no modo descasado.



Fonte: Lukasiwicz [87].

como por exemplo, a difusividade térmica. A técnica de LT permite a caracterização de diversos tipos de materiais, como: vidros [88, 89], cristais [90], biodiesel [91], fotossensibilizadores [92], entre outros. Além disso, é uma técnica remota e não destrutiva, o que a torna uma poderosa ferramenta para diversos estudos.

2.6 ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO

Ao se trabalhar com materiais opacos ou altamente absorvedores, pouca ou nenhuma luz é transmitida, assim, técnicas como a de lente térmica não podem ser utilizadas para a caracterização destes materiais. Porém, muitos materiais deste grupo apresentam certa reflectância, e este fenômeno da reflexão superficial da luz pode ser utilizado para a construção de outras técnicas espectroscópicas [84].

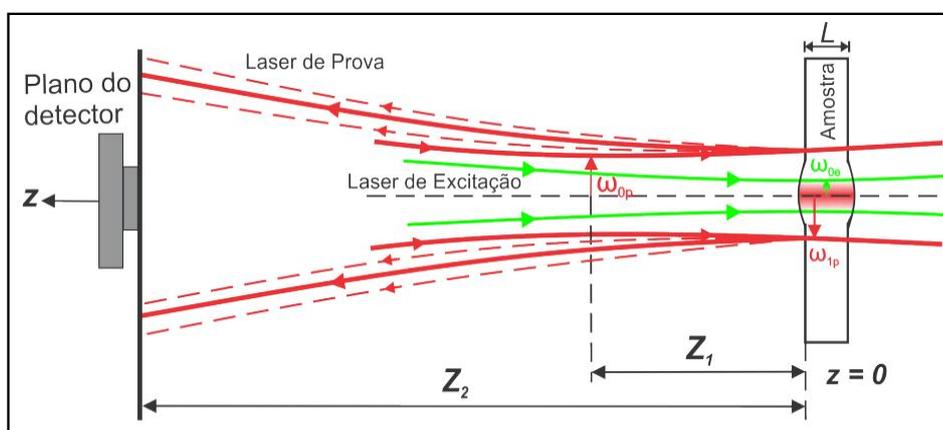
Pode-se dizer que as técnicas que combinam a reflexão da luz à processos fototérmicos, se baseiam no efeito conhecido como espelho térmico (ET). Tal efeito é resultado do aquecimento superficial devido a absorção de energia de um feixe laser que incide na amostra. O aumento de temperatura provoca uma deformação na superfície da amostra que depende do tempo. Um feixe de prova refletido na superfície da amostra é afetado por essa deformação como um espelho que pode ter características convexa ou côncava, dependendo do coeficiente de expansão térmica linear da amostra. A amplitude da deformação irá depender diretamente dos coeficientes de absorção óptica e expansão térmica linear da amostra, enquanto que a evolução da deformação irá depender das propriedades de condução de calor do material. Desta forma, a partir da medida dessa deformação, podem ser caracterizadas as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da amostra [93].

O efeito de espelho térmico pode ser usado em diferentes montagens experimentais, tanto

com excitação modulada quanto contínua. Na montagem denominada deflexão fototérmica [94], são usados dois feixes focados na superfície da amostra, um para gerar o efeito e outro para provar. Nesta montagem, o feixe de excitação modulado cria uma deformação periódica que deflete o feixe de prova. Também são utilizados dois feixes na montagem de interferometria fototérmica [95], o de excitação e o de prova, porém estes têm diâmetros diferentes na superfície da amostra. A detecção é realizada através da interferência causada no feixe de prova entre a parte refletida onde não ocorreu deformação e a região deformada [93].

Astrath e colaboradores [96] apresentaram a técnica de espelho térmico com excitação contínua, resolvida no tempo e no modo descasado. Nessa configuração, o feixe de prova na amostra apresenta uma área maior que a do feixe de excitação. Analogamente ao caso da LT, a intensidade do centro do feixe de prova é monitorada por um fotodiodo em função do tempo que o feixe de excitação incide na amostra. A intensidade pode aumentar ou diminuir dependendo da deformação superficial, que pode ser côncava ou convexa [84]. O modelo teórico descreve o efeito para amostras com baixo coeficiente de absorção e materiais opacos, também para lasers de excitação com perfil de intensidade Gaussiano e *top-hat* [96–99]. Uma representação dos feixes lasers para a técnica de espelho térmico no modo descasado é apresentada na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Representação da posição geométrica dos feixes lasers em um experimento de ET no modo descasado.



Fonte: Lukasiwicz [87].

Assim como a técnica de lente térmica, a técnica de espelho térmico pode ser uma ferramenta poderosa, pois é muito sensível, permitindo medir deformações em escala nanométricas [98], além de ser também não destrutiva e remota. Outra vantagem é do ponto de vista experimental, uma vez que ambas as técnicas podem ser montadas com os mesmos equipamentos [84].

2.7 MODELOS TEÓRICOS

O desenvolvimento dos modelos teórico usados nas técnicas de lente térmica e espelho térmico requerem um grande trabalho matemático com inúmeras transformadas e aproximações. Como o intuito deste trabalho é apenas a utilização destas técnicas, serão apresentados os principais conceitos utilizados para o desenvolvimento dos modelos. A descrição mais detalhada do procedimento matemático pode ser encontrada nos trabalhos de Belançon [84], Zanuto [93], Sato [100] e alguns dos outros trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Tanto na técnica de LT quanto na de ET, é monitorada a intensidade do centro de um feixe de prova com perfil Gaussiano. Assim é preciso conhecer as equações que descrevem a propagação deste feixe. De forma resumida, a amplitude do campo elétrico do centro do feixe de prova no detector, pode ser escrita como [84]:

$$U(Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty e^{(iV-1)g - i\Phi(g,t)} dg \quad (2.23)$$

em que $\Phi(g, t)$ representa uma fase, $g = (r/\omega_{1p})^2$, sendo ω_{1p} o raio do feixe de prova na amostra, C_1 e V são dados por:

$$C_1 = B[i\pi\omega_{1p}^2/(\lambda_p Z_2)]e^{-2i\pi Z_2/\lambda_p} \quad (2.24)$$

e

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (2.25)$$

em que λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, Z_1 é a distância do foco do feixe de prova até a amostra, Z_c é a distância confocal do feixe de prova, definido como $Z_c = \pi\omega_0^2/\lambda$, e Z_2 é a distância da amostra até o detector.

Nas técnicas de LT e ET a perturbação sofrida pelo feixe de prova é interpretada como um acréscimo na fase, sendo dado pelo termo $\Phi(g, t)$ na equação (2.23). Porém, a maneira como esta variação de fase é obtida é diferente de uma técnica para outra. Na técnica de lente térmica é relacionada com a mudança no índice de refração e no caminho óptico da amostra devido ao aquecimento. Enquanto que na técnica de espelho térmico é devido a deformação superficial causada pelo aquecimento [84].

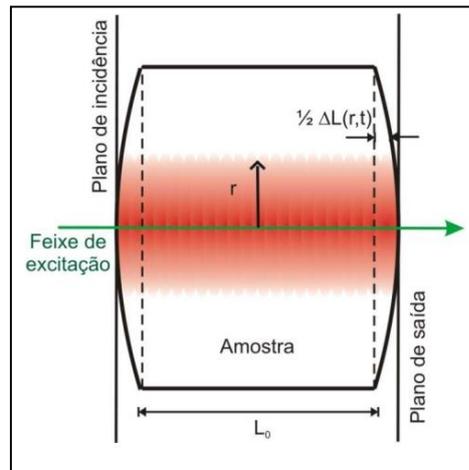
A partir da expressão para a fase pode-se calcular a amplitude usando a equação (2.23), que por sua vez é utilizada para calcular a intensidade do feixe de prova, a qual é dada por:

$$I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2 \quad (2.26)$$

2.7.1 Mudança de Fase e Sinal de Lente Térmica

Como citado anteriormente, a mudança de fase sofrida pelo feixe de prova na técnica de LT é devido a mudança no índice de refração e no caminho óptico da amostra causados pelo aquecimento. Na Figura 2.11 é apresentada uma representação do que ocorre no caminho do feixe de prova na amostra durante o efeito de LT.

Figura 2.11 – Representação da mudança de caminho óptico devido ao efeito de LT em uma amostra sólida. L_0 é a espessura inicial e $\Delta L(r, t)$ a variação de caminho óptico.



Fonte: Sato [100].

A fase induzida pela LT é expressa por:

$$\Phi_{LT}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L \Delta s(r, z, t) dz \quad (2.27)$$

em que L é a espessura da amostra em $t = 0$ e $\Delta s(r, z, t)$ é a variação do caminho óptico da amostra devido ao aquecimento gerado pelo feixe de excitação. Este termo pode ser reescrito como $\Delta s(r, z, t) = s(r, z, t) - s(r, z, 0)$, e assim expandir $s(r, z, t)$ em função da temperatura. Com isso se obtém a expressão $s(r, z, t) = s(r, z, 0) + \frac{ds}{dT} \Delta T(r, z, t)$. A qual pode ser substituída na equação (2.27), ficando com:

$$\Phi_{LT}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{ds}{dT} \int_0^L \Delta T(r, z, t) dz \quad (2.28)$$

em que $\frac{ds}{dT}$ é o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura e $\Delta T(r, z, t)$ é a variação de temperatura na amostra. Para o regime de temperatura em que as medidas foram realizadas assume-se que $\frac{ds}{dT}$ é constante [84].

Para este trabalho foi utilizado o modelo para LT que leva em conta a absorção da amostra seguindo a lei de Beer-Lambert ($A_e = e^{-A_e z}$), tal modelo é chamado “BLM”* e descrito

* BLM - do inglês: *Beer's Law Model*.

nos trabalhos de Belançon [84] e Sato [100]. O uso deste modelo se justifica pelo fato de que é o modelo completo para qualquer valor de coeficiente de absorção óptica. Assim, pode ser empregado para as medidas realizadas com comprimento de onda de excitação em 488 nm, para o qual as amostras apresentam valores de A_e mais elevados (Apêndice A), ficando fora do intervalo aplicado para o modelo de baixa absorção [84]. Neste caso, o perfil de temperatura encontrado pelos autores e utilizado no modelo BLM, é dado pela expressão [84, 100]:

$$T(r, z, t) = T_0 \int_0^t e^{\frac{A_e}{4} \left(-4z + \frac{A_e \tau \omega_{0e}^2}{t_c} \right)} \left[\frac{e^{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+2\tau/t_c}}}{1 + 2\tau/t_c} \right] \times \left(\operatorname{Erfc} \left[\frac{A_e \tau \omega_{0e}^2 - 2zt_c}{2\omega_{0e} \sqrt{\tau t_c}} \right] + e^{2zA_e} \operatorname{Erfc} \left[\frac{A_e \tau \omega_{0e}^2 + 2zt_c}{2\omega_{0e} \sqrt{\tau t_c}} \right] \right) d\tau \quad (2.29)$$

em que Erfc é a função erro complementar e $T_0 = \frac{A_e P_e \phi}{\pi c \rho \omega_{0e}^2}$, sendo $P_e = P_0(1 - R)$ a potência absorvida pela amostra, P_0 a potência incidente, R a reflectância da amostra, c o calor específico, ρ a densidade e $\phi = 1 - \frac{\eta \lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle}$ a fração de energia absorvida que é convertida em calor, η é a eficiência quântica de luminescência. Quando não há reemissão pela amostra, ou seja, toda a energia absorvida é convertida em calor, tem-se $\phi = 1$ [84]. O parâmetro $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$ é a constante de tempo térmica característica do material, $D = k/(\rho c)$ é a difusividade térmica da amostra, sendo k a condutividade térmica.

Utilizando o perfil de temperatura dado pela equação (2.29), é determinada a fase adicional induzida pela LT, a qual é dada pela expressão:

$$\Phi_{LT}(r, t) = \frac{\theta_{LT}}{L} \int_0^t \frac{1}{2A_e(t_c + 2\tau)} \left[e^{-zA_e - \frac{2g\tau t_c}{t_c + 2\tau}} \left(-1 + e^{\frac{2g\tau t_c}{t_c + 2\tau}} \right) \times \left(2e^{zA_e} \operatorname{Erf} \left[\frac{L\sqrt{t_c}}{\omega_{0e}\sqrt{\tau}} \right] - e^{\frac{A_e^2 \tau \omega_{0e}^2}{4t_c}} \operatorname{Erfc} \left[\frac{A_e \tau \omega_{0e}^2 - 2zt_c}{2\omega_{0e}\sqrt{\tau t_c}} \right] + e^{\frac{A_e}{4} \left(8z + \frac{A_e \tau \omega_{0e}^2}{t_c} \right)} \operatorname{Erfc} \left[\frac{A_e \tau \omega_{0e}^2 + 2zt_c}{2\omega_{0e}\sqrt{\tau t_c}} \right] \right) \right] d\tau \quad (2.30)$$

em que $m = (\omega_{1p}/\omega_{0e})^2$. O parâmetro θ_{LT} correlaciona as propriedades térmicas e ópticas da amostra e é dado pela expressão:

$$\theta_{LT} = -\frac{A_e P_e L}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} \phi \quad (2.31)$$

No experimento de lente térmica a intensidade do centro do feixe de prova é monitorada em função do tempo, assim os dados obtidos são correspondentes à equação (2.26). Assim, a expressão final para a intensidade, utilizada para ajustar os dados experimentais, fica:

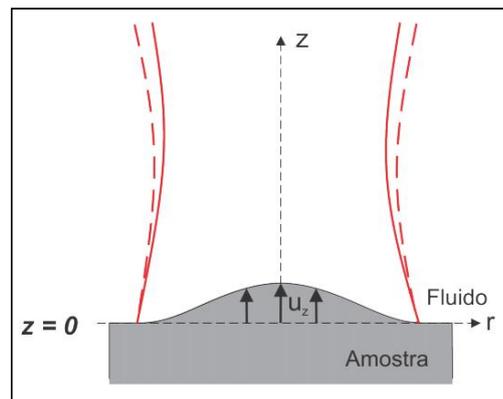
$$I_{LT}(t) = I(0) \left| \int_0^\infty e^{-(1+iV)g} \exp \left[\frac{\theta_{LT}}{L} \int_0^t \frac{1}{2A_e(t_c + 2\tau)} \left[e^{-zA_e - \frac{2g\tau t_c}{t_c + 2\tau}} \left(-1 + e^{\frac{2g\tau t_c}{t_c + 2\tau}} \right) \times \left(2e^{zA_e} \operatorname{Erf} \left[\frac{L\sqrt{t_c}}{\omega_{0e}\sqrt{\tau}} \right] - e^{\frac{A_e^2 \tau \omega_{0e}^2}{4t_c}} \operatorname{Erfc} \left[\frac{A_e \tau \omega_{0e}^2 - 2zt_c}{2\omega_{0e}\sqrt{\tau t_c}} \right] + e^{\frac{A_e}{4} \left(8z + \frac{A_e \tau \omega_{0e}^2}{t_c} \right)} \operatorname{Erfc} \left[\frac{A_e \tau \omega_{0e}^2 + 2zt_c}{2\omega_{0e}\sqrt{\tau t_c}} \right] \right) \right] d\tau \right] dg \right|^2 \quad (2.32)$$

em que $I(0)$ é a intensidade em $t = 0$. Para o cálculo das integrais na expressão de $I_{LT}(t)$ é necessário utilizar algoritmos numéricos. Esses cálculos são realizados através do uso de comandos padrões no *software* Wolfram Mathematica 7.0 [101] e como resultado dos ajustes, são obtidos os valores dos parâmetros θ_{LT} e t_c .

2.7.2 Mudança de Fase e Sinal de Espelho Térmico

Na técnica de ET, a superfície deformada atua como um elemento óptico causando a mudança de fase na frente de onda do feixe de prova. Uma representação do que ocorre com o caminho do feixe durante o efeito de espelho térmico é apresentada na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Representação da deformação superficial na amostra gerando mudança de fase no feixe de prova.



Fonte: Lukasiwicz [87].

A mudança na fase para o ET pode ser obtida através da expressão [84]:

$$\Phi_{ET}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2u_z(r, 0, t) \quad (2.33)$$

em que $u_z(r, 0, t)$ é a componente z do vetor posição da superfície da amostra no instante t , o fator 2 aparece devido a reflexão na superfície (o feixe “deixa de percorrer” $u_z(r, 0, t)$ para incidir na amostra e também quando refletido). Portanto a mudança de fase no feixe de prova para a técnica de espelho térmico depende diretamente da deformação da superfície, a qual depende da temperatura.

Para os ajustes das medidas de ET realizadas neste trabalho foi utilizado o modelo com aproximação para amostra finita e de baixo coeficiente de absorção óptica ($A_e \rightarrow 0$). O uso deste modelo se justifica devido as amostras usadas para as medidas apresentarem espessuras de aproximadamente 0,8 mm, ficando no intervalo onde o modelo apresenta melhores resultados comparado ao modelo para aproximação de amostra semi-infinita [93]. Quanto ao coeficiente de absorção óptica, para o comprimento de onda de 514 nm (o qual foi utilizado para o feixe

de excitação) as amostras apresentam valores abaixo de 160 m^{-1} (Apêndice A), ficando no intervalo aplicado ao modelo de baixa absorção [84]. O desenvolvimento matemático do modelo, chamado de "LAM"* , é apresentado no trabalho de Zanuto [93].

Para o caso da aproximação de baixo coeficiente de absorção óptica não há atenuação do feixe do laser de excitação ao longo da espessura da amostra. Desta forma, o perfil de temperatura na amostra é independente da espessura, sendo válido para a aproximação finita e dado por:

$$T(r, z, t) = Q_0 \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2\tau}{t_c}} e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2(1 + \frac{2\tau}{t_c})}} d\tau \quad (2.34)$$

com

$$Q_0 = \frac{2A_e P_e \phi}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \quad (2.35)$$

Para se determinar a mudança de fase do feixe de prova é necessário conhecer $u_z(r, 0, t)$. Assim, o deslocamento superficial levando em conta a espessura de uma amostra com baixo coeficiente de absorção óptica é expresso por [93]:

$$u_z(r, z = 0, t) = -2(1 + \nu)\alpha_T Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \times \int_0^\infty \left(\frac{\cosh(\alpha L) - 1}{L\alpha + \sinh(L\alpha L)} \right) \int_0^t e^{-D\alpha^2 - \frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} d\tau J_0(\alpha r) d\alpha \quad (2.36)$$

em que ν é a razão de Poisson, α_T é o coeficiente de expansão térmica linear e $J_0(\alpha r)$ é a função de Bessel de primeira espécie. Com isso, a diferença de fase induzida no feixe de prova devido o efeito de espelho térmico fica [93]:

$$\Phi_{ET}(r, t) = \theta_{ET} \int_0^\infty \frac{4}{\alpha^2} \left(\frac{\cosh(\alpha L) - 1}{L\alpha + \sinh(\alpha L)} \right) \times \left(e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2}{8}} - e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2 (2\tau + t_c)}{8t_c}} \right) (J_0(\omega_{0e} \alpha \sqrt{gm}) - 1) d\alpha \quad (2.37)$$

com os parâmetros $t_c = \omega_{0e}/(4D)$, $m = (\omega_{1p}/\omega_{0e})^2$ e $g = (r/\omega_{1p})^2$ definidos como anteriormente. Assim como na técnica de lente térmica, o parâmetro θ_{ET} correlaciona as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da amostra, e é dado por:

$$\theta_{ET} = -\frac{A_e P_e \alpha_T (1 + \nu) \phi}{\lambda_p k} \quad (2.38)$$

Para a técnica de ET, a equação (2.26) também corresponde a intensidade do centro do feixe de prova no detector. Desta forma, os dados obtidos experimentalmente são ajustados com

* LAM - do inglês: *Low Absorption Model*.

a expressão final para a intensidade [93]:

$$I_{ET}(t) = I(0) \left| \int_0^\infty e^{-(1+iV)g} \exp \left[-i\theta_{ET} \int_0^\infty \frac{4}{\alpha^2} \left(\frac{\cosh(\alpha L) - 1}{L\alpha + \sinh(\alpha L)} \right) \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(e^{-\frac{\omega_0^2 \alpha^2}{8}} - e^{-\frac{\omega_0^2 \alpha^2 (2\tau + t_c)}{8t_c}} \right) (J_0(\omega_0 \alpha \sqrt{gm}) - 1) d\alpha \right] dg \right|^2 \quad (2.39)$$

em que $I(0)$ é a intensidade em $t = 0$. Os ajustes também são realizados utilizando comandos no *software* Wolfram Mathematica 7.0 [101] para resolver numericamente as integrais. Como resultado dos ajustes, são obtidos os valores dos parâmetros θ_{ET} e t_c .

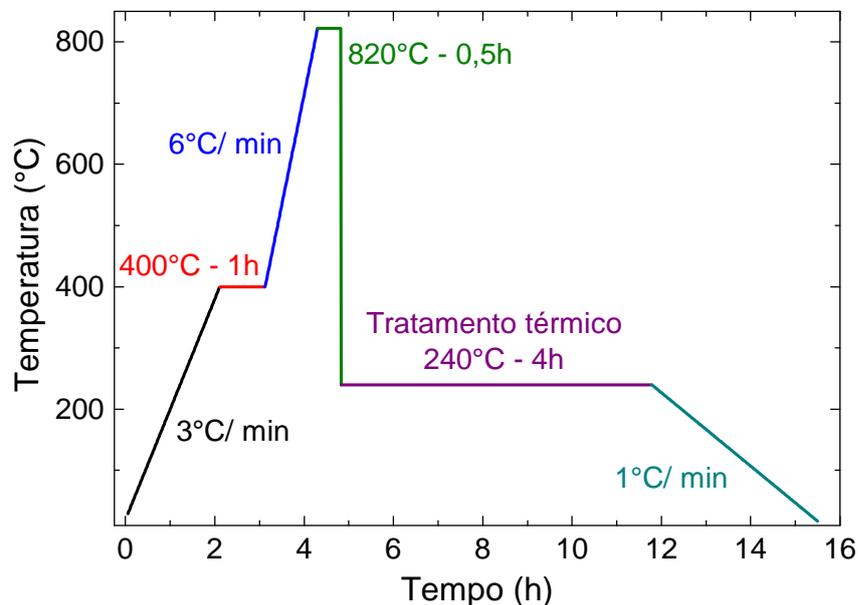
3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas nas dependências do Grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais (GPEViM) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Como reagentes precursores foram utilizados: TeO_2 (Sigma-Aldrich 2N), Li_2CO_3 (LAFAN 3N), ZnO (Alfa Aesar 4N), Er_2O_3 (Alfa Aesar 4N). A matriz hospedeira na composição $65\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O-}20\text{ZnO}$, em porcentagem molar, foi dopada com Er_2O_3 nas concentrações de 0,2; 0,35; 0,5; 1,0 e 2,0% em mol. Para simplificar, estas amostras serão referidas no texto como TLZ:Er^{3+} .

As massas dos reagentes foram medidas em balança analítica com precisão de 0,1 mg e então misturadas e homogeneizadas em almofariz de ágata por aproximadamente 30 minutos. A mistura obtida foi colocada em cadinho de platina e levada à um forno resistivo (EDG Equipamentos, modelo EDG3P-S 1800) para o processo de fusão. A Figura 3.1 mostra a rampa de aquecimento utilizada no processo.

Figura 3.1 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão das amostras.



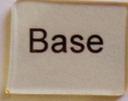
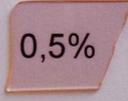
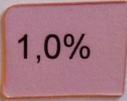
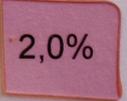
Fonte: O autor.

A temperatura do forno foi elevada a uma taxa de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde permaneceu por 1 hora para o processo de calcinação dos reagentes. Depois disso, a temperatura foi elevada a uma taxa de $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantida por 30 minutos para homogeneização do material fundido. A próxima etapa é denominada choque térmico e consiste em verter o material fundido em um molde previamente aquecido a uma temperatura inferior a temperatura de transição

vítrea (T_g) do material. Para isso foi usado um molde de latão pré-aquecido em um segundo forno (EDG Equipamentos, modelo EDG3P-S 1800) na temperatura de 240 °C (~ 20 °C abaixo de T_g). Após o rápido resfriamento do material fundido a amostra vítrea é obtida. Os valores das temperaturas utilizadas nestes processos foram determinadas nos estudos de Piazzetta e colaboradores [27,28], onde as propriedades térmicas da matriz hospedeira foram caracterizadas.

Em seguida, a amostra foi levada ao segundo forno para um tratamento térmico na temperatura de 240 °C por um período de 4 horas. Este tratamento foi realizado para que as tensões mecânicas geradas no processo de vitrificação fossem eliminadas. Por fim, as amostras foram cortadas e polidas para as medidas espectroscópicas. A Figura 3.2 mostra as amostras obtidas e estudadas neste trabalho.

Figura 3.2 – Fotografia das amostras após o corte e polimento.

TLZ 65-15-20 (Base)	TLZ 65-15-20 + 0,2% Er ₂ O ₃	TLZ 65-15-20 + 0,35% Er ₂ O ₃
		
TLZ 65-15-20 + 0,5% Er ₂ O ₃	TLZ 65-15-20 + 1,0% Er ₂ O ₃	TLZ 65-15-20 + 2,0% Er ₂ O ₃
		

Fonte: O autor.

3.2 ABSORÇÃO ÓPTICA

As medidas de absorção óptica nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) foram realizadas usando um espectrofotômetro comercial (Perkin Elmer, modelo Lambda 1050), pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP) da UEM. As medidas foram realizadas por transmitância, a temperatura ambiente e na região do espectro entre 200 a 1800 nm. As amostras possuíam espessuras de aproximadamente 0,8 mm.

3.2.1 Seção de Choque de Absorção

A seção de choque de absorção (σ_{abs}), normalmente dada em cm^2 , representa a capacidade do sistema para absorver a radiação recebida no comprimento de onda λ . Esta foi calculada a partir dos valores do coeficiente absorção (A_e) utilizando a seguinte relação [102]:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{A_e(\lambda)}{N} \quad (3.1)$$

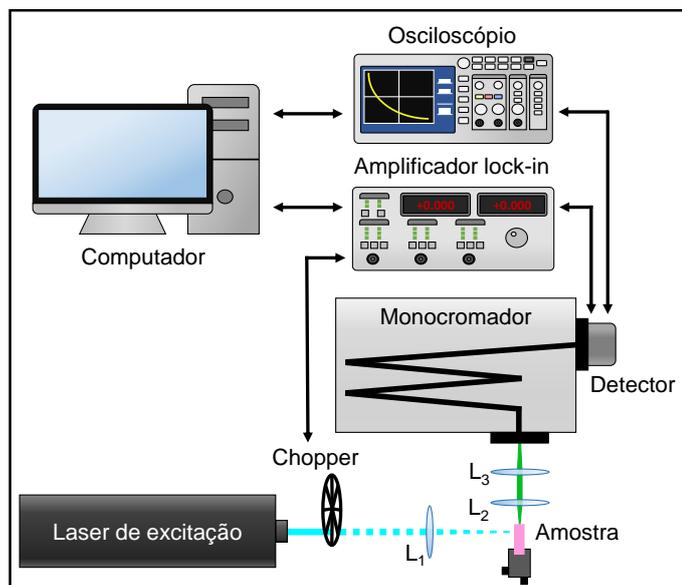
onde N é o número de íons por centímetro cúbico (Apêndice A). Os valores de $A_e(\lambda)$ utilizados para o cálculo das seções de choque foram obtidos dividindo os espectros de absorção óptica pela espessura das amostras.

3.3 LUMINESCÊNCIA

Para as medidas de fotoluminescência sob excitação em 488 nm foi utilizado um laser pulsado OPO (Opotek, modelo Opolette HE355LD). O feixe de excitação é focado por uma lente e incide sobre uma das faces polidas da amostra, a emissão é coletada a 90 graus e direcionada para a fenda de entrada do monocromador (Newport, modelo 77780) usando um segundo conjunto de lentes. O detector é posicionado na saída do monocromador, sendo utilizada uma fotomultiplicadora (Newport, modelo 70693) para a região do visível e um detector InGaAs (Newport, modelo 70328NS) para a região do NIR. O detector é conectado a um amplificador *lock-in* (Stanford Research System, modelo SR830), o qual faz a leitura do sinal e envia os dados para um computador, que controla a medida e faz o armazenamento destes dados. Foram obtidos os espectros de emissão nas regiões do visível e infravermelho próximo. Para correção dos espectros, os mesmos foram normalizados pela curva de resposta do sistema, a qual foi medida com uma lâmpada (Gooch & Housego, modelo 752-10E). O esquema do arranjo experimental utilizado para as medidas de luminescência é apresentado na Figura 3.3.

Para as medidas sob excitação em 975 nm foi utilizado um laser de diodo (Thorlabs, modelo L975P1WJ). A arranjo experimental utilizado foi o mesmo que para a excitação em 488 nm, porém com o acréscimo de um obturador mecânico (*chopper*) na saída do laser para modular a excitação. Os espectros de emissão também foram obtidos nas regiões do visível (conversão ascendente) e infravermelho próximo e normalizados pela curva de resposta do sistema para correção. Ambas as medidas, sob excitação em 488 e 975 nm, foram realizadas em temperatura ambiente.

Figura 3.3 – Arranjo experimental utilizado para obter os espectros de luminescência e as curvas de decaimento para os tempos de vida.



Fonte: O autor.

3.4 TEMPO DE VIDA

O esquema do arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida também é apresentado na Figura 3.3. O arranjo é similar ao utilizado para as medidas de luminescência, porém o amplificador *lock-in* é substituído por um osciloscópio (Tektronix, modelo TDS 2022C), que faz a leitura do sinal e envia os dados para o computador. Todas as medidas foram realizadas sob excitação em 488 nm e em temperatura ambiente.

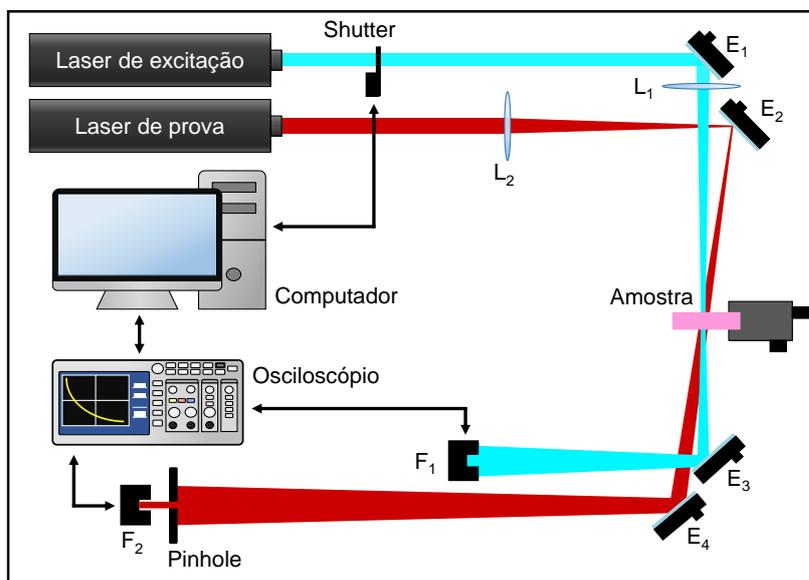
Tanto as medidas de tempo de vida quanto as de luminescência foram realizadas nos laboratórios de pesquisa do Grupo de Espectroscopia Óptica e Propriedades Termofísicas (GEOPT) da UEM.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA

Como discutido no capítulo anterior, no arranjo experimental para a técnica de lente térmica no modo descasado, são utilizados dois lasers: um para excitação, responsável por gerar o efeito, e outro para a prova do efeito. A potência do laser de prova deve ser suficientemente baixa para que nenhum efeito térmico seja gerado por ele na amostra. Na Figura 3.4 é apresentado um esquema simplificado do arranjo experimental para a técnica de lente térmica.

Como fonte para o feixe de excitação foi utilizado um laser de Ar⁺ (Coherent, modelo Innova Plus), sendo feitas medidas nos comprimentos de onda de 514 e 488 nm. Para o feixe de

Figura 3.4 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de lente térmica. L_1 e L_2 são lentes, E_1 , E_2 , E_3 e E_4 são espelhos e F_1 e F_2 são fotodiodos.



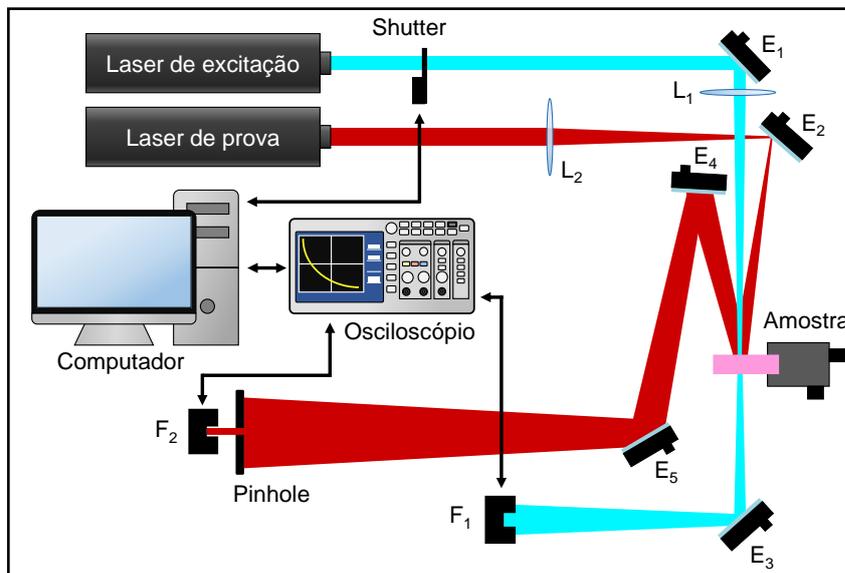
Fonte: O autor.

prova foi utilizado um laser de He-Ne (Uniphase, modelo 1135p) no comprimento de onda de 632,8 nm. Ambos os lasers são do tipo Gaussiano no modo TEM_{00} . No experimento, o feixe de excitação é alinhado utilizando o espelho E_1 e focado no interior e no centro da amostra por uma lente biconvexa L_1 . A parte transmitida do feixe é direcionada pelo espelho E_3 para o fotodiodo F_1 (Thorlabs, modelo Det100A/M), o qual está conectado ao osciloscópio (Tektronix, modelo TDS 2022C) e é utilizado como gatilho para iniciar a medida. Outra lente biconvexa L_2 é utilizada no feixe de prova para se obter o efeito de divergência do feixe após o foco. O feixe é então alinhado pelo espelho E_2 de modo que fique o mais colinear possível com o feixe de excitação ao incidirem na amostra. O feixe de prova transmitido é propagado e direcionado pelo espelho E_4 para o fotodiodo F_2 (Thorlabs, modelo Det100A/M), que também está conectado ao osciloscópio. Um *pinhole* (aparato com um pequeno orifício no centro) é usado antes de F_2 para analisar apenas o centro do feixe propagado. O computador faz o controle do obturador (*shutter*) (Thorlabs Shutter Controller, modelo SC10) e a aquisição dos dados armazenados no osciloscópio com a curva transiente característica de formação da LT.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO

O arranjo experimental para a técnica de espelho térmico também foi feito na configuração para o modo descasado. Um esquema simplificado do arranjo é apresentado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de espelho térmico. L_1 e L_2 são lentes, E_1 , E_2 , E_3 , E_4 e E_5 são espelhos e F_1 e F_2 são fotodiodos.



Fonte: O autor.

Os equipamentos utilizados para a montagem da técnica de ET são os mesmos descritos anteriormente para a técnica de LT. A principal diferença entre as técnicas é o componente do feixe de prova monitorado para gerar o sinal do transiente. Nesta o feixe monitorado foi o feixe refletido na primeira superfície da amostra, enquanto que para a LT foi o feixe transmitido pela amostra. Outra diferença entre os arranjos experimentais é a posição do foco do feixe de excitação na amostra, que na LT foi focado no interior e no centro da amostra, enquanto que no ET o feixe foi focado na superfície da amostra.

As medidas de ET foram realizadas apenas para o comprimento de onda de excitação de 514 nm, uma vez que para o comprimento de onda de 488 nm as amostras não estariam de acordo com o regime do modelo teórico utilizado para o ajuste dos dados experimentais.

Tanto para as medidas de LT quanto para ET, para cada amostra, foram realizadas medidas em três pontos de incidência diferentes e com pelo menos cinco potências de excitação em cada ponto. Estas medidas foram realizadas nos laboratórios de pesquisa do Centro de Investigação da Interação Luz-Matéria (CIILM) da UEM.

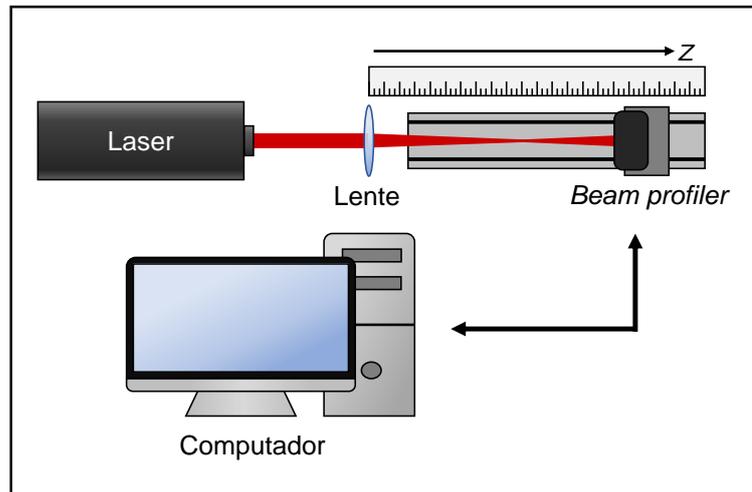
3.6.1 Determinação dos Parâmetros Geométricos das Montagens de Lente Térmica e Espelho Térmico

Um fator muito importante para o procedimento das técnicas de lente e espelho térmico é o alinhamento tanto dos feixes quanto da amostra em suas respectivas posições. Além disso, é importante também conhecer todos os parâmetros geométricos relacionados à montagem

experimental: raio na cintura do feixe de prova (ω_{0p}), raio do feixe e excitação na amostra (ω_{0e}), raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p}), distância confocal do feixe de prova (Z_c), distância entre a amostra e o foco do feixe de prova (Z_1), distância da amostra e o fotodiodo (Z_2). Estes parâmetros são medidos experimentalmente e a partir deles são determinados os valores dos parâmetros geométricos m e V [103]. Alguns destes parâmetros estão indicados nas Figuras 2.9 e 2.10.

Para se determinar a posição do foco dos feixes, e também de seus parâmetros, foi empregado um método direto realizando a medida do raio com um medidor de perfil (Thorlabs Beam Profiler, modelo BP104-UV). O raio foi determinado em várias posições ao longo da linha de propagação dos feixes, sendo a varredura em z foi feita num intervalo antes e após o foco. Na Figura 3.6 é apresentado um esquema do arranjo experimental utilizado para a medida.

Figura 3.6 – Arranjo experimental utilizado para medir o perfil de intensidade de feixes gaussianos.



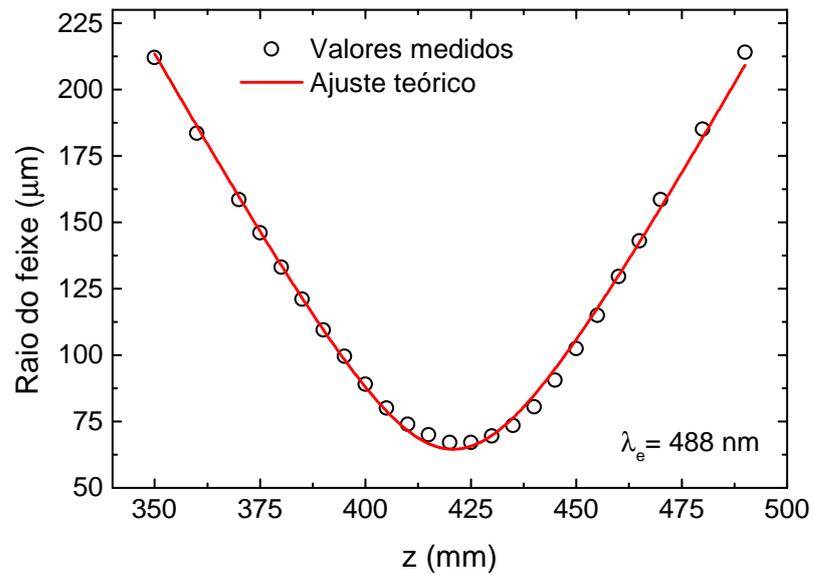
Fonte: O autor.

Com os dados das medidas do raio do feixe em função da distância, foi realizado um ajuste utilizando a equação que representa a propagação do feixe Gaussiano após a lente [93]:

$$\omega(z) = \sqrt{M}\omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{(z - z_0)\lambda}{\omega_0^2 \pi} \right)^2} \quad (3.2)$$

em que M é um fator que determina a qualidade de um feixe Gaussiano, sendo $M = 1$ para uma distribuição Gaussiana perfeita, $\omega(z)$ é o raio do feixe na posição z , ω_0 é o raio na cintura do feixe, z_0 é a posição da cintura e λ é o comprimento de onda do feixe.

Na Figura 3.7 são apresentados, como exemplo, os dados experimentais e o ajuste teórico obtido para a propagação do feixe de excitação (488 nm) após a lente. Utilizando os valores medidos para os parâmetros geométricos e experimentais da técnica, os parâmetros m e V foram calculados para todas as configurações em que foram realizadas as medidas de lente térmica e espelho térmico, tanto em 514 nm quanto em 488 nm.

Figura 3.7 – Perfil do feixe de excitação ($\lambda = 488 \text{ nm}$) após a lente biconvexa L_1 .

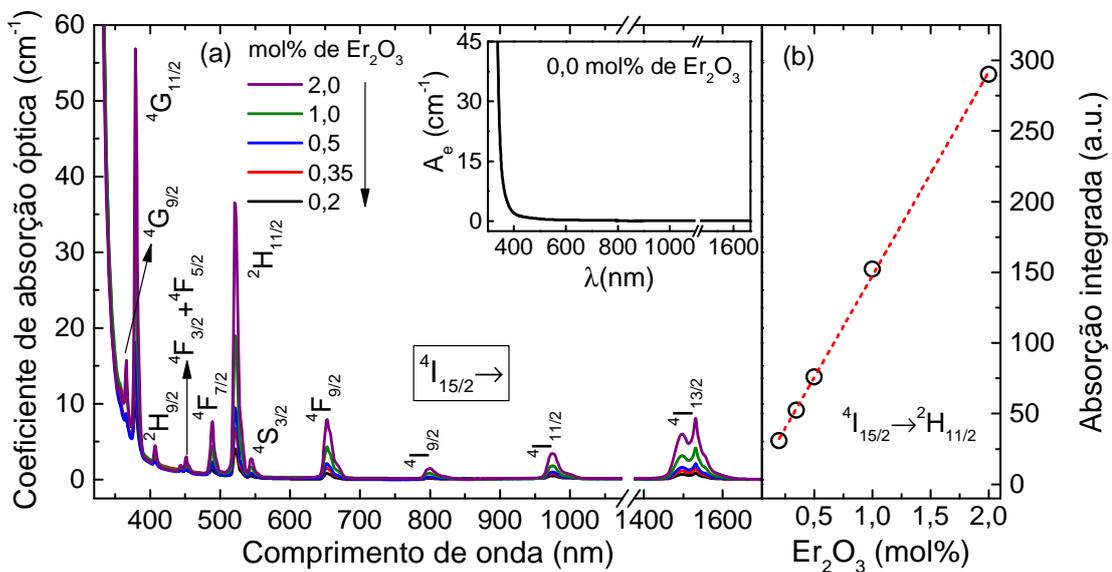
Fonte: O autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ABSORÇÃO ÓPTICA

A Figura 4.1 (a) apresenta os espectros de absorção óptica das amostras TLZ:Er³⁺ nas regiões do UV-Vis-NIR, compreendendo o intervalo de 320 a 1700 nm. Não houve mudanças na forma e aspecto dos espectros em relação ao aumento do dopante. O coeficiente de absorção óptica mostra um aumento linear com o aumento da concentração de Er₂O₃. A Figura 4.1 (b) mostra a dependência da área integrada da banda centrada em 523 nm com a concentração de Er₂O₃, a qual evidencia o aumento linear com a concentração. Esta linearidade indica que a dopagem dos vidros foi eficaz, mostrando que os íons Er³⁺ foram incorporados na matriz TLZ mesmo para maiores concentrações.

Figura 4.1 – (a) Coeficiente de absorção óptica das amostras TLZ:Er³⁺ indicando as transições observadas nas regiões UV-Vis-NIR. Em destaque é apresentado o coeficiente de absorção óptica da matriz hospedeira. (b) Área integrada da banda em 523 nm em função da concentração de Er₂O₃.



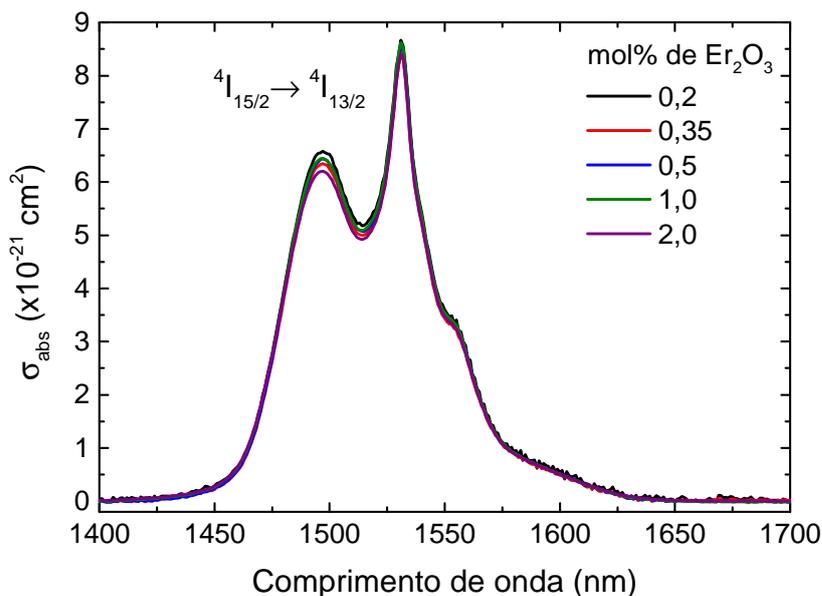
Fonte: O autor.

As doze bandas identificadas e indicadas na Figura 4.1 (a) são bandas características da absorção do Er³⁺. Estas correspondem às transições do estado fundamental (⁴I_{15/2}) para os estados excitados ⁴I_{13/2} em 1520 nm, ⁴I_{11/2} em 979 nm, ⁴I_{9/2} em 802 nm, ⁴F_{9/2} em 656 nm, ⁴S_{3/2} em 546 nm, ²H_{11/2} em 523 nm, ⁴F_{7/2} em 489 nm, ⁴F_{5/2} + ⁴F_{3/2} em 450 nm, ²H_{9/2} em 408 nm, ⁴G_{11/2} em 380 nm, e ⁴G_{9/2} em 366 nm [5, 23, 57, 58].

4.1.1 Seção de Choque de Absorção

A secção de choque de absorção (σ_{abs}) foi determinada a partir do coeficiente de absorção óptica e do número de íons por centímetro cúbico (Apêndice A). Esta foi calculada para a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Seção de choque de absorção para a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ para as amostras TLZ:Er³⁺.



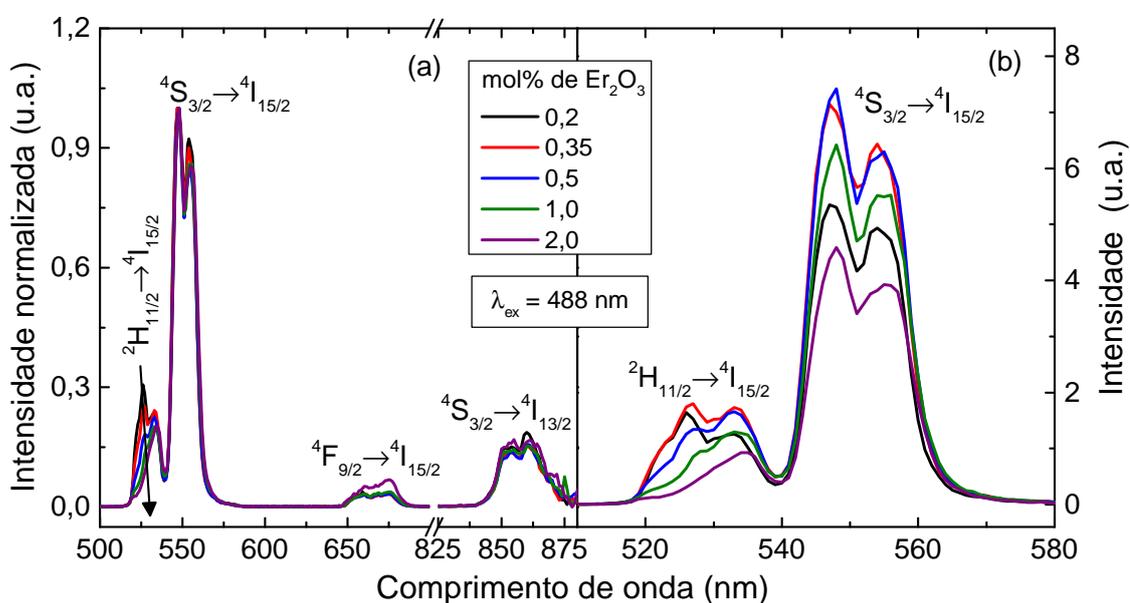
Fonte: O autor.

Observa-se que as amostras TLZ:Er³⁺ apresentaram um pico de seção de choque de absorção em 1531 nm com valores variando entre $8,40$ a $8,66 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. Estes resultados são similares aos obtidos por Shen e colaboradores [60], que encontraram uma seção de choque de absorção de $8,50 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ em 1532 nm para vidros teluretos na composição $70\text{TeO}_2\text{-}9\text{ZnO-}20\text{Li}_2\text{O-}1\text{Er}_2\text{O}_3$. Babu e colaboradores [61] estudaram vidros oxifluoreteluretos na composição $(60-x)\text{Te}_2\text{-}20\text{ZnO-}20\text{LiF-}x\text{Er}_2\text{O}_3$ com $x = 0,1, 1,0, 2,0$ e $3,0$ mol%, e encontraram o valor de σ_{abs} igual a $10,53 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ em 1532 nm, sendo este maior que o encontrado para as amostras TLZ:Er³⁺. Esta diferença, aparentemente, indica que o uso de Li₂O em vez de LiF enfraquece as interações de campo ligante entre os íons de Er³⁺ e a matriz vítrea, que resulta na diminuição dos valores da seção de choque de absorção [60]. O que não é desejável, uma vez que para produzir sistemas de laser eficientes é necessário que as transições envolvidas apresentem grandes seções de choque [102].

4.2 LUMINESCÊNCIA SOB EXCITAÇÃO EM 488 NM

Os espectros de emissão entre 510 e 880 nm obtidos sob excitação em 488 nm são mostrados na Figura 4.3 (a). Todas as curvas foram normalizadas pela intensidade da emissão da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em 547 nm. Esta transição foi utilizada para normalização para que os espectros de emissão tanto na região do visível quanto do NIR, fossem normalizados por transições que partem do mesmo nível emissor, uma vez que o nível ${}^4S_{3/2}$ também apresenta uma transição intermediária que resulta em uma banda de emissão na região do NIR.

Figura 4.3 – (a) Espectros de emissão normalizados das amostras TLZ:Er³⁺ sob excitação em 488 nm. (b) Espectros de emissão não normalizados na região entre 510 e 580 nm indicando o efeito de *quenching* de luminescência.



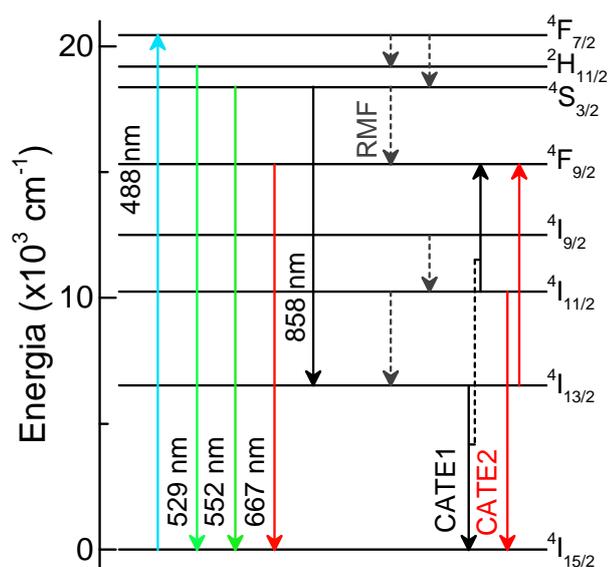
Fonte: O autor.

Dois bandas de emissão intensas são observadas na região do verde, centradas em 529 e 552 nm. Estas emissões são devido as transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, respectivamente. Em adição à emissão no verde, as amostras também apresentaram emissão na região do vermelho e NIR com bandas centradas em 667 e 858 nm. A Figura 4.3 (b) mostra a emissão não normalizada na região entre 510 e 580 nm das amostras TLZ:Er³⁺ *. Observa-se que a intensidade aumenta com a concentração de Er₂O₃ até 0,5 mol%, seguida de uma diminuição para maiores concentrações, indicando um possível efeito de *quenching*. O *quenching* é uma consequência dos processos de transferência de energia não radiativos observados com o aumento da concentração de Er₂O₃ nas amostras (os quais serão discutidos a seguir), sendo causado pela diminuição da distância entre os íons de Er³⁺ na rede vítrea [77].

* Os espectros não normalizados foram obtidos utilizando o mesmo alinhamento do sistema, mesma posição do feixe nas amostras e maximizando o sinal, desta maneira foi possível realizar a comparação entre eles.

O diagrama com os níveis de energia e as transições radiativas para o íon Er^{3+} nos vidros TLZ são apresentados na Figura 4.4. Sob excitação em 488 nm, os íons de Er^{3+} são promovidos ao nível excitado ${}^4\text{F}_{7/2}$. Por relaxação de multifônons (RMF), os níveis termicamente acoplados ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$ são populados [104], os íons então decaem radiativamente para o estado fundamental, estas transições correspondem às intensas bandas de emissão no verde, mostradas na Figura 4.3 (a). Em adição, as amostras também apresentaram uma emissão em 858 nm, que é relacionada a transição entre níveis intermediários ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ [23,24]. O nível ${}^4\text{S}_{3/2}$ pode ser depopulado também por RMF e conseqüentemente popular o nível ${}^4\text{F}_{9/2}$, que decai radiativamente para o estado fundamental (667 nm). Além disso, o nível ${}^4\text{F}_{9/2}$ ser populado pelos seguintes processos de conversão ascendente por transferência de energia (CATE): (${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$) \rightarrow (${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$) (CATE1) e (${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$) \rightarrow (${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$) (CATE2) [77], representados na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Diagrama dos níveis de energia das amostras TLZ: Er^{3+} quando excitadas em 488 nm e observada a emissão na região do visível. RMF e CATE significam respectivamente relaxação de multifônons e conversão ascendente por transferência de energia.



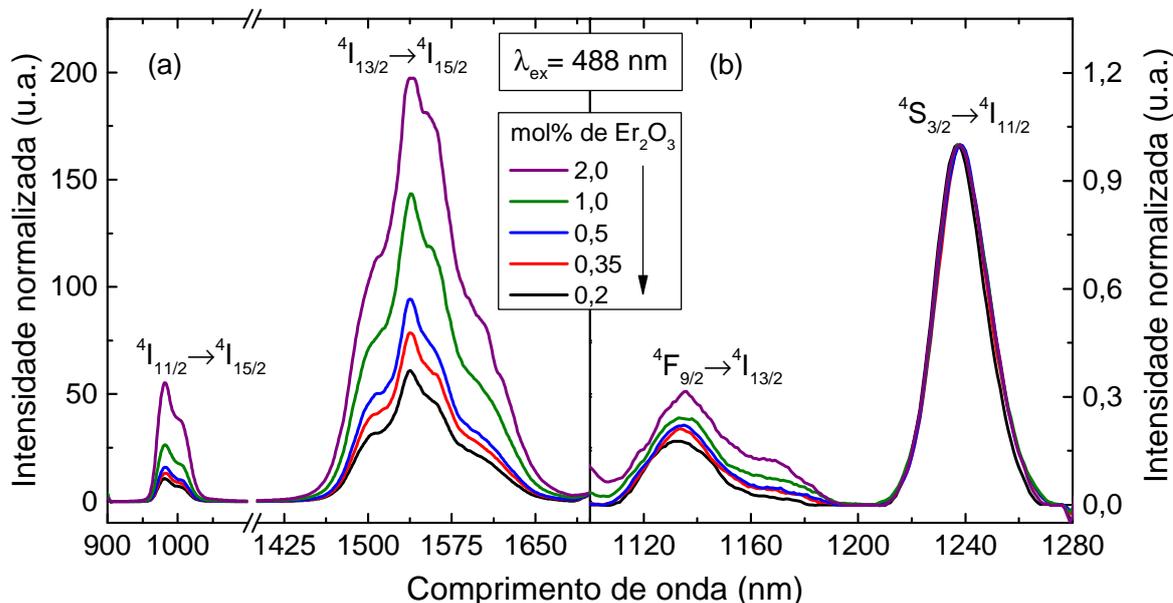
Fonte: O autor.

Na Figura 4.3 (a), a transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ apresenta um decréscimo na intensidade relativa da banda em 529 nm a medida que a concentração de Er_2O_3 aumenta. Este comportamento pode ser explicado pela diferença entre os *gaps* de energia do nível ${}^2\text{H}_{11/2}$ para o nível ${}^4\text{S}_{3/2}$ e do nível ${}^4\text{S}_{3/2}$ para o nível ${}^4\text{F}_{9/2}$, os quais são de 811 e 3069 cm^{-1} , respectivamente. Como o primeiro é menor, o aumento na concentração induz um aumento na taxa de transições não radiativas de ${}^2\text{H}_{11/2}$ para ${}^4\text{S}_{3/2}$, diminuindo consideravelmente as transições radiativas ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ [105].

A emissão complementar na região de 900–1700 nm é apresentada na Figura 4.5 (a). Para realizar a comparação relativa entre as bandas de emissão observadas, as curvas foram

normalizadas pela intensidade da emissão da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em 1239 nm, que foi o mesmo nível emissor usado para normalizar as curvas na Figura 4.3 (a). As bandas de emissão em 992 e 1550 nm são relacionadas as transições dos níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ para o nível fundamental ${}^4I_{15/2}$, respectivamente. As emissões adicionais que ocorrem entre níveis intermediários são relacionadas as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ [106], em 1140 e 1239 nm, respectivamente, apresentando baixa intensidade de emissão comparada as demais emissões. A Figura 4.5 (b) destaca as emissões no intervalo entre 1100 e 1280 nm.

Figura 4.5 – (a) Espectros normalizados da emissão das amostras TLZ:Er³⁺ sob excitação em 488 nm. (b) Emissão das transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em destaque.



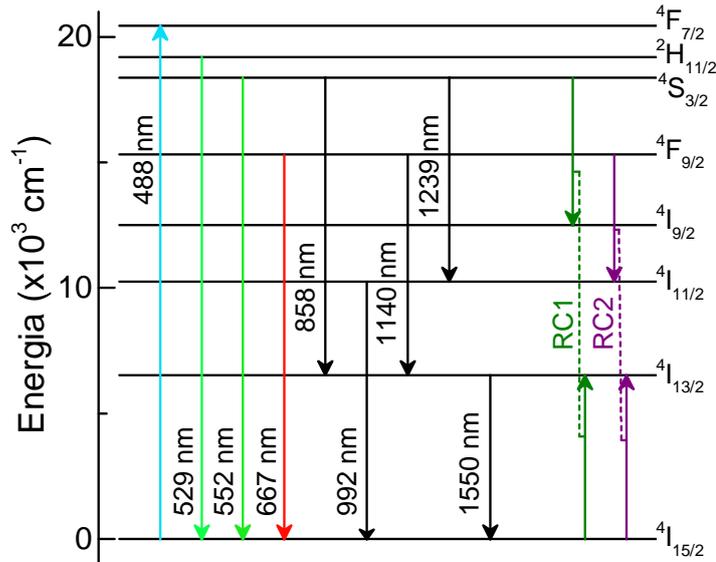
Fonte: O autor.

Dousti e colaboradores [23] trabalharam com vidros teluretos dopados com Er³⁺ na composição $(80-x)\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-x\text{Er}_2\text{O}_3$, com x variando de 0 a 2,5 mol%. Os autores mostraram que quando os espectros de emissão são normalizados pela intensidade de emissão em 545 nm, é possível observar um decréscimo na intensidade da banda em 520 nm, enquanto que a intensidade das bandas em 665 e 820 nm aumenta com a concentração de Er₂O₃. Segundo os autores, essa diminuição na intensidade é devido à processos não radiativos, como RC, que depopulam os níveis que emitem no verde (${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$) e favorecem os níveis que emitem no vermelho e NIR, cujas intensidades aumentam significativamente. No presente trabalho, não é observado este aumento significativo na intensidade das emissões em 667 e 858 nm, como descrito por Dousti e colaboradores [23]. Contudo, as bandas no NIR apresentam um aumento relativo expressivo com o aumento da concentração de Er₂O₃.

Os íons de Er³⁺ apresentam processos de RC que podem depopular os níveis de emissão com maiores energias e popular os níveis de menores energias. O processo RC1 (${}^4S_{3/2}$, ${}^4I_{15/2}$) \rightarrow (${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{13/2}$) pode ser responsável pela diminuição na intensidade da banda em 552 nm, enquanto RC2 (${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{15/2}$) \rightarrow (${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$) pode diminuir a intensidade da banda em 667 nm [77],

tais processos estão representados na Figura 4.6. Como ambos os processos de relaxação cruzada podem ocorrer simultaneamente, as intensidades em 552 e 667 nm também diminuem simultaneamente. Consequentemente, ambos processos de RC promovem a população dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, aumentando a intensidade de emissão em 992 e 1550 nm, respectivamente.

Figura 4.6 – Diagrama dos níveis de energia das amostras TLZ:Er³⁺ quando excitadas em 488 nm e observada a emissão na região do NIR. Em que RC significa relaxação cruzada.



Fonte: O autor.

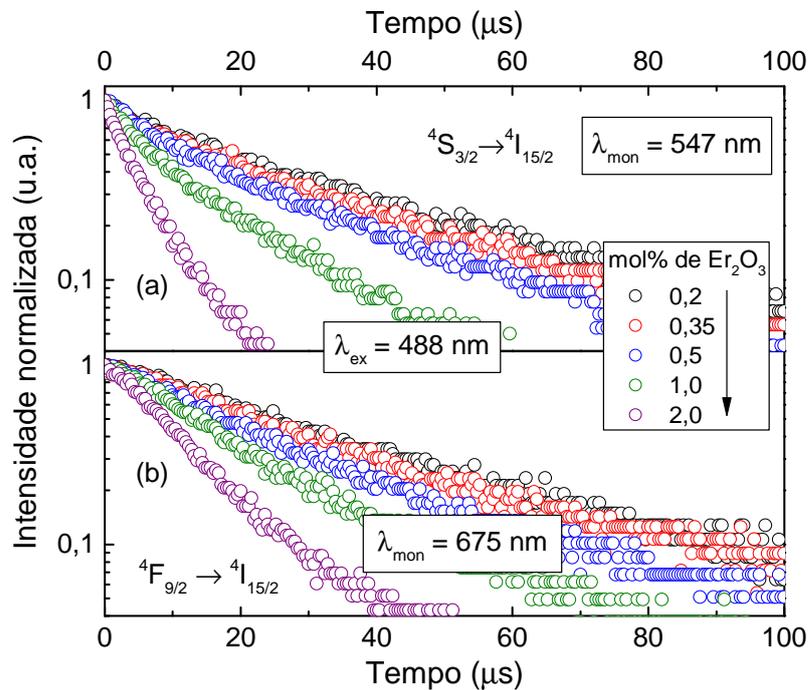
4.3 TEMPO DE VIDA

As curvas de decaimento para as transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (552 nm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (667 nm), sob excitação em 488 nm, são apresentadas na Figura 4.7. As curvas para estas transições apresentaram comportamento não exponencial, o qual pode ser relacionado aos processos de relaxação cruzada (RC1 e RC2) discutidos anteriormente. Sendo assim, a determinação dos valores dos tempos de vida médios (τ_m) foi realizada usando o método da integral, como descrito nas referências [107, 108]:

$$\tau_m = \frac{1}{I(0)} \int_0^{\infty} I(t) dt, \quad (4.1)$$

em que $I(t)$ é a intensidade de emissão dependente do tempo e $I(0)$ é a intensidade da emissão em $t = 0$. Os valores dos tempos de vida médios para estas transições são apresentados na Tabela 4.1. Para o nível $^4S_{3/2}$ os valores variam de 8 ± 1 a $32 \pm 5 \mu s$, enquanto que para o nível $^4F_{9/2}$ ficam entre 16 ± 2 e $43 \pm 5 \mu s$. Os tempos de vida obtidos para estas transições para as amostras TLZ:Er³⁺, não apresentaram diferenças relevantes quando comparados com valores reportados na literatura para vidros teluretos dopados com Er³⁺ [23, 57, 61].

Figura 4.7 – Curvas de decaimento em escala mono-log das amostras TLZ:Er³⁺ excitadas em 488 nm e monitoradas (a) em 547 nm e (b) em 675 nm.



Fonte: O autor.

Tabela 4.1 – Tempos de vida médios (τ_m) para os níveis $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$, e tempos de vida (τ) para os níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ em função da concentração de Er_2O_3 .

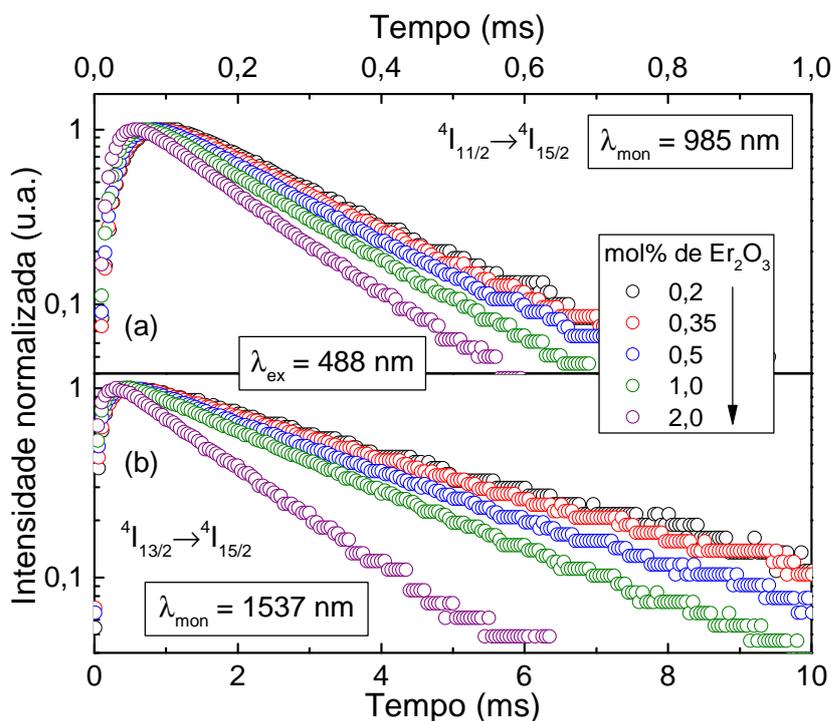
Er_2O_3 (mol%)	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ τ_m (μs)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ τ_m (μs)	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ τ (μs)	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ τ (ms)
0,2	32 ± 5	43 ± 5	228 ± 1	$4,19 \pm 0,05$
0,35	28 ± 2	42 ± 5	222 ± 1	$3,87 \pm 0,05$
0,5	24 ± 1	29 ± 5	201 ± 1	$3,29 \pm 0,04$
1,0	16 ± 1	23 ± 5	180 ± 1	$2,73 \pm 0,03$
2,0	8 ± 1	16 ± 2	152 ± 1	$1,61 \pm 0,02$

Fonte: O autor.

Foram medidas também as curvas de decaimento para as transições $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, em 992 e 1550 nm, respectivamente. As curvas obtidas para as duas transições são apresentadas na Figura 4.8. Para ambas, as curvas de decaimento apresentaram comportamento de exponencial simples, sendo assim, os valores dos tempos de vida foram obtidos pelo ajuste dos dados experimentais por uma função exponencial. Estes também são apresentados na Tabela 4.1. Para o nível $^4I_{11/2}$ os valores variam entre 152 ± 1 a $228 \pm 1 \mu s$, enquanto que para o nível $^4I_{13/2}$ variam de $1,61 \pm 0,02$ a $4,19 \pm 0,05$ ms.

Para a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ os valores dos tempos aqui encontrados são maiores que os reportados por Krishnaiah e colaboradores [55], para vidros na composição $74TeO_2 - (18-x)WO_3 - 8ZrO_2 - xEr_2O_3$, os quais variam de 42 a 69 μs . Com relação à transição $^4I_{13/2} \rightarrow$

Figura 4.8 – Curvas de decaimento em escala mono-log das amostras TLZ:Er³⁺ excitadas em 488 nm e monitoradas (a) em 985 nm e (b) em 1537 nm.



Fonte: O autor.

$^4I_{15/2}$, Maaoui e colaboradores [56] encontraram tempos de vida entre 2,13 a 3,35 ms para vidros $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{ZnO}$, sendo assim, os valores dos tempos para as amostras TLZ:Er³⁺ são ligeiramente maiores. Uma vez que estas transições são fortemente influenciadas pela energia de fônon, na composição estudada a força de acoplamento elétron-fônon entre o fônon local e os íons de Er³⁺ é mais fraca do que para outros vidros teluretos, aumentando os valores dos tempos de vida [109].

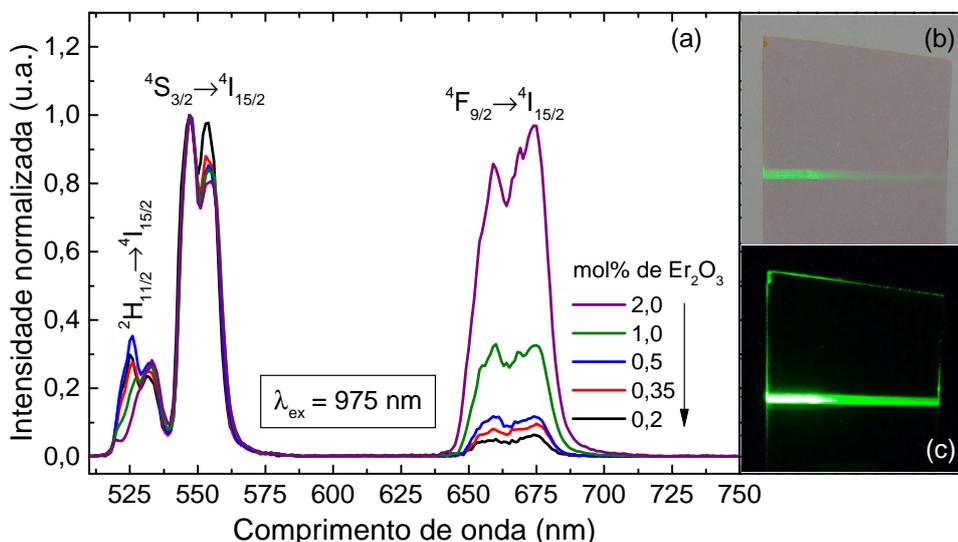
Observa-se que para todas as transições, os valores dos tempos de vida diminuem em função da concentração de Er₂O₃. Esta diminuição pode ser atribuída ao efeito de *quenching* devido os processos de transferência de energia envolvendo os íons de Er³⁺. Além destes, o nível $^4I_{13/2}$ sofre também o efeito de interação com grupos OH⁻, que são centros eficazes para perda de energia em 1,54 μm nos vidros [26].

4.4 LUMINESCÊNCIA SOB EXCITAÇÃO EM 975 NM

4.4.1 Emissão no Visível - Conversão Ascendente de Energia

A Figura 4.9 (a) mostra a emissão de conversão ascendente das amostras TLZ:Er³⁺ entre 510–750 nm sob excitação em 975 nm. Para comparar as bandas de emissão, todas as curvas foram normalizadas pela intensidade em 547 nm, como feito anteriormente. As emissões de conversão ascendente apresentaram bandas centradas em 529, 552 e 667 nm, as quais são relacionadas as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. As amostras apresentaram uma brilhante emissão verde, com a banda mais intensa centrada em 552 nm. As Figuras 4.9 (b) e (c) mostram fotografias da emissão da amostra com 1,0 mol% de Er₂O₃ quando excitada em 975 nm com a sala iluminada e no escuro, respectivamente.

Figura 4.9 – (a) Espectros de conversão ascendente das amostras TLZ:Er³⁺ normalizados pela intensidade em 547 nm, todos com potência de excitação de 400 mW. Fotografias da emissão da amostra com 1,0 mol% de Er₂O₃ sob excitação em 975 nm, feitas com (b) sala iluminada e (c) no escuro.



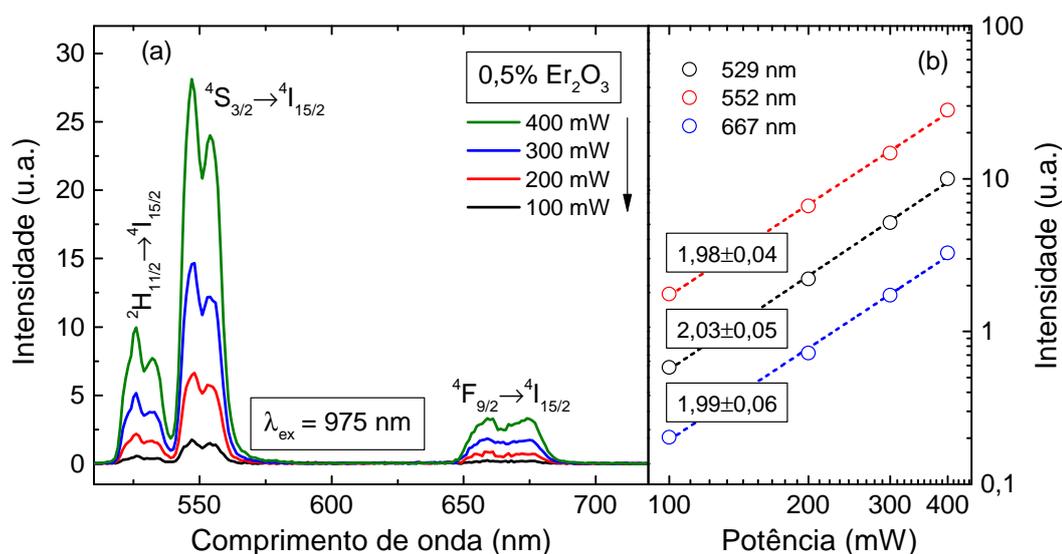
Fonte: O autor.

A emissão relativa na região do vermelho aumenta significativamente com o aumento da concentração de Er₂O₃, diferente do que foi observado sob excitação em 488 nm. Este comportamento corrobora com as discussões anteriores para os processos de transferência de energia CATE1 e CATE2 e relaxação por multifônons do nível populado $^4S_{3/2}$ para o nível $^4F_{9/2}$.

Para obter mais informações e descrever os mecanismos relevantes que dominam este efeito, foram realizadas medidas de conversão ascendente sob diferentes potências de excitação em 975 nm. Os espectros de emissão obtidos são apresentados nas Figuras 4.10 (a) e 4.11. A

intensidade de emissão (I) é relacionada com a potência de excitação (P) por $I \propto P^{n_f}$, em que n_f representa a razão entre o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos.

Figura 4.10 – (a) Espectros de conversão ascendente da amostra com 0,5 mol% de Er_2O_3 sob diferentes potências de excitação em 975 nm. (b) Gráfico em escala log-log das intensidades de emissão em 529, 553 e 667 nm em função da potência, com os valores de n_f indicados.



Fonte: O autor.

Como exemplo, na Figura 4.10 (b) é apresentado o gráfico em escala log-log das intensidades de emissão em 529, 553 e 667 nm em função da potência de excitação para a amostra com 0,5 mol% de Er_2O_3 . Os valores de n_f são dados pelo coeficiente angular da reta obtida, os quais estão indicados na mesma figura. Para as demais amostras os valores de n_f são apresentados na Tabela 4.2

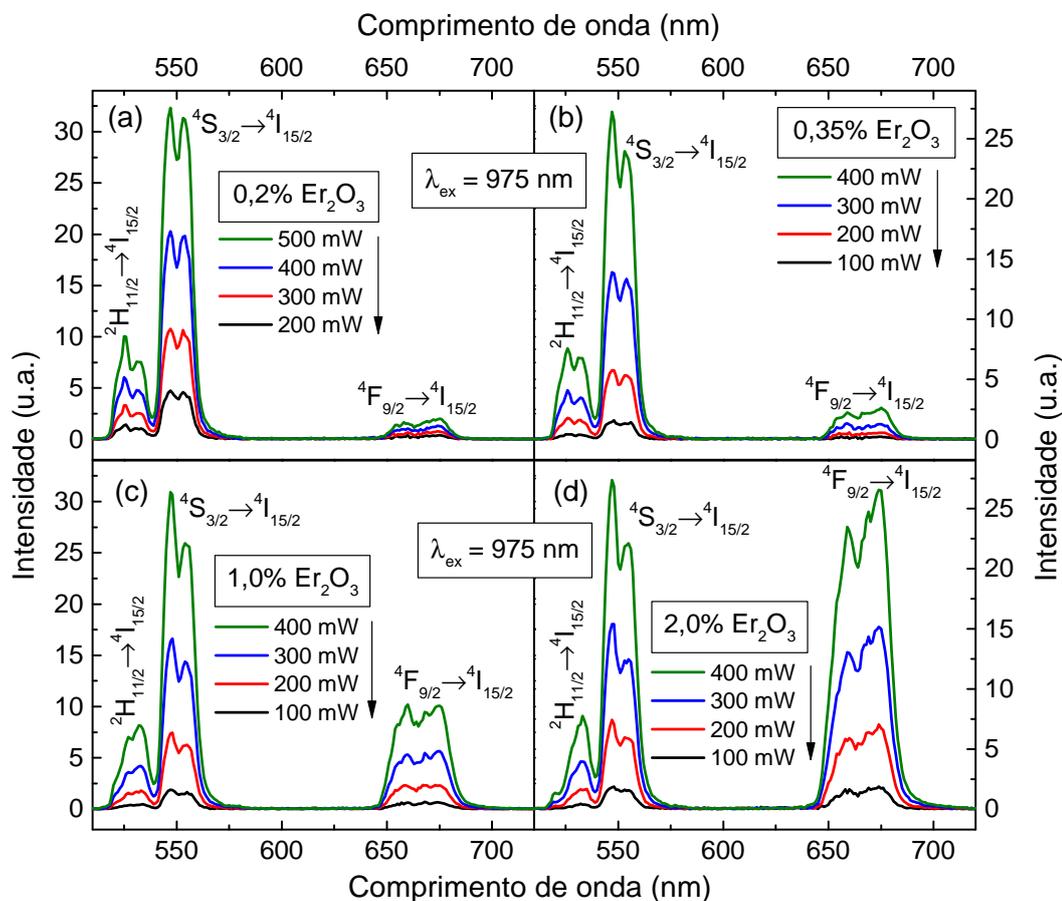
Tabela 4.2 – Valores de n_f para as transições dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ para as amostras TLZ:Er³⁺.

Er_2O_3 (mol%)	$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 529 nm	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 552 nm	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 667 nm
0,2	2,12 ± 0,02	2,10 ± 0,02	1,76 ± 0,04
0,35	2,07 ± 0,01	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2
0,5	2,03 ± 0,05	1,98 ± 0,04	2,0 ± 0,1
1,0	2,06 ± 0,02	1,99 ± 0,02	2,00 ± 0,03
2,0	2,1 ± 0,1	1,92 ± 0,02	1,90 ± 0,01

Fonte: O autor.

Todas as amostras apresentaram valores de n_f próximos a 2, isto indica que dois fótons contribuem para a emissão de conversão ascendente. Esta dependência quadrática pode ser associada a processos de transferência de energia (CATE) ou absorção de estado excitado (AEE) [24], os quais serão descritos a seguir e estão indicados na Figura 4.12.

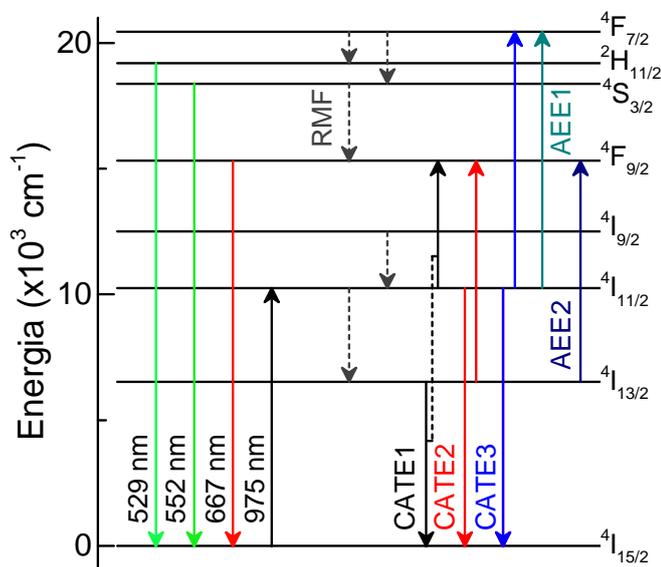
Figura 4.11 – Espectros de conversão ascendente sob diferentes potências de excitação em 975 nm para as amostras com: (a) 0,2, (b) 0,35, (c) 1,0 e (d) 2,0 mol% de Er_2O_3 .



Fonte: O autor.

Primeiramente a excitação em 975 nm popula o nível excitado $^4\text{I}_{11/2}$. Depois disso cinco mecanismos são possíveis: (i) absorção de estado excitado (AEE1) - parte da população no nível $^4\text{I}_{11/2}$ absorve um segundo fóton proveniente da fonte de excitação e é promovido ao nível $^4\text{F}_{7/2}$; (ii) processo de conversão ascendente por transferência de energia (CATE3) - este mecanismo envolve as transições $(^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{7/2})$; (iii) depois de decair para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ por RMF, os íons são promovidos ao nível $^4\text{F}_{9/2}$ pela absorção de outro fóton de excitação (AEE2); ou pelos processos (iv) CATE1 - $(^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2})$; e (v) CATE2 - $(^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2})$, apresentados anteriormente. A partir do nível $^4\text{F}_{7/2}$ os íons decaem por RMF para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, seguindo com transições radiativas para o nível fundamental e emitindo na região do verde. A partir do nível $^4\text{F}_{9/2}$, os íons também decaem radiativamente para o estado fundamental com emissão na região do vermelho.

Figura 4.12 – Diagrama dos níveis de energia das amostras TLZ:Er³⁺ quando excitadas em 975 nm e observada a emissão na região do visível. RMF, CATE e AEE significam respectivamente relaxação de multifônons, conversão ascendente por transferência de energia e absorção de estado excitado.



Fonte: O autor.

4.4.2 Emissão no Infravermelho Próximo

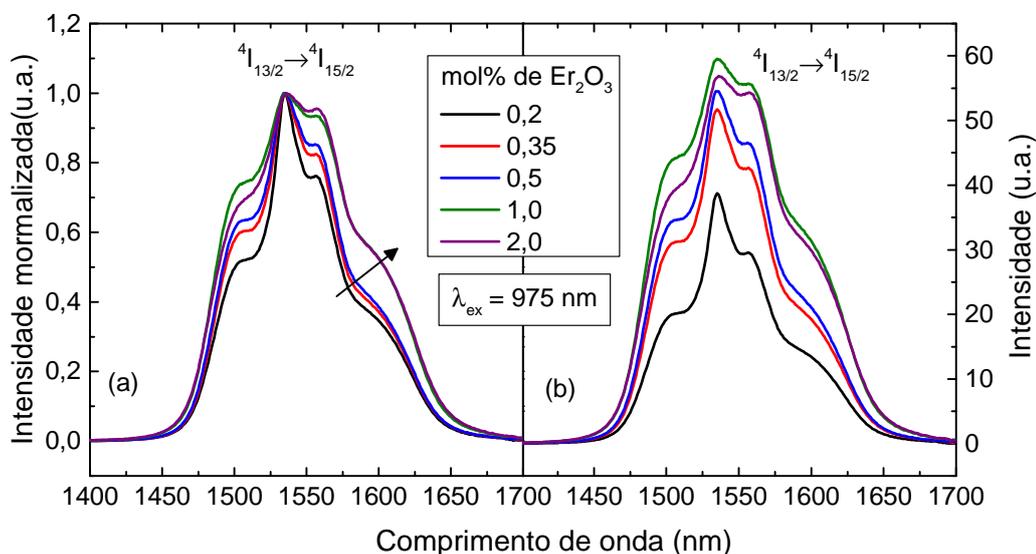
A Figura 4.13 (a) apresenta os espectros de emissão normalizados das amostras TLZ:Er³⁺ sob excitação em 975 nm, mostrando a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ centrada em 1550 nm. Já a Figura 4.13 (b) mostra os espectros não normalizados* para a mesma transição. Como pode ser observado, não ocorreram mudanças na posição do pico. Porém, para maiores concentrações de Er₂O₃ houve um aumento na largura da banda, o qual é melhor evidenciado nos espectros normalizados.

Devido as diferenças no formato da banda para diferentes hospedeiros, um parâmetro frequentemente usado para descrever este processo como indicação semiquantitativa do aumento da largura de banda é o valor da largura à meia altura da emissão (FWHM)* [110–112]. Em virtude da demanda atual por maior capacidade de transmissão nos sistemas de telecomunicação multiplexados por divisão de comprimentos de onda da banda *C* (1530-1565 nm) para a banda *L* (1570-1610 nm) [113], a largura de banda de amplificadores a base de sílica dopados com érbio (35 nm) torna-se insuficiente [113]. Nesse sentido, é importante investigar outras matrizes vítreas hospedeiras para íons Er³⁺ para produzir bandas mais largas.

* Assim como para a excitação em 488 nm, os espectros não normalizados foram obtidos utilizando o mesmo alinhamento dos sistema, mesma posição do feixe nas amostras e maximizando o sinal, desta maneira foi possível realizar a comparação entre eles.

* FWHM - do inglês: *full width at half maximum*

Figura 4.13 – (a) Emissão normalizada das amostras TLZ:Er³⁺ na região do NIR sob excitação em 975 nm mostrando o aumento na largura da banda. (b) Espectros de emissão não normalizados.



Fonte: O autor.

Se comparados aos silicatos, os vidros teluretos dopados com Er³⁺ apresentam ampla emissão (76 nm) e uma maior seção de choque de emissão estimulada [4,111]. Pode ser observado na Figura 4.13 (a) que a FWHM aumenta de 73 para 116 nm com o aumento da concentração de Er₂O₃ nas amostras. Um alargamento de banda similar foi obtido por Luo e colaboradores [111] para vidros TeO₂-WO₃-Li₂O variando Er₂O₃ de 0,1 até 10% em mol. No presente trabalho foi obtido o mesmo alargamento de banda com baixas concentrações de Er³⁺. Este aumento pode ser atribuído à três fatores [112]: (i) a presença de diferentes unidades estruturais (como TeO₄, TeO₃, TeO₃₊₁), que afetam as interações íon-matriz nos campos estático e dinâmico; (ii) unidades estruturais de Te₂O₇ produzem ambientes adicionais para os íons de Er³⁺, que podem assumir ou uma coordenação hexaédrica ou heptagonal pelo compartilhamento de um par de elétrons isolados; (iii) o íon de Er³⁺ pode compartilhar o sítio de um oxigênio não ligado, que será cercado por seis ou sete unidades de TeO₄ formando uma caixa octaédrica. Assim os vidros TLZ formam uma estrutura de rede complexa com grande variedade de sítios para o dopante. Uma investigação estrutural detalhada destes vidros se faz necessária para melhor entendimento deste fenômeno. Entretanto, os resultados aqui apresentados claramente sugerem que o campo cristalino local gerado pela composição vítrea contribui para alargar a banda de emissão do Er³⁺ em 1550 nm. Indicando assim, que as amostras TLZ:Er³⁺ podem ser usadas como candidatas à material hospedeiro para amplificadores no infravermelho.

4.5 CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE JUDD-OFELT

Como descrito anteriormente, os cálculos de Judd-Ofelt foram realizados a partir dos espectros de absorção óptica. Para minimizar os efeitos de absorção da matriz hospedeira e garantir que as áreas das bandas analisadas são decorrentes apenas do íon, foi realizada uma correção dos espectros subtraindo a linha de base para cada um deles. A partir destes espectros corrigidos, foi então determinado o valor da área de cada banda através da integral $\int A_e(\lambda)d\lambda$. A seguir foram determinadas as linhas de força de transição magnética $S_{JJ'}^{DM}$ (Eq. 2.5) e elétrica medida $S_{JJ'}^{DE}_{med}$ (Eq. 2.11). Para o caso do érbio, as regras de seleção de dipolo magnético ($\Delta L = \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1$) permitem apenas que a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($\Delta J = -1$) apresente este tipo de componente. Portanto, as demais transições são todas por dipolo elétrico. Para o cálculo das linhas de força, além dos valores das áreas, foram utilizados também os valores do número de íons por centímetro cúbico e do índice de refração, os quais são apresentados respectivamente nos Apêndices A e A.

A etapa seguinte foi determinar os parâmetros de JO através do método dos mínimos quadrados utilizando os elementos de matriz reduzida do operador U^t , apresentados na Tabela 4.3, e os valores de $S_{JJ'}^{DE}_{med}$. A partir destes parâmetros, foi calculada a linha de força de transição de dipolo elétrico $S_{JJ'}^{DE}$ (Eq. 2.6) e feita a comparação entre os resultados medidos e calculados.

Tabela 4.3 – Elementos de matriz reduzidos U^t para as transições do íon Er^{3+} .

Transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	λ (nm)	U^2	U^4	U^6
${}^4I_{13/2}$	1520	0,0195	0,1173	1,4316
${}^4I_{11/2}$	979	0,0282	0,0003	0,3953
${}^4I_{9/2}$	802	0	0,1733	0,0099
${}^4F_{9/2}$	656	0	0,5354	0,4618
${}^4S_{3/2}$	546	0	0	0,2211
${}^2H_{11/2}$	523	0,7125	0,4125	0,0925
${}^4F_{7/2}$	489	0	0,1469	0,6266
${}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}$	450	0	0	0,3504
${}^2H_{9/2}$	408	0	0,0189	0,2256
${}^4G_{11/2}$	380	0,9183	0,5262	0,1172
${}^4G_{9/2}$	366	0	0,2416	0,1235

Fonte: Carnall, Fields e Rajanak [72].

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados dos cálculos de JO das linhas de força de transição de dipolo elétrico medida e calculada, para as transições do íon Er^{3+} observadas. São apresentados também os valores dos parâmetros Ω_t e o desvio padrão médio obtidos para as amostras TLZ:Er³⁺.

Tabela 4.4 – Comparação entre as linhas de força de transição de dipolo elétrico medida (S_{med}^{DE}) e calculada (S_{cal}^{DE}) e valores do desvio padrão médio (δ_{rms}) e dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_t).

Transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	λ (nm)	Concentração de Er_2O_3 (mol%)									
		0,2		0,35		0,5		1,0		2,0	
		S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20}$ cm ²)
${}^4I_{13/2}$	1520	3,238	2,859	3,139	2,809	3,363	2,988	3,007	2,735	2,612	2,419
${}^4I_{11/2}$	979	0,669	0,884	0,669	0,868	0,683	0,924	0,689	0,840	0,656	0,737
${}^4I_{9/2}$	802	0,216	0,253	0,268	0,252	0,257	0,245	0,357	0,271	0,330	0,277
${}^4F_{9/2}$	656	1,585	1,561	1,578	1,542	1,602	1,575	1,599	1,576	1,545	1,503
${}^4S_{3/2}$	546	0,274	0,398	0,261	0,391	0,301	0,419	0,329	0,378	0,332	0,330
${}^2H_{11/2}$	523	5,149	5,070	4,974	4,980	5,153	5,107	5,276	4,884	5,035	4,449
${}^4F_{7/2}$	489	0,877	1,329	0,929	1,308	0,953	1,380	0,975	1,288	0,905	1,160
${}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}$	450	0,292	0,631	0,332	0,620	0,338	0,664	0,337	0,599	0,321	0,524
${}^2H_{9/2}$	408	0,213	0,432	0,236	0,424	0,234	0,452	0,250	0,413	0,249	0,366
${}^4G_{11/2}$	380	6,461	6,523	6,412	6,408	6,535	6,571	5,979	6,284	5,268	5,723
${}^4G_{9/2}$	366	0,673	0,551	0,541	0,545	0,577	0,550	0,521	0,566	0,484	0,551
δ_{rms} ($\times 10^{-20}$)		0,272		0,231		0,263		0,261		0,300	
Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm ²)		6,093		5,976		6,153		5,783		5,172	
Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm ²)		1,362		1,353		1,307		1,468		1,517	
Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm ²)		1,802		1,770		1,896		1,711		1,495	

Fonte: O autor.

Os maiores valores para as linhas de força medida e calculada são observados para as transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (380 nm) e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (523 nm), as quais são classificadas como hipersensíveis. Uma transição é dita hipersensível quando segue as regras de seleção de dipolo elétrico e tem sua intensidade dominada pelo parâmetro Ω_2 . Além disso, a intensidade para transições deste tipo também está associada ao valor do tensor de elemento de matriz unitária (U^2) [50], que no caso do Er^{3+} são os maiores valores. Estas transições são muito sensíveis a variações ao redor do íon e apresentam intensidade maior que as demais, como observado nos espectros de absorção óptica (Figura 4.1 (a)). Consequentemente isto se reflete nos valores de $S_{JJ'}^{DE}$, onde as duas transições apresentam os maiores valores obtidos.

Com relação aos os parâmetros de Judd-Ofelt, na literatura podem ser encontrados diferentes valores para Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 dependendo da composição do vidro telureto [57, 58, 61, 114–117]. Porém, vale a pena destacar o trabalho de Kumar e colaboradores [118] que estudaram vidros teluretos na composição $75TeO_2-(15-x)ZnO-10Na_2O-xEr_2O_3$ ($x = 0, 5, 1, 2, \text{ e } 3$ mol%). Os valores dos parâmetros Ω_t obtidos neste trabalho estão próximos dos reportados pelos autores, sendo eles $\Omega_2 = 5,98 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 1,32 \times 10^{-20}$ cm² e $\Omega_6 = 1,47 \times 10^{-20}$ cm².

Pode-se observar que os parâmetros Ω_t apresentaram variações nos valores com o aumento da concentração de Er_2O_3 . Os parâmetros Ω_2 e Ω_6 apresentaram comportamento semelhante, tendo uma diminuição seguida por um aumento para amostra com 0,5 mol% e então diminuem novamente. O parâmetro Ω_4 apresentou um comportamento contrário a este, diminuindo os valores até 0,5 mol% seguido então de um aumento.

O parâmetro Ω_2 geralmente é relacionado a covalência entre o íon TR e os oxigênios,

e é sensível à assimetria do vidro e mudanças estruturais ao redor do íon dentro da matriz vítrea. Mais precisamente, quanto maior o valor de Ω_2 , mais covalente é a ligação química do íon TR com os vizinhos e/ou mais assimétrico é o ambiente ao redor deste íon [50, 56]. Já as mudanças nos parâmetros Ω_4 e Ω_6 , são em geral relacionadas a efeitos de longo alcance na matriz hospedeira. Ou seja, são relacionadas a propriedades como rigidez, densidade e índice de refração da matriz [58].

Vidros teluretos geralmente apresentam maiores valores para Ω_2 quando comparados a outros vidros óxidos [115]. Alguns autores atribuem isso à alta polarização do Te^{4+} e a assimetria ao redor do íon TR [56, 108]. Neste sentido, o comportamento do parâmetro Ω_2 para as amostras TLZ:Er³⁺: pode ser associado a uma mudança na polarizabilidade média devido a adição de Er_2O_3 . Dias e colaboradores [119] investigaram as características Raman de duas matrizes TLZ (TLZ1: 65TeO₂-15Li₂O-20ZnO e TLZ2: 60TeO₂-15Li₂O-25ZnO) dopadas com 0,2, 0,35, 0,5, 1,0 e 2,0 mol% de Er_2O_3 e observaram um efeito de *quenching* no ganho Raman, o qual foi associado à mudança de polarizabilidade devido a formação de diferentes unidades estruturais de TeO_n . Para a matriz TLZ1, que é a mesma deste trabalho, o efeito de *quenching* foi observado em 0,5 mol%. Unidades estruturais de TeO_4 e TeO_{3+1} apresentam polarizabilidade média maior que unidades de TeO_3 [120]. Assim, a diminuição nos valores de Ω_2 a partir de 0,5 mol% sugere que a adição de Er_2O_3 está favorecendo a formação de unidades de TeO_3 , fazendo com que a polarizabilidade ao redor dos íons de Er^{3+} diminua. Além disso, unidades de TeO_3 são estruturas com maior simetria que estruturas de TeO_{3+1} , portanto, um aumento no número destas unidades provoca também um aumento na simetria ao redor dos íons de Er^{3+} , o que também pode contribuir para a diminuição dos valores de Ω_2 .

Uma vez determinados os parâmetros Ω_t , foram então calculadas os demais parâmetros relacionados às propriedades radiativas dos íons de Er^{3+} na matriz. Para determinar estes parâmetros, novamente foram utilizados os elementos de matriz reduzida do operador U^t , obtidos da literatura [72]. Foram calculados os valores das probabilidades de transição radiativa dipolar elétrica, dipolar magnética e então a probabilidade de transição radiativa total $A_{J'J}$ (Eq. 2.18). Foram calculados também os valores para a razão de ramificação $\beta_{J'J}$ (Eq. 2.21) e o tempo de vida radiativo τ_{rad} (Eq. 2.19). Os valores obtidos para $A_{J'J}$ e $\beta_{J'J}$ para as amostras TLZ:Er³⁺ são apresentados na Tabela 4.5.

Percebe-se que os maiores valores, tanto para $A_{J'J}$ quanto para $\beta_{J'J}$, ocorrem para as transições dos níveis excitados para o nível fundamental. Sendo estas as principais emissões observadas experimentalmente, com exceção das transições do nível $^4\text{I}_{9/2}$, as quais não foram detectadas. Outra transição que apresentou valores significativos para $A_{J'J}$ e $\beta_{J'J}$ e que também foi observada experimentalmente, é a transição intermediária $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Desta maneira, pode-se dizer que estes resultados estão em boa concordância com aqueles obtidos através das medidas de luminescência.

Na Tabela 4.6 são apresentados os tempos de vida radiativos τ_{rad} , os tempos de vida experimentais τ_{exp} (já apresentados e discutidos anteriormente na seção 4.3), e também as

Tabela 4.5 – Valores da probabilidade de transição radiativa total ($A_{J',J}$) e da razão de ramificação ($\beta_{J',J}$) das amostras TLZ:Er³⁺.

Transição	Concentração de Er ₂ O ₃ (mol%)									
	0,2		0,35		0,5		1,0		2,0	
	$A_{J',J}$ (s ⁻¹)	$\beta_{J',J}$ (%)	$A_{J',J}$ (s ⁻¹)	$\beta_{J',J}$ (%)	$A_{J',J}$ (s ⁻¹)	$\beta_{J',J}$ (%)	$A_{J',J}$ (s ⁻¹)	$\beta_{J',J}$ (%)	$A_{J',J}$ (s ⁻¹)	$\beta_{J',J}$ (%)
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	213,18	100	198,33	100	188,89	100	230,10	100	245,86	100
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	360,31	99,9	350,17	99,9	364,76	99,9	348,64	99,6	317,70	96,3
→ ⁴ I _{13/2}	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	1,07	0,3	11,89	3,6
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	248,27	80,7	245,88	82,1	237,25	82,8	266,01	80,0	275,87	78,9
→ ⁴ I _{13/2}	58,83	19,1	52,98	17,7	48,60	16,9	66,25	19,9	73,33	20,9
→ ⁴ I _{11/2}	0,00	0,1	0,00	0,1	0,00	0,1	0,00	0,0	0,00	0,0
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	3011,21	94,9	2975,93	95,2	3034,10	95,6	3019,61	94,4	287,72	93,4
→ ⁴ I _{13/2}	111,96	3,5	108,28	3,4	105,47	3,3	118,16	3,6	121,64	3,9
→ ⁴ I _{11/2}	47,16	1,4	39,36	1,2	30,94	0,9	60,68	1,8	78,30	2,5
→ ⁴ I _{9/2}	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	3514,94	72,0	3452,76	72,2	3692,76	72,5	3306,91	71,4	2860,95	70,4
→ ⁴ I _{13/2}	1227,65	25,1	1200,27	25,1	1271,61	24,9	1173,27	25,3	1044,83	25,7
→ ⁴ I _{11/2}	73,60	1,5	70,38	1,4	71,46	1,4	74,19	1,6	71,31	1,7
→ ⁴ I _{9/2}	64,23	1,3	57,96	1,2	52,22	1,0	74,08	1,6	84,93	2,0
→ ⁴ F _{9/2}	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,03	0,0

Fonte: O autor.

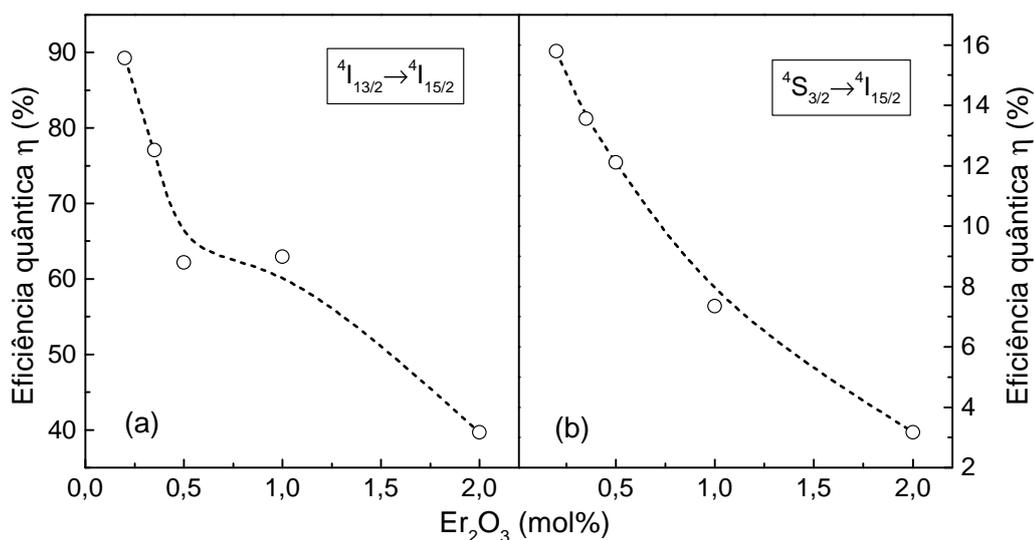
Tabela 4.6 – Valores dos tempos de vida radiativo (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}) e eficiência quântica de luminescência (η) das amostras TLZ:Er³⁺.

Er ₂ O ₃ (mol%)		Transição			
		⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}
0,2	τ_{rad} (ms)	4,690	2,775	0,315	0,204
	τ_{exp} (ms)	4,19	0,228	0,043	0,032
	η (%)	89,2	8,2	13,7	15,8
0,35	τ_{rad} (ms)	5,029	2,855	0,320	0,209
	τ_{exp} (ms)	3,87	0,222	0,042	0,028
	η (%)	77,0	7,7	13,0	13,6
0,5	τ_{rad} (ms)	5,293	2,740	0,315	0,196
	τ_{exp} (ms)	3,29	0,201	0,029	0,024
	η (%)	62,2	7,3	9,1	12,1
1,0	τ_{rad} (ms)	4,345	2,859	0,312	0,206
	τ_{exp} (ms)	2,73	0,180	0,023	0,016
	η (%)	62,9	6,3	7,4	7,3
2,0	τ_{rad} (ms)	4,067	3,033	0,325	0,246
	τ_{exp} (ms)	1,61	0,152	0,016	0,008
	η (%)	39,6	5,0	4,9	3,2

Fonte: O autor.

eficiências quânticas de luminescência η dos mesmos níveis, as quais foram obtidas com a equação (2.20). Na Figura 4.14 é apresentado o comportamento de η em função da quantidade de Er_2O_3 para as transições dos níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$.

Figura 4.14 – Valores da eficiência quântica de luminescência (η) em função da concentração de Er_2O_3 para as transições: (a) $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; (b) $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.



Fonte: O autor.

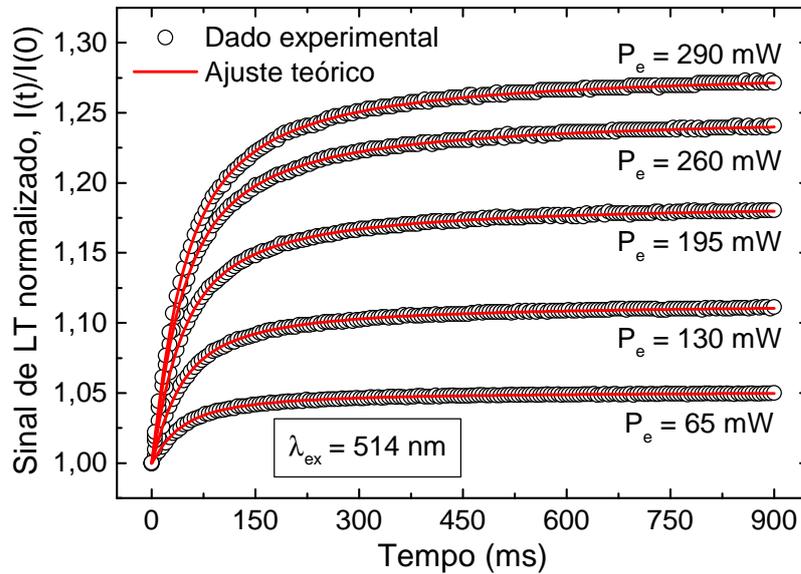
Observa-se para as duas transições que ocorre uma diminuição na eficiência quântica a medida que a quantidade de Er_2O_3 aumenta. Para a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1550 nm) os valores diminuem de 89,2 para 39,6 %. Esta diminuição pode ser associada a um aumento na taxa de processos não radiativos, como transferência de energia entre os íons ou ainda para grupos OH^- , uma vez que estes processos dependem da concentração do dopante [50, 77]. Para esta transição, os valores máximos de eficiência quântica obtidos para vidros $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ [56], vidros $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ [118] e vidros $\text{TeO}_2\text{-ZnO-LiF}$ [61], são maiores que os obtidos para as amostras TLZ:Er^{3+} . Os valores reportados para as outras composições são respectivamente 90,5%, 100,0% e 96,0%.

Os valores de η para a transição do nível $^4\text{S}_{3/2}$ (552 nm) diminuem de 15,8 para 3,2%. Estes valores são maiores quando comparados aos reportados para vidros $\text{TeO}_2\text{-ZnO-LiF}$ [61], os quais variam de 11,3 a 0,7%. Os baixos valores de eficiência obtidos para esta transição podem ser atribuídos ao baixo *gap* de energia com o nível inferior $^4\text{F}_{9/2}$ e o efeito de termalização com o nível $^2\text{H}_{11/2}$ [61].

4.6 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA

As medidas de lente térmica foram realizadas com excitação em dois comprimentos de onda diferentes, como descrito anteriormente. Assim, primeiramente serão apresentados os resultados das medidas sob excitação em 514 nm e em seguida os resultados das medidas sob excitação em 488 nm. Na Figura 4.15 são apresentadas, como exemplo, as curvas com os transientes normalizados obtidos para a matriz hospedeira (0,0 mol% de Er_2O_3) sob diferentes potências P_e . As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste dos dados experimentais com a equação (2.32) para a intensidade $I_{LT}(t)$ do sinal.

Figura 4.15 – Transientes de LT normalizados para a matriz hospedeira sob excitação em 514 nm para diferentes valores de P_e . Os círculos representam os dados experimentais enquanto que as linhas contínuas representam os respectivos ajustes.



Fonte: O autor.

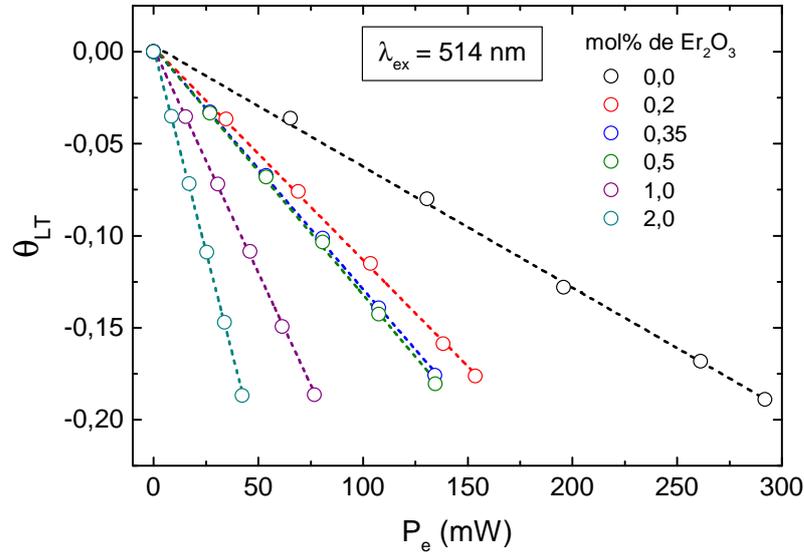
Dos ajustes são obtidos os valores de t_c , que é a constante de tempo térmica característica do material, e θ_{LT} , que é o parâmetro que relaciona as propriedades térmicas e ópticas da amostra. A expressão para o parâmetro θ_{LT} dada pela equação (2.31) é válida quando toda a energia absorvida é convertida em calor. Porém, como as amostras dopadas apresentam luminescência, a expressão deve ser modificada e um fator deve ser introduzido para levar em consideração a energia emitida [121]. Assim, θ_{LT} foi reescrito para a matriz e para as amostras dopadas como:

$$\theta_{LT,b} = -\frac{P_e L}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} A_{e,b} \phi_b \quad (4.2)$$

$$\theta_{LT,d} = -\frac{P_e L}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} (A_{e,b} \phi_b + A_{e,d} \phi_d) \quad (4.3)$$

em que o subíndice b refere-se a matriz hospedeira e o subíndice d as amostras dopadas. Na Figura 4.16 é apresentado o comportamento do parâmetro θ_{LT} em função dos valores da potência absorvida P_e para todas as amostras.

Figura 4.16 – Parâmetro θ_{LT} em função da potência P_e para todas as amostras. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para as respectivas amostras.



Fonte: O autor.

Da Figura 4.16 é possível perceber que tanto para a matriz quanto para as amostras dopadas, o parâmetro θ_{LT} varia linearmente com o aumento da potência, estando de acordo com as equações (4.2) e (4.3). Percebe-se também que as amostras dopadas com 0,35 e 0,5 mol% de Er₂O₃ apresentam resultados muito próximos, isto pode ser associado ao fato que estas amostras apresentam valores do coeficiente de absorção também próximos para este comprimento de onda (Apêndice A). O coeficiente angular, obtido a partir do ajuste linear das curvas, fornece o valor de θ_{LT}/P_e para cada amostra. Estes valores foram utilizados para determinar ϕ_b e ϕ_d , que representam a fração energia absorvida que é convertida em calor.

Outro dado importante para o cálculo de ϕ_b e ϕ_d é o valor do coeficiente de variação do caminho óptico $\frac{ds}{dT}$. Para estimar os valores de $\frac{ds}{dT}$ das amostras foi utilizado um método alternativo, como proposto no trabalho de Belançon e colaboradores [122]. O método consiste em combinar as equações para θ_{LT} (Eq. 2.31) e θ_{ET} (Eq. 2.38) e, a partir da razão entre elas, obter uma relação que resulta no valor do coeficiente de variação do caminho óptico. Desta forma, a expressão para $\frac{ds}{dT}$ pode ser escrita como:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{\alpha_T(1 + \nu)}{L} \frac{\theta_{LT}}{\theta_{ET}} \quad (4.4)$$

Assim, os valores de $\frac{ds}{dT}$ foram calculados a partir dos valores de θ_{LT} e θ_{ET} provenientes dos ajustes dos dados experimentais, da espessura (L) das amostras, do coeficiente de expansão térmica linear (α_T), o qual foi medido e os resultados são apresentados no Apêndice A, e do valor para a razão de Poisson (ν) encontrado na literatura.

Outros dados necessários para a determinação do valor da fração de energia absorvida que é convertida em calor são a condutividade térmica (k) e o coeficiente de absorção (A_e). A condutividade térmica foi calculada a partir dos valores da difusividade térmica, obtida dos ajustes, do calor específico e da densidade. Os resultados para as medidas de calorimetria são apresentados no Apêndice A, enquanto que os resultados das medidas de densidade são apresentados no Apêndice A. Os valores do coeficiente de absorção nos comprimentos de onda utilizados foram determinados através da razão de intensidade transmitida pela amostra em função da espessura. Os resultados obtidos são apresentados no Apêndice A.

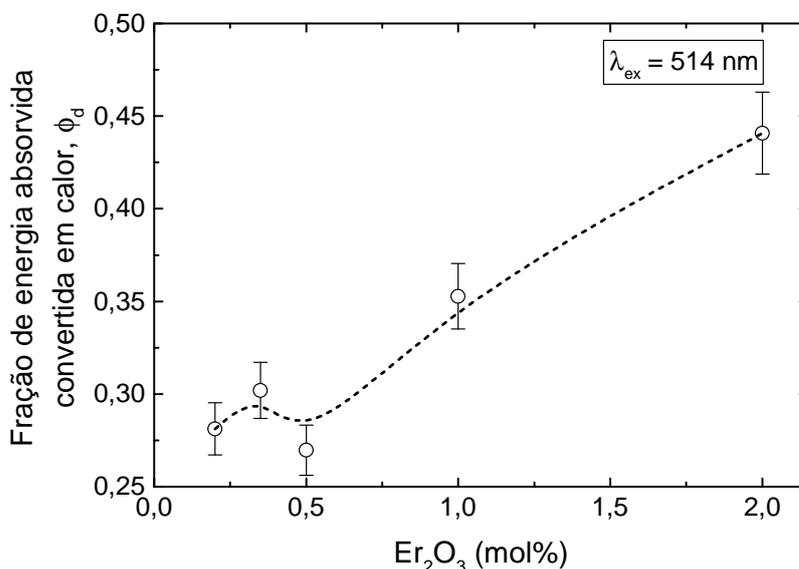
Após serem obtidos os dados necessários, a próxima etapa foi determinar o valor da fração de energia absorvida que é convertida em calor. Em geral, para amostras que não apresentam luminescência tem-se que $\phi = 1$, ou seja, toda a energia absorvida é convertida em calor [84]. Isto seria o esperado para a matriz, uma vez que esta não possui íons luminescentes e também não apresentou emissão durante as medidas de luminescência nos comprimentos de onda utilizados para excitação. Porém, ao se realizar o cálculo de ϕ_b foi encontrado o valor de $\phi_b = 0,61 \pm 0,03$, indicando que além de processos não radiativos outros processos também poderiam estar ocorrendo.

Nos trabalhos de Costa e colaboradores [123, 124] os autores reportaram a ocorrência de luminescência para amostras compostas apenas por $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$. A emissão observada foi atribuída a transições entre os níveis de energia de centros de Te^{4+} presentes nas amostras. A máxima emissão ocorre na região do vermelho, centrada em 645 nm, com a banda de excitação máxima variando no intervalo de 400 a 360 nm. No entanto, dos resultados apresentados pelos autores, pode-se perceber que para comprimentos de onda de excitação maiores também ocorre emissão na mesma região, porém com menor intensidade.

A formação destes centros de Te^{4+} nas amostras aqui estudadas também é possível de ocorrer. Assim, a presença destes centros emissores pode estar influenciando no efeito e, conseqüentemente, no resultado nas medidas de LT. Isto justificaria o fato da matriz hospedeira apresentar um valor de ϕ_b diferente do esperado.

Este efeito observado na matriz hospedeira foi levado em consideração ao serem realizados os cálculos da fração de energia que é convertida em calor para as amostras dopadas, ϕ_d , por isso o termo $A_{e,b}\phi_b$ aparece na equação (4.3). Assim, o efeito devido a contribuição da matriz é subtraído, resultando apenas no efeito dos íons de Er^{3+} . Os valores de ϕ_d em função da quantidade de Er_2O_3 são apresentados na Figura 4.17.

Figura 4.17 – Valores de ϕ_d em função da concentração de Er_2O_3 para as amostras TLZ: Er^{3+} . Valores obtidos a partir das medidas de LT sob excitação em 514 nm. A linha tracejada é apenas uma guia visual.



Fonte: O autor.

Percebe-se da Figura 4.17, que dada a ordem de grandeza da incerteza, não há variação expressiva nos valores de ϕ_d até a amostra com 0,5 mol% de Er_2O_3 , seguida de um aumento relevante para maiores concentrações. Este aumento significa que da energia absorvida pelos íons de Er^{3+} uma maior parcela está sendo convertida em calor, ou seja, dissipada por processos não radiativos, os quais fazem com que a eficiência quântica de luminescência dos íons diminua.

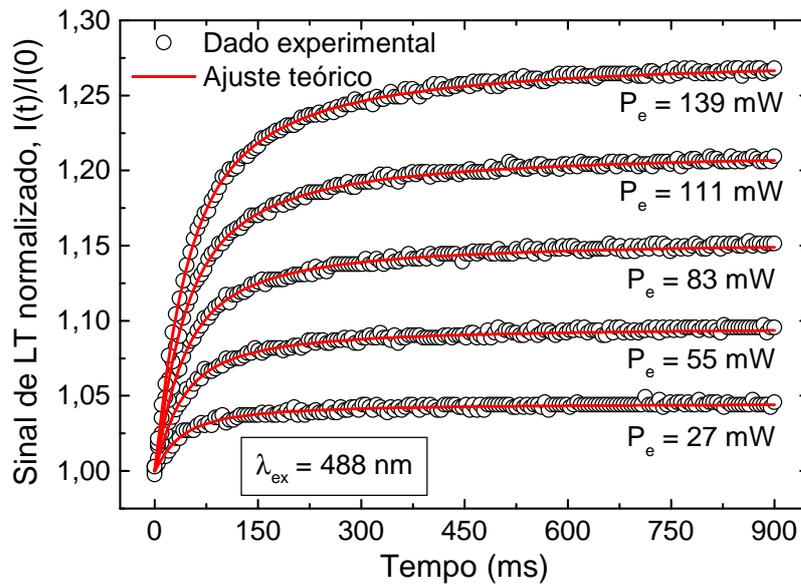
A fração de energia absorvida que é convertida em calor está relacionada com a eficiência quântica de luminescência por $\phi = 1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle}$ [121]. Porém, esta expressão só é válida para sistemas com apenas um nível emissor [125]. Assim, não pode ser usada diretamente para calcular a eficiência quântica das amostras TLZ: Er^{3+} , uma vez que no comprimento de onda utilizado para excitação, os íons de érbio possuem mais níveis emissores. Uma relação válida para ϕ deve depender de λ_e e da eficiência quântica dos diferentes níveis emissores [125].

Para encontrar esta relação é preciso realizar a modelagem da dinâmica populacional do sistema para o determinado comprimento de onda utilizado para excitação. Isto é feito utilizando um sistema de equações de taxa, as quais devem levar em conta as probabilidades de emissão de luz, de fônons e probabilidades de transferência de energia. Considerando o número de níveis emissores e os possíveis processos que podem estar ocorrendo após a excitação dos íons de Er^{3+} para níveis superiores, como $^4\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$, a modelagem através destas equações de taxa se torna um trabalho árduo e não trivial.

Portanto, mais estudos são necessários para que estas equações possam ser escritas e resolvidas de maneira que descrevam corretamente o sistema estudado, e assim a eficiência quântica de luminescência das amostras TLZ: Er^{3+} possa ser determinada através da técnica de lente térmica com maior precisão.

Com relação aos resultados das medidas sob excitação em 488 nm, os quais serão abordados a partir de agora, estes apresentaram algumas diferenças dos obtidos sob excitação em 514 nm. A Figura 4.18 traz como exemplo as curvas com os transientes normalizados obtidos para a matriz hospedeira sob diferentes valores de P_e . Os dados experimentais também foram ajustados com a equação (2.32).

Figura 4.18 – Transientes de LT normalizados para a matriz hospedeira sob excitação em 488 nm para diferentes valores de P_e . Os círculos representam os dados experimentais enquanto que as linhas contínuas representam os respectivos ajustes.



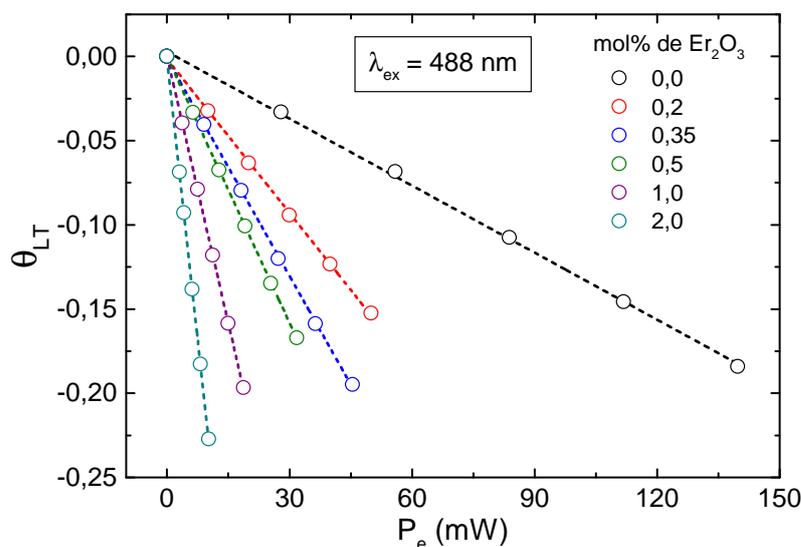
Fonte: O autor.

Assim como para o caso da excitação em 514 nm, as equações (4.2) e (4.3) descrevem o parâmetro θ_{LT} para as amostras matriz e dopadas, respectivamente. Os valores de θ_{LT} obtidos a partir das medidas sob excitação em 488 nm, são apresentados na Figura 4.19 em função da potência absorvida P_e .

Da Figura 4.19 é possível perceber que para a matriz hospedeira foram necessários maiores valores de potência para a realização das medidas, isto devido ao baixo valor do coeficiente de absorção quando comparado às demais amostras. Mesmo assim, o parâmetro θ_{LT} apresentou comportamento linear com a variação da potência. Os valores de θ_{LT}/P_e , obtidos dos ajustes lineares, também foram utilizados para determinar ϕ_b e ϕ_d .

Novamente foi encontrado para a matriz um valor de ϕ_b diferente do esperado, sendo agora $\phi_b = 0,55 \pm 0,03$. Este valor é ligeiramente menor comparado ao valor obtido para a medida em 514 nm. Como discutido anteriormente, o fato do valor obtido ser diferente do esperado pode ser atribuído a presença dos centros de Te^{4+} , os quais podem estar absorvendo energia e reemitindo em comprimentos de onda maiores, porém com muito baixa intensidade.

Figura 4.19 – Parâmetro θ_{LT} em função da potência P_e para todas as amostras. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para as respectivas amostras.



Fonte: O autor.

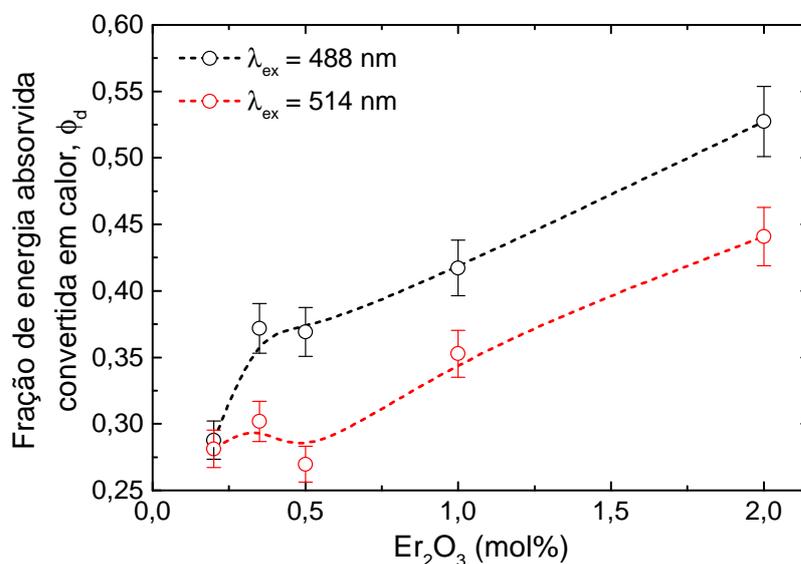
Na Figura 4.20 são apresentados os valores de ϕ_d obtidos para os dois comprimentos de onda nos quais as medidas foram realizadas. Pode-se perceber que para a excitação em 488 nm, as amostras também apresentaram como comportamento geral um aumento nos valores de ϕ_d com o aumento da quantidade do dopante. Para a amostra com 0,2 mol% de Er_2O_3 as medidas apresentam valores próximos para ϕ_d , porém para as demais amostras ocorre uma diferença expressiva dos valores, sendo estes maiores para as medidas em 488 nm. Esta diferença indica que quando a excitação é feita em 488 nm, outros processos não radiativos podem estar ocorrendo além daqueles para a excitação em 514 nm. Assim, uma maior fração de energia é dissipada na forma de calor pelas amostras quando excitadas neste comprimento de onda.

É importante destacar que o comportamento de ϕ_d está condizente com os resultados obtidos para as medidas de luminescência. O aumento observado nos valores de ϕ_d para concentrações acima de 0,5 mol% de Er_2O_3 pode ser associado também aos processos de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} , responsáveis pelo efeito de *quenching* de luminescência apresentado pelas amostras.

Como para o caso da excitação em 514 nm, para quantificar corretamente a eficiência quântica das amostras TLZ: Er^{3+} através das medidas de LT, é necessário que as equações de taxa para o sistema sejam resolvidas, e assim uma relação entre ϕ e a eficiência dos diferentes níveis emissores possa ser estabelecida, as quais serão efetuadas em trabalhos futuros.

Outro dado obtido dos ajustes é a constante de tempo térmica característica do material (t_c). A partir dela pode ser calculada a difusividade térmica do material usando a expressão $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$, em que ω_{0e} é o raio do feixe de excitação na amostra medido experimentalmente. Para as amostras TLZ: Er^{3+} os valores da difusividade térmica, obtidos pelas medidas de LT, variam entre $2,5 \pm 0,1$ a $2,8 \pm 0,1 \times 10^{-7}$ m²/s. Na Figura 4.21 são apresentados os valores para todas

Figura 4.20 – Valores de ϕ_d em função da concentração de Er_2O_3 para as amostras TLZ: Er^{3+} . Valores obtidos a partir das medidas de LT sob excitação em 488 nm e 514 nm. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.

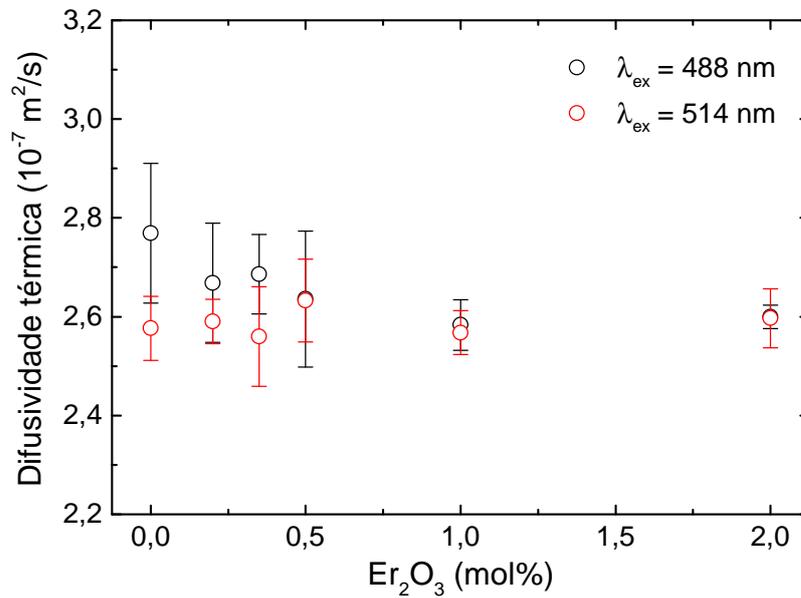


Fonte: O autor.

as amostras, obtidos das medidas em ambos os comprimentos de onda.

Percebe-se que a matriz hospedeira apresentou a maior diferença entre os valores para os dois comprimentos de onda, ficando próximo ao limite do desvio padrão. As melhores concordâncias entre os valores foram para as amostras com 0,5 e 2,0 mol% de Er_2O_3 , enquanto que as demais não apresentaram diferenças expressivas. Para amostras de vidros teluretos na composição de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$, Lima e colaboradores [89] encontraram valores para a difusividade térmica variando entre $2,7 \pm 0,1$ a $3,0 \pm 0,1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Enquanto que Pilla e colaboradores [126] encontraram valores variando entre $2,9 \pm 0,2$ a $3,1 \pm 0,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ para vidros compostos por $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$. Portanto, pode-se dizer que os valores da difusividade térmica obtidos para as amostras TLZ: Er^{3+} estão um pouco abaixo, porém ainda de acordo com os reportados na literatura.

Figura 4.21 – Difusividade térmica em função da concentração de Er_2O_3 . Valores obtidos a partir das medidas de LT sob excitação em 488 nm e 514 nm.



Fonte: O autor.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO

Diferente das medidas de lente térmica, para a técnica de espelho térmico apenas um comprimento de onda de excitação foi utilizado. A análise foi realizada de forma semelhante, primeiramente foi feito o ajuste dos dados experimentais com o modelo teórico e a partir destes resultados foram determinados os valores de θ_{ET}/P_e , ϕ e também da difusividade térmica.

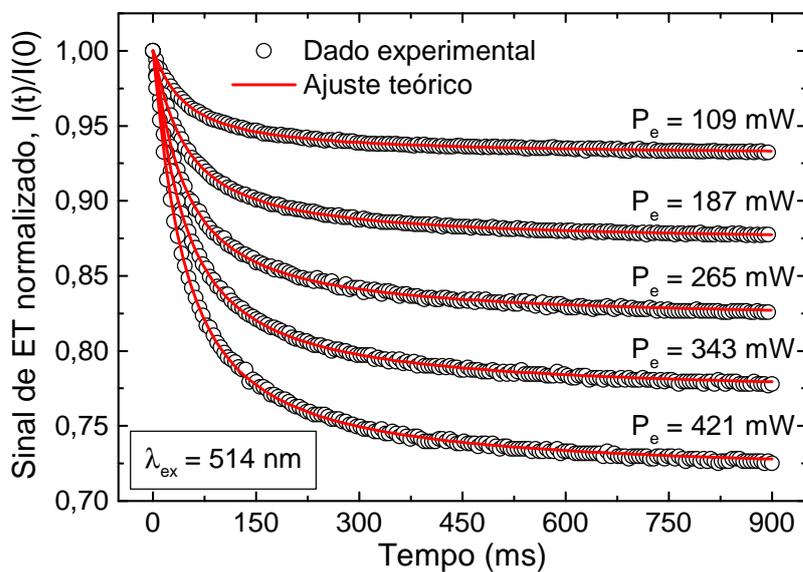
Na Figura 4.22 são apresentadas, como exemplo, os transientes normalizados obtidos das medidas de ET para a matriz hospedeira em diferentes potências P_e . O ajuste dos dados experimentais, representados pela linhas contínuas em vermelhos, foram realizados com a equação (2.39) para a intensidade do sinal $I_{ET}(t)$.

Assim como para o caso das medidas de LT, o parâmetro θ_{ET} precisou ser reescrito para levar em consideração as contribuições da matriz e do íon no sinal de espelho térmico. Portanto a equação (2.38) foi reescrita para a matriz e para as amostras dopadas, respectivamente, como:

$$\theta_{ET,b} = -\frac{P_e \alpha_T (1 + \nu)}{\lambda_p k} A_{e,b} \phi_b \quad (4.5)$$

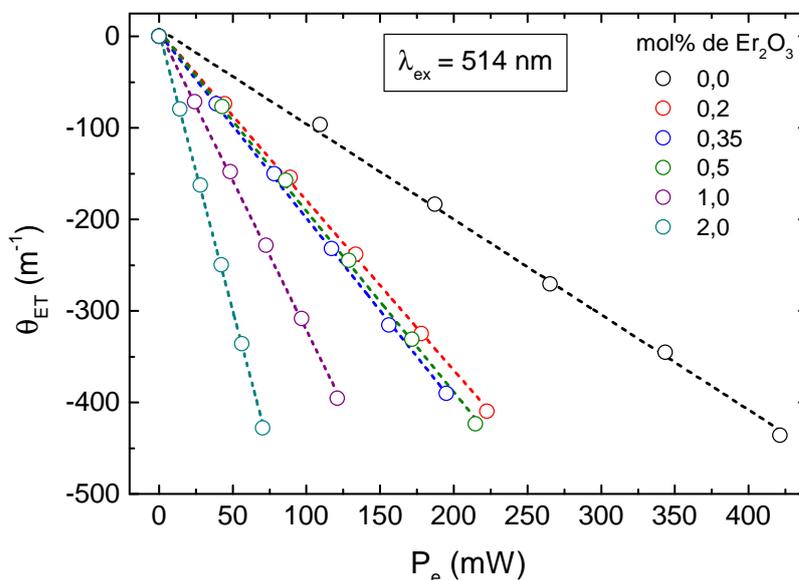
$$\theta_{ET,d} = -\frac{P_e \alpha_T (1 + \nu)}{\lambda_p k} (A_{e,b} \phi_b + A_{e,d} \phi_d) \quad (4.6)$$

Figura 4.22 – Transientes de ET normalizados para a matriz hospedeira sob excitação em 514 nm para diferentes valores de P_e . Os círculos representam os dados experimentais enquanto que as linhas contínuas representam os respectivos ajustes.



Fonte: O autor.

Figura 4.23 – Parâmetro θ_{ET} em função da potência P_e para todas as amostras. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para as respectivas amostras.



Fonte: O autor.

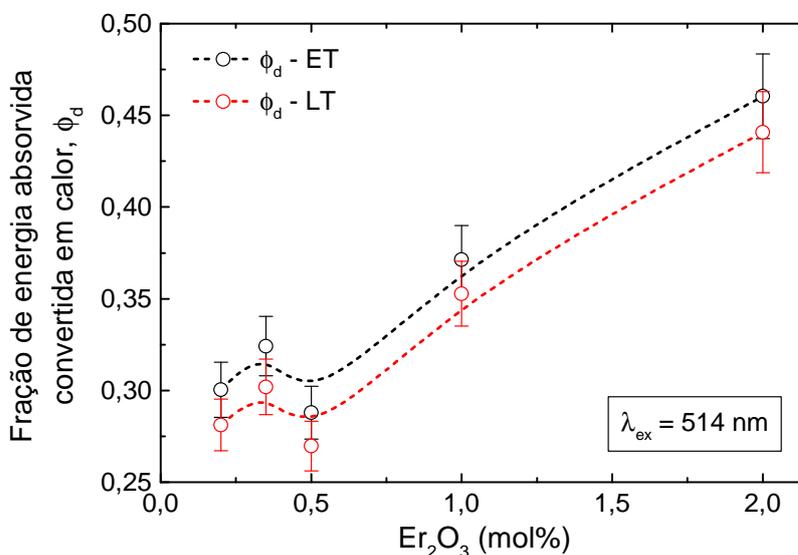
O comportamento do parâmetro θ_{ET} em função da potência absorvida P_e para todas as amostras é apresentado na Figura 4.23. Pode-se perceber que todas apresentaram um comportamento linear, estando de acordo com as equações anteriores. Percebe-se também que as amostras com 0,35 e 0,5 mol% de Er_2O_3 apresentaram curvas com coeficientes angulares próximos, porém

neste caso a amostra com 0,5 mol% apresentou um valor maior, diferente do comportamento observado nas medidas de LT.

Novamente os valores de θ_{ET}/Pe , obtidos dos coeficientes angulares das retas ajustadas, foram utilizados juntamente com os demais dados para determinar os valores de ϕ_b e ϕ_d . Para a razão de Poisson, outro dado necessário, foi utilizado o valor de $\nu = 0,247$ [127], encontrado na literatura para vidros teluretos.

Os resultados obtidos tanto para ϕ_b quanto ϕ_d pela técnica de espelho térmico estão condizentes com os obtidos pela técnica de lente térmica. Primeiramente com relação a fração de energia absorvida que é convertida em calor pela matriz hospedeira, os valores praticamente não apresentaram diferenças, sendo $\phi_b = 0,61 \pm 0,03$ para a técnica de LT e $\phi_b = 0,60 \pm 0,03$ para a técnica de ET. E como já discutido, o valor de ϕ_b ser diferente de 1, como geralmente é encontrado para amostras sem dopantes, pode ser atribuído à presença de centros de Te^{4+} atuando como centros emissores [123, 124]. Com relação aos valores para as amostras dopadas, ϕ_d , estes são apresentados na Figura 4.24, juntamente com os resultados obtidos das medidas de lente térmica para comparação das técnicas.

Figura 4.24 – Valores de ϕ_d em função da concentração de Er_2O_3 para as amostras TLZ:Er³⁺. Valores obtidos a partir das medidas de ET e LT, ambas sob excitação em 514 nm. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.



Fonte: O autor.

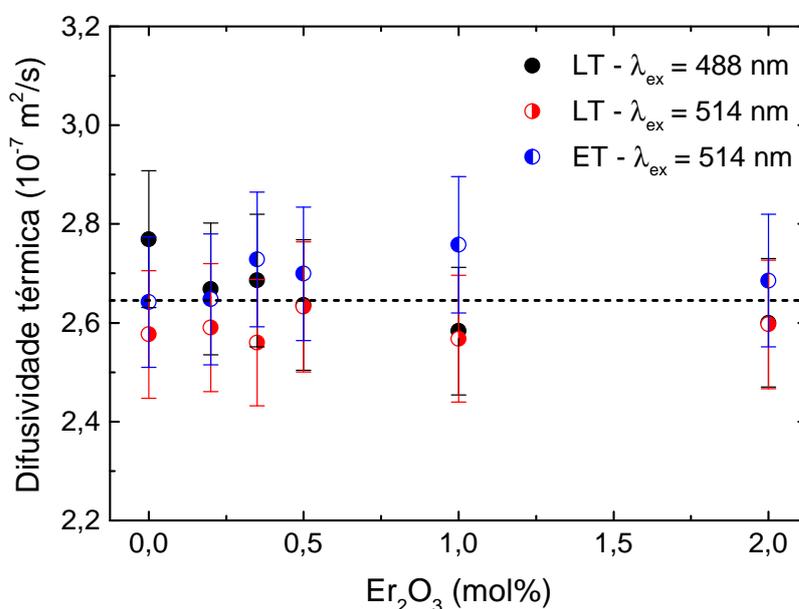
Pode-se perceber que os valores de ϕ_d para a técnica de ET são ligeiramente maiores que os obtidos por LT. Porém, ao se comparar o comportamento do parâmetro em função da quantidade de Er_2O_3 , percebe-se que ambas as técnicas apresentaram o mesmo resultado, sem variação expressiva até a amostra com 0,5 e então um aumento relevante para as amostras com 1,0 e 2,0 mol% de Er_2O_3 .

Apesar da pequena diferença nos valores, esta concordância no comportamento do parâmetro ϕ_d é um bom indicativo de que os resultados obtidos pela duas técnicas estão corretos.

Porém, para uma melhor interpretação e discussão destes resultados, é preciso que a modelagem da dinâmica populacional seja feita através das equações de taxa. Somente desta forma, os diferentes níveis emissores poderão ser relacionados com os valores de ϕ_d , obtidos tanto da técnica de LT quanto de ET, e com isso, a eficiência quântica de luminescência das amostras TLZ:Er³⁺ poderá ser determinada com maior precisão.

Outro resultado obtido foi a difusividade térmica das amostras. Para a técnica de ET os valores ficaram entre $2,6 \pm 0,1$ a $2,7 \pm 0,2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Na Figura 4.25 são apresentados estes resultados em função da concentração de Er₂O₃. São apresentados também os valores obtidos das medidas de LT para comparação dos resultados.

Figura 4.25 – Difusividade térmica em função da concentração de Er₂O₃. Valores obtidos a partir das medidas de LT sob excitação em 488 nm e 514 nm e ET sob excitação em 514 nm. A linha tracejada representa o valor médio de todas as medidas



Fonte: O autor.

A linha tracejada na figura representa o valor médio obtido a partir de todas as medidas, o qual foi de $2,6 \pm 0,1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Percebe-se que os valores da difusividade térmica obtidos por ET são em geral maiores que para LT, principalmente para as medidas no mesmo comprimento de onda de excitação. Porém, considerando o desvio padrão, essa diferença não é significativa. Assim, pode-se dizer que os valores obtidos pela duas técnicas estão em boa concordância. E como discutido anteriormente, os resultados também estão de acordo com os valores da difusividade térmica para vidros teluretos reportados na literatura [89, 126].

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades térmicas, ópticas, espectroscópicas e termo-ópticas de amostras vidros teluretos no sistema $65\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O-}20\text{ZnO}$ dopadas com diferentes concentrações de Er_2O_3 . Os resultados obtidos através das medidas de absorção óptica mostraram que os íons de Er^{3+} foram incorporados à matriz vítrea de maneira eficaz, apresentando as bandas características do íon e um comportamento linear em função da concentração.

Os resultados obtidos pela técnica de luminescência mostraram que quando excitadas em 488 nm, as amostras apresentam emissão na região do visível, sendo as duas bandas mais intensas em 529 nm e 552 nm. Foi observado também o efeito de *quenching* para concentrações maiores que 0,5 mol% de Er_2O_3 , que pode ser atribuído a processos de relaxação cruzada e transferência de energia. As bandas na região do infravermelho próximo, em 992 e 1550 nm, apresentaram um aumento relativo na intensidade de emissão com o aumento da quantidade de Er_2O_3 . As curvas de decaimento para as transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ apresentaram comportamento não exponencial, que pode ser associado a processos de relaxação cruzada. Já na região do infravermelho, transições $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, as curvas apresentaram comportamento de uma exponencial simples. Os valores dos tempos de vida encontrados para estas transições são ligeiramente maiores que os reportados na literatura para outros vidros teluretos contendo ZnO e dopados com íons de Er^{3+} .

Sob excitação em 975 nm as amostras apresentaram luminescência de conversão ascendente, com bandas nas regiões do verde e vermelho e um aumento na intensidade relativa da banda em 667 nm com o aumento da concentração de Er_2O_3 . A dependência quadrática da intensidade de emissão em função da potência de excitação indica que dois fótons contribuem para o processo de conversão ascendente, porém esta dependência pode ser associada a processos de transferência de energia ou absorção de estado excitado. Ainda sob excitação em 975 nm, foi observado um aumento da largura à meia na banda de emissão em 1550 nm, passando de 76 nm para 116 nm, para a amostra com 2,0 mol% de Er_2O_3 . Em outros vidros teluretos, um alargamento de banda desta ordem só é obtido com concentrações maiores, assim, as amostras TLZ: Er^{3+} apresentam uma vantagem em relação as demais, já que menores concentrações de dopante são necessárias para um mesmo alargamento, tornando-as atraentes para aplicações como amplificadores de banda.

Os resultados obtidos a partir dos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt apresentaram boa concordância entre os valores das linhas de força de dipolo elétrico medida e calculada, indicando uma boa qualidade dos resultados. Foi observada também uma variação dos parâmetros Ω_t em função da variação da quantidade de dopante. O comportamento do parâmetro Ω_2 pode ser associado as mudanças na simetria e na polarizabilidade local devido a formação de unidades de TeO_3 que ocorre com a adição de Er_2O_3 . Em relação a eficiência quântica de luminescência, os valores obtidos para a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1550 nm) diminuíram de 89,2 para 39,6 %, sendo este valor máximo menor que os reportados para algumas composições contendo TeO_2 e

ZnO. Para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (552 nm) os valores passaram de 15,8 para 3,2%, os quais são maiores quando comparados aos obtidos para vidros TeO₂-ZnO-LiF.

As propriedades termo-ópticas das amostras foram caracterizadas pelas técnicas de lente térmica e espelho térmico. Em relação a difusividade térmica, os valores obtidos pela duas técnicas estão em boa concordância entre si e com os valores reportados na literatura para vidros teluretos.

Outro dado obtido das medidas de lente e espelho térmico é a quantidade de energia absorvida que é convertida em calor (ϕ). Para a matriz hospedeira, em ambas as técnicas, foram obtidos valores de ϕ diferentes de 1, o qual seria o valor esperado para a amostra que não apresenta luminescência. Esta diferença observada pode estar associada a possível formação e de centros emissores Te⁴⁺ nas amostras.

Este efeito apresentado pela matriz precisou ser levado em conta para o cálculo de ϕ das amostras dopadas, assim as correções foram realizadas para que apenas os efeitos dos íons de Er³⁺ nas amostras fossem avaliados. Os resultados obtidos apresentaram valores muito próximos e comportamento semelhante em função da quantidade de Er₂O₃, indicando que estes resultados estão de acordo entre as técnicas. O comportamento de ϕ_d , tanto para LT quanto para ET, também está em concordância com os resultados das medidas de luminescência, apresentando um aumento expressivo nos valores de ϕ_d para concentrações maiores que 0,5 mol% de Er₂O₃. Este aumento pode ser associado aos processos de transferência de energia envolvendo os íons de Er³⁺, os quais afetam diretamente os valores da fração de energia absorvida que é convertida em calor.

Como perspectivas futuras para este trabalho, tem-se o estudo e a realização da modelagem da dinâmica populacional do sistema através do conjunto das equações de taxa. Isto fornecerá uma melhor descrição e, conseqüentemente, um melhor entendimento dos processos que estão ocorrendo e influenciando na geração de calor nas amostras. Desta maneira, a eficiência quântica obtida através das técnicas de lente térmica e espelho térmico poderá ser determinada com maior precisão e então comparada com os resultados obtidos a partir dos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt.

REFERÊNCIAS

- 1 ROMAN, J. et al. Ion-exchanged Er/Yb waveguide laser at 1.5 μm pumped by laser diode. *Electronics Letters*, v. 31, n. 16, p. 1345–1346, 1995.
- 2 AIGOUY, L. et al. Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 18, p. 184105, 2005.
- 3 SMART, R. et al. Cw room temperature upconversion lasing at blue, green and red wavelengths in infrared-pumped Pr^{3+} -doped fluoride fibre. *Electronics Letters*, v. 27, n. 14, p. 1307–1309, 1991.
- 4 MORI, A.; OHISHI, Y.; SUDO, S. Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier. *Electronics Letters*, v. 33, n. 10, p. 863–864, 1997.
- 5 LIN, H. et al. Er^{3+} doped $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glasses for optical waveguide laser and amplifier. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, n. 7, p. 812, 2003.
- 6 ROHWER, L. S.; MARTIN, J. E. Measuring the absolute quantum efficiency of luminescent materials. *Journal of Luminescence*, v. 115, n. 3, p. 77–90, 2005. ISSN 0022-2313.
- 7 SOGA, K.; INOUE, H.; MAKISHIMA, A. Calculation and simulation of spectroscopic properties for rare earth ions in chloro-fluorozirconate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 274, n. 1, p. 69–74, 2000.
- 8 SIDEBOTTOM, D. L. et al. *Structure and optical properties of rare earth-doped zinc oxyhalide tellurite glasses*. [S.l.], 1997.
- 9 EL-MALLAWANY, R. The optical properties of tellurite glasses. *Journal of applied physics*, v. 72, n. 5, p. 1774–1777, 1992.
- 10 TANAKA, K. et al. Second harmonic generation in electrically poled $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 185, n. 1-2, p. 123–126, 1995.
- 11 EL-MALLAWANY, R.; ABDALLA, M. D.; AHMED, I. A. New tellurite glass: Optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, n. 2, p. 291–296, 2008.
- 12 IDALGO, E. *Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos*. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) — Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Ilha Solteira, 2009.
- 13 NASU, H. et al. Third harmonic generation from $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-TeO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 124, n. 2-3, p. 275–277, 1990.
- 14 NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 12, n. 13, p. 2475, 1979.
- 15 ARNAUDOV, M.; DIMITRIEV, Y. Study on the structural transition in binary tellurite glasses by means of reduced infrared spectra. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 42, n. 2, p. 99–102, 2001.

- 16 DUTREILH-COLAS, M. et al. New TeO₂ based glasses for nonlinear optical applications: study of the Tl₂O-TeO₂-Bi₂O₃, Tl₂O-TeO₂-PbO and Tl₂O-TeO₂-Ga₂O₃ systems. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 44, n. 5, p. 349–352, 2003.
- 17 MANNING, S.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; MONRO, T. M. Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres. *Optical Materials Express*, v. 2, n. 2, p. 140–152, 2012.
- 18 MANIKANDAN, N.; RYASNYANSKIY, A.; TOULOUSE, J. Thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-BaO glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, n. 5, p. 947–951, 2012.
- 19 WANG, J.; VOGEL, E.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. *Optical Materials*, v. 3, n. 3, p. 187 – 203, 1994.
- 20 GEBAVI, H. et al. Spectroscopy and optical characterization of thulium doped TZN glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, n. 13, p. 135104, 2010.
- 21 VERMELHO, M. V. D. et al. Thermally enhanced cooperative energy-transfer frequency upconversion in terbium and ytterbium doped tellurite glass. *Journal of Luminescence*, v. 102, p. 762–767, 2003.
- 22 LEDEMI, Y. et al. Multicolor up conversion emission and color tunability in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ triply doped heavy metal oxide glasses. *Optical Materials*, v. 33, n. 12, p. 1916–1920, 2011.
- 23 DOUSTI, M. R. et al. Er³⁺-doped zinc tellurite glasses revisited: Concentration dependent chemical durability, thermal stability and spectroscopic properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 429, p. 70 – 78, 2015.
- 24 VETRONE, F. et al. 980 nm excited upconversion in an Er-doped ZnO-TeO₂ glass. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 10, p. 1752–1754, 2002.
- 25 CONTI, G. N. et al. Characterization of ion-exchanged waveguides in tungsten tellurite and zinc tellurite Er³⁺-doped glasses. *Optical Engineering*, v. 42, n. 10, p. 2805–2811, 2003.
- 26 BABU, P. et al. 1.55 μ m emission and upconversion properties of Er³⁺-doped oxyfluorotellurite glasses. *Chemical Physics Letters*, v. 445, n. 4, p. 162 – 166, 2007.
- 27 PIAZZETTA, R. L. S. *Comportamento óptico e térmico em função da estrutura do do sistema vítreo TeO₂-Li₂O-ZnO*. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências \ Física) — Universidade Estadual Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.
- 28 NOVATSKI, A. et al. Thermal and optical properties of lithium-zinc-tellurite glasses. *Materials Chemistry and Physics*, v. 231, p. 150 – 158, 2019.
- 29 GOMES, J. L. et al. Thermo-structural analysis of TeO₂-Li₂O-MoO₃ glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 134, n. 3, p. 1439–1445, 2018.
- 30 GONÇALVES, A. *Estudo da dependência composicional com as propriedades térmicas e espectroscópicas do sistema TeO₂-Li₂O-BaO*. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciências \ Física) — Universidade Estadual Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.
- 31 GUNHA, J. V. et al. Thermal, structural and optical properties of TeO₂-Na₂O-TiO₂ glassy system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, p. 1–7, 2019.

- 32 ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, p. 13 – 24, 2001. Edição especial.
- 33 NOVATSKI, A. *Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*. 162 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- 34 ZANOTTO, E. D. Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 a.C. a 2000 a.C. *Engenharia de Materiais - Artigos Técnicos*, n. 1, p. 33 – 36, 1989.
- 35 SANDRINI, M. *Estudo de efeitos de nanopartículas de prata sobre as propriedades espectroscópicas de vidros cálcio boroaluminato dopados com európio*. 110 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- 36 RAO, K. *Structural chemistry of glasses*. [S.l.]: Elsevier, 2002.
- 37 ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 490–495, 2017.
- 38 ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- 39 MUNIZ, R. F. *Estudo dos parâmetros e mecanismos de cristalização de vidros e vitrocerâmicas aluminossilicato de cálcio dopados com Nd^{3+}* . 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- 40 THOMAS, P. A. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α - TeO_2 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 21, n. 25, p. 4611–4627, sep 1988.
- 41 EL-MALLAWANY, R. A. *Tellurite glasses handbook: physical properties and data*. [S.l.]: CRC press, 2011.
- 42 CASSANJES, F. C. *Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos*. 187 f. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Estadual Paulista. Instituto de Química, Araraquara, 2009.
- 43 SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. Part 2. ^{125}Te NMR study of M_2O - TeO_2 (M=Li, Na, K, Rb and Cs) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 243, n. 1, p. 13 – 25, 1999.
- 44 SEKIYA, T. et al. Raman spectra of $MO_{1/2}TeO_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 144, p. 128 – 144, 1992.
- 45 KAUR, A. et al. Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 18, p. 864 – 872, 2010.
- 46 RANI, S. et al. Role of lithium ions on the physical, structural and optical properties of zinc boro tellurite glasses. *Indian Journal of Physics*, v. 92, n. 7, p. 901–909, 2018.
- 47 MOHAMED, E.; AHMAD, F.; ALY, K. Effect of lithium addition on thermal and optical properties of zinc-tellurite glass. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 538, p. 230 – 236, 2012.
- 48 RANI, S. et al. Effect of lithium on thermal and structural properties of zinc vanadate tellurite glass. *AIP Conference Proceedings*, v. 1942, n. 1, p. 070026, 2018.

- 49 CONNELLY, N. G. et al. (Ed.). *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Iupac recommendations 2005*. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- 50 MARTINS, V. M. *Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} e de pontos quânticos coloidais $CdSe/ZnS$* . 280 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- 51 CAMARGO, A. S. S. de. *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}* . 173 f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) — Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 52 ŠAKIRZANOVAS, S. *Novel $Sm^{2+/3+}$ phosphors as luminescence converter for near UV radiation*. 112 f. Tese (Doutorado em Ciências Físicas, Química) — Vilnius University - Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, 2011.
- 53 COSTA, L. de S. *Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: aplicação aos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com érbio*. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- 54 JABA, N.; MANSOUR, H.; CHAMPAGNON, B. The origin of spectral broadening of 1.53 μm emission in Er^{3+} -doped zinc tellurite glass. *Optical Materials*, v. 31, n. 8, p. 1242–1247, 2009.
- 55 KRISHNAIAH, K. V. et al. Er^{3+} -doped tellurite glasses for enhancing a solar cell photocurrent through photon upconversion upon 1500 nm excitation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 199, p. 67 – 72, 2017.
- 56 MAAOUI, A. et al. Concentration effects on the optical spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $TeO_2-Nb_2O_5-ZnO$ vitreous system. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 663, p. 395 – 406, 2016.
- 57 SAJNA, M. et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} ions in multicomponent tellurite glasses. *Journal of Luminescence*, v. 159, p. 55–65, 2015.
- 58 JLASSI, I.; FARES, H.; ELHOUCHEH, H. Enhancement of spectroscopic and luminescence properties of Er^{3+} doped tellurite glasses by adding P_2O_5 for lasing materials. *Journal of Luminescence*, v. 194, p. 569 – 578, 2018.
- 59 ASSADI, A. A. et al. Spectroscopic and luminescence characteristics of erbium doped TNZL glass for lasing materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 620, p. 129 – 136, 2015.
- 60 SHEN, S. et al. Compositional effects and spectroscopy of rare earths (Er^{3+} , Tm^{3+} , and Nd^{3+}) in tellurite glasses. *Comptes Rendus Chimie*, v. 5, n. 12, p. 921 – 938, 2002.
- 61 BABU, P. et al. Thermal and optical properties of Er^{3+} -doped oxyfluorotellurite glasses. *Journal of Luminescence*, v. 129, n. 5, p. 444 – 448, 2009.
- 62 PEACOCK, R. D. The intensities of lanthanide f \leftrightarrow f transitions. In: NIEBOER, E. et al. (Ed.). *Rare Earths*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1975. p. 83–122.
- 63 VLECK, J. H. V. The puzzle of rare-earth spectra in solids. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 41, n. 1, p. 67–80, 1937.
- 64 JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, v. 127, p. 750–761, 1962.

- 65 OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.
- 66 SERQUEIRA, E. O. *Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd^{3+} no sistema vítreo SNAB ($SiO_2-Na_2CO_3-Al_2O_3-B_2O_3$) nanoestruturado com nanocristais de CdS*. 212 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
- 67 WALSH, B. M. Judd-ofelt theory: principles and practices. In: BARTOLO, B. D.; FORTE, O. (Ed.). *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. p. 403–433.
- 68 HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; KRÄMER, K. W. 50th anniversary of the judd–ofelt theory: An experimentalist’s view of the formalism and its application. *Journal of Luminescence*, v. 136, p. 221–239, 2013.
- 69 MCCUMBER, D. E. Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra. *Physical Review*, v. 136, p. A954–A957, 1964.
- 70 KRUPKE, W. F. et al. Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet. *Journal of the Optical Society of America B*, OSA, v. 3, n. 1, p. 102–114, 1986.
- 71 WEBER, M. J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of er^{3+} in laf_3 . *Physical Review B*, v. 157, p. 262–272, 1967.
- 72 CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . *The Journal of Chemical Physics*, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, 1968.
- 73 CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3* . United States, 1978.
- 74 FLÓREZ, A. et al. Judd–ofelt analysis of Pr^{3+} ions in fluoroindate glasses: influence of odd third order intensity parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 213-214, p. 315 – 320, 1997.
- 75 FLIZIKOWSKI, G. et al. Standard and modified judd-ofelt theories in Pr^{3+} -doped calcium aluminosilicate glasses: A comparative analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 780, p. 705 – 710, 2019.
- 76 WEBER, M. J. Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate. *Physical Review B*, v. 8, p. 54–64, 1973.
- 77 MAHRAZ, Z. A. S. et al. Concentration dependent luminescence quenching of Er^{3+} -doped zinc boro-tellurite glass. *Journal of Luminescence*, v. 144, p. 139 – 145, 2013.
- 78 BIANCHI, G. dos S. *Estado excitado ressonante e mecanismos de relaxação no vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Tb^{3+} e co-dopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} : estudo com a espectroscopia de espelho térmico*. 95 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- 79 BARBOZA, M. J. *Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb* . 84 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

- 80 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, p. 493 – 494, 1960.
- 81 MANDELIS, A.; HESS, P. *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology: Life and earth sciences*. [S.l.]: SPIE Press, 1997. v. 3.
- 82 BIALKOWSKI, S. E. *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1996. v. 177.
- 83 GORDON, J. P. et al. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *Journal of Applied Physics*, v. 36, n. 1, p. 3–8, 1965.
- 84 BELANÇON, M. P. *Análise das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para o estudo de materiais semitransparentes e opacos*. 86 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- 85 PEDREIRA, P. R. B. *Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real*. 181 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- 86 SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chemical Physics*, v. 165, n. 2, p. 385 – 396, 1992.
- 87 LUKASIEWICZ, G. V. B. *Modelo teórico das técnicas de lente térmica e espelho térmico com acoplamento térmico Amostra-Fluido*. 63 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.
- 88 STEIMACHER, A. *Desenvolvimento e Caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Nd^{3+}* . 135 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- 89 LIMA, S. M. et al. Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 32, p. 3603 – 3607, 2006.
- 90 NUNES, A. R. et al. Time-resolved thermal lens determination of the thermo-optical coefficients in nd-doped yttrium aluminum garnet as a function of temperature. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 25, p. 5183–5185, 2004.
- 91 SAVI, E. L. et al. Assessing thermal and optical properties of biodiesel by thermal lens spectrometry: Theoretical and experimental aspects. *Fuel*, v. 217, p. 404 – 408, 2018.
- 92 CAMARGO, V. G. et al. From Protohypericin to Hypericin: Photoconversion Analysis Using a Time-Resolved Thermal Lens Technique. *Applied Spectroscopy*, v. 73, n. 8, p. 936–944, 2019.
- 93 ZANUTO, V. S. *Efeito de amostra finita na espectroscopia de espelho térmico*. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- 94 CHENG, J.; ZHANG, S. Three-dimensional theory to study photothermal phenomena of semiconductors. II. Modulated photothermal deflection. *Journal of Applied Physics*, v. 70, n. 11, p. 7007–7013, 1991.
- 95 KUO, P.-K.; MUNIDASA, M. Single-beam interferometry of a thermal bump. *Applied Optics*, OSA, v. 29, n. 36, p. 5326–5331, 1990.

- 96 ASTRATH, N. G. C. et al. Time-resolved thermal mirror for nanoscale surface displacement detection in low absorbing solids. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 19, p. 191908, 2007.
- 97 SATO, F. et al. Time-resolved thermal mirror method: A theoretical study. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 5, p. 053520, 2008.
- 98 MALACARNE, L. C. et al. Nanoscale surface displacement detection in high absorbing solids by time-resolved thermal mirror. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 13, p. 131903, 2008.
- 99 ASTRATH, N. G. C. et al. Top-hat cw laser induced thermal mirror: a complete model for material characterization. *Applied Physics B*, v. 94, n. 3, p. 473, 2008.
- 100 SATO, F. *Desenvolvimento da Técnica de Espelho Térmico*. 125 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- 101 WOLFRAM, S. *Wolfram Mathematica 7.0.exe*. Champaign: Wolfram Research, 2008. 1,26 MB. Plataforma Windows.
- 102 SOLÉ, J.; BAUSA, L.; JAQUE, D. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005.
- 103 CAPELOTO, O. A. *Espectroscopia de espelho térmico com excitação pulsada: caracterização de materiais opacos*. 76 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- 104 CATUNDA, T. et al. Spectroscopic properties and upconversion mechanisms in Er^{3+} -doped fluorindate glasses. *Physical Review B*, v. 53, p. 6065–6070, 1996.
- 105 XU, S. et al. Infrared to visible upconversion in Er^{3+} -doped lead oxyfluorosilicate glasses. *Journal of Luminescence*, v. 109, n. 3, p. 187 – 192, 2004.
- 106 SOUSA, D. F. de et al. $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ codoped lead fluoroindogallate glasses for mid infrared and upconversion applications. *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 5, p. 2502–2507, 1999.
- 107 JACINTO, C. et al. Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd^{3+} -doped glasses. *Physical Review B*, v. 73, p. 125107, 2006.
- 108 JLASSI, I. et al. Judd–ofelt analysis and improvement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding P_2O_5 . *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 12, p. 2394 – 2401, 2010.
- 109 MIGUEL, A. et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped fluorotellurite glasses. *Optical Materials*, v. 35, n. 11, p. 2039 – 2044, 2013.
- 110 GAO, Y. et al. Study of luminescence properties of novel Er^{3+} single-doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, n. 6, p. 1259–1262, 2005.
- 111 LUO, Y. et al. Spectroscopic properties of tungsten–tellurite glasses doped with Er^{3+} ions at different concentrations. *Optical Materials*, v. 28, n. 3, p. 255–258, 2006.
- 112 JHA, A.; SHEN, S.; NAFTALY, M. Structural origin of spectral broadening of $1.5 \mu\text{m}$ emission in Er^{3+} -doped tellurite glasses. *Physical Review B*, v. 62, n. 10, p. 6215, 2000.

- 113 YANG, J. et al. Effect of Bi_2O_3 on the spectroscopic properties of erbium-doped bismuth silicate glasses. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 20, n. 5, p. 810–815, 2003.
- 114 AMJAD, R. J.; DOUSTI, M. R.; SAHAR, M. R. Spectroscopic investigation and Judd–Ofelt analysis of silver nanoparticles embedded Er^{3+} -doped tellurite glass. *Current Applied Physics*, v. 15, n. 1, p. 1–7, 2015.
- 115 BILIR, G. et al. Judd–Ofelt analysis and near infrared emission properties of the Er^{3+} ions in tellurite glasses containing WO_3 and CdO . *Optics Communications*, v. 284, n. 3, p. 863 – 868, 2011.
- 116 GAAFAR, M. S.; MARZOUK, S. Y. Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of Er^{3+} doped TeO_2 - BaO - ZnO glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 723, p. 1070 – 1078, 2017.
- 117 ROLLI, R. et al. Erbium-doped tellurite glasses with high quantum efficiency and broadband stimulated emission cross section at $1.5 \mu\text{m}$. *Optical Materials*, v. 21, n. 4, p. 743 – 748, 2003.
- 118 KUMAR, G. A.; ROSA, E. D. la; DESIRENA, H. Radiative and non radiative spectroscopic properties of Er^{3+} ion in tellurite glass. *Optics Communications*, v. 260, n. 2, p. 601 – 606, 2006.
- 119 DIAS, D. T. et al. Raman gain coefficient of Er^{3+} doped TeO_2 - Li_2O - ZnO glasses. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, n. 18, p. 16917–16921, 2019.
- 120 AIDA, K.; KOMATSU, T.; DIMITROV, V. Thermal stability, electronic polarisability and optical basicity of ternary tellurite glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 42, n. 2, p. 103–111, 2001.
- 121 BAESSO, M. L. et al. Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids. *Physical Review B*, v. 57, p. 10545–10549, 1998.
- 122 BELANÇON, M. P. et al. Thermal mirror and thermal lens techniques for semitransparent material characterization. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, v. 214, p. 012016, 2010.
- 123 COSTA, F. B. et al. Observation of a Te^{4+} center with broad red emission band and high fluorescence quantum efficiency in TeO_2 - Li_2O glass. *Journal of Luminescence*, v. 198, p. 24 – 27, 2018.
- 124 COSTA, F. B. et al. Effect of lithium addition on Te^{4+} emission in TeO_2 - Li_2O glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 524, p. 119609, 2019.
- 125 SANTOS, C. C. et al. Thermal lens study of thermo-optical properties and concentration quenching of Er^{3+} -doped lead pyrophosphate-based glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 12, p. 123101, 2012.
- 126 PILLA, V. et al. Thermo-optical properties and nonradiative quantum efficiency of Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -co-doped tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 32, p. 3598 – 3602, 2006.

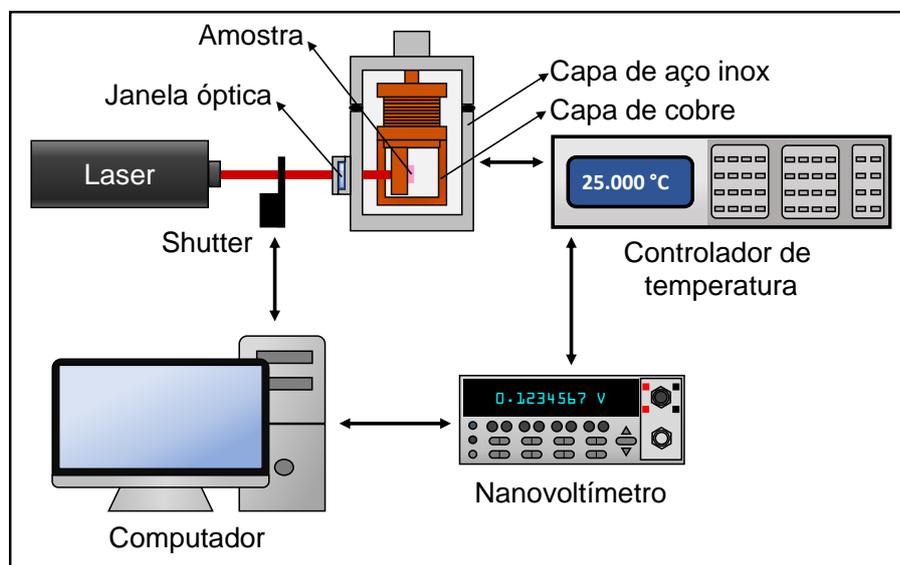
- 127 ERSUNDU, M. Çelikkilek; ERSUNDU, A. E. Structure and crystallization kinetics of lithium tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 453, p. 150 – 15, 2016.
- 128 UMAR, S. A. et al. Polarizability, optical basicity and electric susceptibility of Er³⁺ doped silicate borotellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 101 – 109, 2017.
- 129 GHOSH, G. Sellmeier coefficients and chromatic dispersions for some tellurite glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 10, p. 2828–2830, 1995.
- 130 GHOSH, G. Sellmeier coefficients and dispersion of thermo-optic coefficients for some optical glasses. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 36, n. 7, p. 1540–1546, 1997.
- 131 DESIRENA, H. et al. Effect of alkali metal oxides R₂O (R=Li, Na, K, Rb and Cs) and network intermediate MO (M=Zn, Mg, Ba and Pb) in tellurite glasses. *Optical Materials*, v. 31, n. 6, p. 784 – 789, 2009.

APÊNDICE A – TÉCNICAS COMPLEMENTARES

A.1 CALORIMETRIA

As medidas de calorimetria foram realizadas utilizando um calorímetro desenvolvido pelo Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da UEM. O calorímetro se baseia no método de relaxação térmica, o qual consiste em aplicar um pulso de calor, no substrato onde a amostra é fixada, e analisar a variação de temperatura na amostra em função do tempo. A Figura A.1 apresenta o esquema do arranjo experimental utilizado.

Figura A.1 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de calorimetria.



Fonte: O autor.

O sistema é composto por um reservatório térmico de cobre, no qual está acoplado um substrato de prata onde a amostra é fixada. O sistema ainda é envolvido por duas blindagens para minimizar as trocas de calor com o ambiente. A primeira é feita por uma capa de cobre e a segunda por uma capa de aço inox. Esta segunda capa possui uma janela óptica para a entrada do feixe do laser.

Para gerar o pulso de calor foi utilizado um laser de diodo (Coherent, modelo Radius 635-25) no comprimento de onda de 635 nm e potência nominal de 25 mW. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com o controle da temperatura do reservatório sendo feita por um controlador térmico (Lakeshore, modelo 340), o qual também é responsável pela leitura da temperatura. A diferença de temperatura é medida por um termopar conectado a um nanovoltímetro (Keythley, modelo 2182). O computador faz a aquisição dos dados e o controle de todo o processo. A calibração do sistema foi feita utilizando amostras padrão de alumínio

e sílica vítrea (quartzo). O calor específico da amostra é obtido posteriormente pelo ajuste das curvas de relaxação térmica. Uma melhor descrição sobre a montagem experimental e a teoria envolvida no experimento pode ser encontrada na referência [88].

Na Tabela A.1 são apresentados os valores do calor específico para a matriz hospedeira e as amostras dopadas com 0,5, 1,0 e 2,0 mol% de Er_2O_3 . Pode-se observar que os valores não apresentaram variações expressivas, indicando assim que o dopante não está causando alterações nas propriedades térmicas das amostras estudadas. Os valores estão próximos dos obtidos por Lima e colaboradores [89], que utilizaram o mesmo método para determinar o calor específico de amostras de vidros teluretos na composição de $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2$, com $x = 0, 5$ e 10 mol%.

Tabela A.1 – Valores do calor específico (C_p) das amostras.

Er_2O_3 (mol%)	0,0	0,5	1,0	2,0
C_p (J/gK) (± 0.02)	0,46	0,45	0,43	0,41

Fonte: O autor.

Deve-se ressaltar que estas medidas foram realizadas antes da produção das amostras com 0,2 e 0,35 mol% de Er_2O_3 . Como não houve grande variação nos valores entre matriz e a amostra com 0,5 mol%, optou-se por não realizar estas medidas nas novas amostras produzidas.

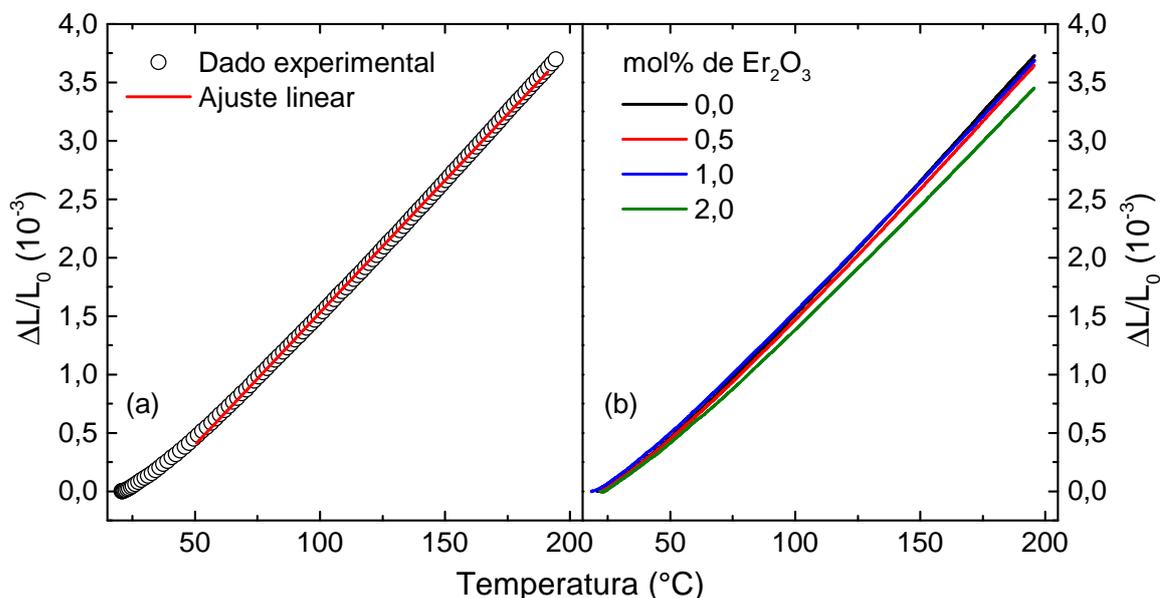
A.2 DILATOMETRIA

As medidas de dilatométrica foram realizadas utilizando um dilatômetro comercial (Netzsch, modelo DIL 402 PC) pertencente ao COMCAP da UEM. Para as medidas, as amostras foram preparadas em formato de paralelepípedo com dimensões aproximadas de $10,0 \times 5,5 \times 2,0$ mm. A amostra foi posicionada no interior de um forno horizontal e pressionada por uma haste. O forno foi aquecido de 20 a 200 °C, com uma razão de aquecimento de 3 °C/min em atmosfera de ar. Ao aquecer o sistema, a amostra expande e empurra a haste na direção contrária. A variação de comprimento é medida por um transdutor, o qual envia o sinal para o computador. Como resultado é obtido um gráfico da variação de comprimento em função da temperatura. O coeficiente de expansão térmica linear (α_T) é determinado através do coeficiente angular do ajuste linear da curva obtida.

Na Figura A.2 (a) é apresentada a curva da variação de comprimento da matriz hospedeira em função da temperatura, juntamente com o ajuste linear. Já na Figura A.2 (b) são apresentadas as curvas para a matriz e as amostras com 0,5, 1,0 e 2,0 mol% de Er_2O_3 .

A Tabela A.2 apresenta os valores do coeficiente de expansão térmica obtidos. Observa-se que também não ocorreram grandes mudanças nos valores com o aumento da concentração de

Figura A.2 – Curvas de dilatométrica para as amostras: (a) matriz hospedeira, juntamente com o ajuste linear. (b) matriz e com 0,5, 1,0 e 2,0 mol% de Er_2O_3 .



Fonte: O autor.

Er_2O_3 , sendo mais um indício de que o dopante não está causando alterações nas propriedades térmicas. Os valores aqui obtidos também estão em boa concordância com os reportados na literatura [41].

Tabela A.2 – Valores do coeficiente de expansão térmica linear (α_T).

Er_2O_3 (mol%)	0,0	0,5	1,0	2,0
$\alpha_T (10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ (± 1)	23	22	22	21

Fonte: O autor.

Assim como para o calor específico, estas medidas foram realizadas antes da produção das amostras com 0,2 e 0,35 mol% de Er_2O_3 , e como também não houveram grandes mudanças nos valores, optou-se por não realizar novas medidas.

A.3 DENSIDADE

As medidas de densidade foram realizadas seguindo o princípio de Arquimedes. Para isso mediu-se o peso da amostra em ar e o seu peso aparente quando imerso em um líquido de densidade conhecida. A densidade da amostra foi então calculada usando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{ap}} \rho_l \quad (\text{A.1})$$

em que ρ_{am} é a densidade da amostra, P_{ar} é o peso da amostra imersa em ar, P_{ap} é o peso aparente da amostra quando imersa no líquido e ρ_l a densidade do líquido utilizado.

Para a realização das medidas foi utilizada uma balança analítica (Shimadzu, modelo AUW220D) com precisão de 0,01 mg. Como líquido para imersão foi utilizada água mili-Q. Um termômetro de mercúrio foi acoplado para medir a temperatura da água durante as medidas. Para cada amostra foram realizadas cinco medidas tanto do peso em ar quanto do peso aparente, e então calculada a média e a incerteza propagada no valor da densidade.

Na Tabela A.3 são apresentados os valores da densidade obtidos para as amostras. Observa-se que ocorre um aumento nos valores à medida que a concentração de Er_2O_3 aumenta. Este aumento pode ser associado à substituição dos óxidos com menor massa molar (M) TeO_2 ($M = 159,6$ g/mol), Li_2O ($M = 29,88$ g/mol) e ZnO ($M = 81,39$ g/mol) pelo óxido com maior massa molar Er_2O_3 ($M = 382,52$ g/mol) [128].

Tabela A.3 – Valores da densidade (ρ) das amostras.

Er_2O_3 (mol%)	0,0	0,2	0,35	0,5	1,0	2,0
ρ (g/cm ³) ($\pm 0,002$)	5,011	5,056	5,067	5,058	5,084	5,142

Fonte: O autor.

A.4 NÚMERO DE ÍON POR CENTÍMETRO CÚBICO

Como exemplo, serão apresentados os cálculos realizados para da determinação do número de íons por centímetro cúbico (N) para a amostra com 2,0% de Er_2O_3 .

Temos que a massa de 1 cm³ de amostra é igual a 5,142 g (densidade da amostra), conhecendo a porcentagem em peso do dopante, neste caso 5,87%, podemos determinar a massa de Er_2O_3 em 1 cm³ de amostra fazendo:

$$\begin{aligned} 5,142 \text{ g} &\rightarrow 100\% \\ x &\rightarrow 5,87\% \end{aligned}$$

Assim, temos que $x = 0,3018354$ g.

Em 1 mol de Er_2O_3 há 48 g de oxigênio ($3 \times 16 \text{ g} = 48 \text{ g}$) e 334,52 g de érbio ($2 \times 167,259 \text{ g} = 334,52 \text{ g}$). Assim usando o valor de x podemos determinar a massa de Er^{3+} em 1 cm³ de amostra:

$$\begin{aligned} 382,52 \text{ g} &\rightarrow 334,52 \text{ g} \\ 0,3018354 \text{ g} &\rightarrow y \end{aligned}$$

Logo, $y = 0,2640$ g.

1 mol de Er^{3+} ($6,02 \times 10^{23}$ íons) tem 167,26 g, usando agora o valor de y determinamos o número de íons por cm^3 :

$$\begin{aligned} 6,02 \times 10^{23} \text{ íons} &\rightarrow 167,26 \text{ g} \\ N &\rightarrow 0,2640 \text{ g} \end{aligned}$$

Assim, o número de íons por centímetro cúbico para amostra com 2,0% Er_2O_3 é $N = 9,501 \times 10^{20}$ íons/ cm^3 . Os valores obtidos para as demais amostras são apresentados na Tabela A.4.

Tabela A.4 – Íons por centímetro cúbico (N).

Er_2O_3 (mol%)	0,2	0,35	0,5	1,0	2,0
N (íons/ cm^3) ($\times 10^{20}$)	0,972	1,700	2,416	4,800	9,501

Fonte: O autor.

A.5 ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR

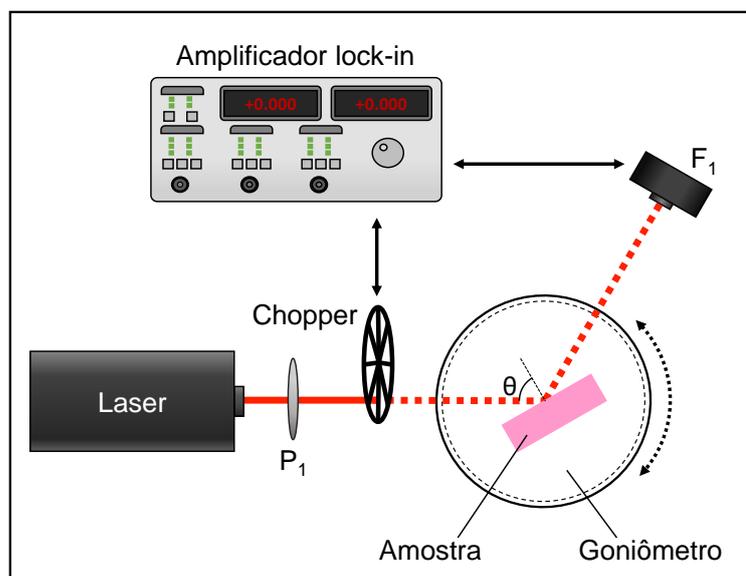
As medidas de índice de refração foram realizadas seguindo o método do ângulo de Brewster. Neste método a intensidade do feixe refletido na primeira superfície da amostra é monitorado em função da variação do ângulo de incidência. O ângulo de Brewster (θ_B) é determinado pelo ponto de mínima intensidade do feixe e o valor do índice de refração pela tangente deste ângulo:

$$n = \text{tg}(\theta_B) \quad (\text{A.2})$$

A Figura A.3 apresenta o esquema do arranjo experimental utilizado. Foram realizadas medidas em quatro comprimentos de onda: em 442 nm utilizando um laser de He-Cd (Kimmon Koka, modelo IK565IR-G); em 532 nm utilizando um laser de estado sólido (Coherent, modelo Verdi G2); em 594 nm utilizando um laser de He-Ne (Research Electro-Optics, modelo 39582); e em 632,8 nm utilizando um laser de He-Ne (JSDU, modelo 1137). Os feixes em 442, 532 e 632,8 nm não apresentavam polarização paralela ao plano de incidência, assim foi necessário o uso de um polarizador para obter esta condição.

Um modulador mecânico *chopper* (Thorlabs, Optical chopper MC2000) foi posicionado entre o laser e a amostra, este fornecia um sinal de referência para o amplificador *lock-in* (Stanford Research System, modelo SR830). A amostra foi posicionada com a primeira superfície no centro de um goniômetro, o qual possuía a precisão de $0,1^\circ$. A medida que o ângulo de incidência variava, a intensidade do feixe refletido na primeira superfície foi monitorada por um fotodetector de Si conectado ao amplificador *lock-in*. Para distinguir os feixes refletidos, a amostra foi preparada com as superfícies não paralelas.

Figura A.3 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de índice de refração. P_1 é o polarizador e F_1 é o fotodetector.



Fonte: O autor.

Os possíveis erros devido à questões de alinhamento foram minimizados realizando medidas nos sentidos horário e anti-horário. O valor do ângulo utilizado para a determinação do índice de refração foi obtido através da média dos ângulos mínimos destas medidas. A calibração do sistema foi feita usando uma amostra padrão de quartzo. Estas medidas foram realizadas nos laboratórios de pesquisa do Centro de Investigação da Interação Luz-Matéria (CIILM) da UEM.

A.5.1 Equação de Sellmeier

Os valores do índice de refração em função do comprimento de onda foram obtidos a partir dos valores de n medidos juntamente com a equação de Sellmeier, a qual é dada por [129, 130]:

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E} \quad (\text{A.3})$$

onde λ é o comprimento de onda dado em μm e A, B, C, D e E são os coeficientes de Sellmeier. Os dois primeiros termos representam a contribuição da maior e menor energia de *band gap* de absorção eletrônica, enquanto que o último termo é responsável pela diminuição do índice de refração devido à absorção da rede [129, 130].

O coeficiente C está relacionado com o *band gap* médio de absorção eletrônica (E_g) e pode ser determinado por $E_g = 1,24/\sqrt{C}$. Já o coeficiente E determina o comprimento de onda de corte (*cutoff*) de transmissão no infravermelho e é obtido pelo quadrado de duas vezes a borda de transmissão nessa região [130].

Na Tabela A.5 são apresentados os valores do índice de refração para as amostras TLZ:Er³⁺ medidos nos comprimentos de onda de 442, 532, 594 e 632 nm. Pode-se observar, que nesta região, os valores não apresentaram grandes variações.

Tabela A.5 – Valores do índice de refração $n(\lambda)$ medidos para as amostras TLZ:Er³⁺.

Er₂O₃ (mol%)	$n(442\text{ nm})$ $\pm 0,005$	$n(532\text{ nm})$ $\pm 0,005$	$n(594\text{ nm})$ $\pm 0,005$	$n(632\text{ nm})$ $\pm 0,005$
0,0	2,028	2,001	1,987	1,981
0,2	2,038	2,002	1,982	1,975
0,35	2,033	2,003	1,981	1,977
0,5	2,027	2,002	1,979	1,976
1,0	2,037	1,998	1,975	1,972
2,0	2,031	1,991	1,975	1,968

Fonte: O autor.

Os coeficiente de Sellmeier C e E foram determinados utilizando a energia de *band gap* das amostras e o comprimento de onda de corte de transmissão no infravermelho, respectivamente. Para o coeficiente E foi usado o valor de $6,4\ \mu\text{m}$ para o comprimento de onda de corte [131]. Os demais coeficientes A , B e D os foram determinados fazendo os ajustes dos valores medidos de n com a equação de Sellmeier (Eq. A.3), mantendo fixos os valores de C e E . Os coeficientes de Sellmeier são apresentados na Tabela A.6.

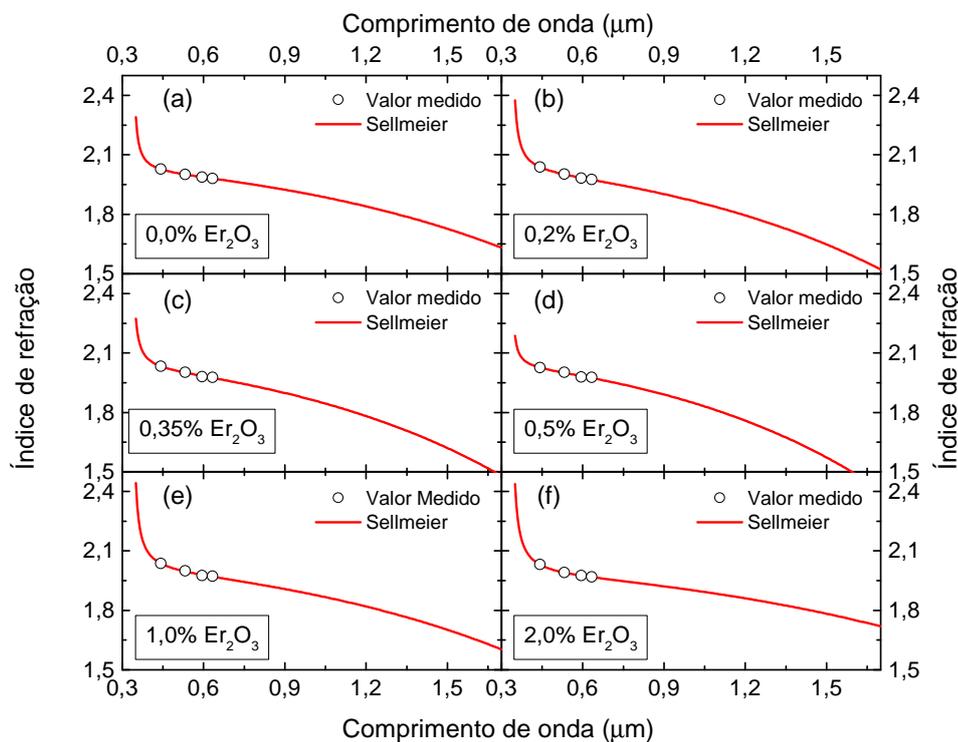
Tabela A.6 – Valores obtidos para os coeficientes de Sellmeier.

Er₂O₃ (mol%)	Coefficientes de Sellmeier				
	A	B	C	D	E
0,0	3,9730	0,1010	0,1142	78,030	163,84
0,2	3,9302	0,1490	0,1131	97,732	163,84
0,35	4,0068	0,1122	0,1120	107,57	163,84
0,5	4,1024	0,0659	0,1128	122,042	163,84
1,0	3,8146	0,1874	0,1129	78,816	163,84
2,0	3,7207	0,2044	0,1120	53,412	163,84

Fonte: O autor.

Utilizando os valores dos coeficientes de Sellmeier na equação (A.3), foi determinado o comportamento do índice de refração em função do comprimento de onda. As curvas obtidas para todas as amostras são apresentadas na Figura A.4.

Figura A.4 – Índice de refração em função do comprimento de onda para as amostras TLZ:Er³⁺: (a) 0,0, (b) 0,2, (c) 0,35, (d) 0,5, (e) 1,0 e (f) 2,0 mol%.



Fonte: O autor.

Apesar de que na região do visível os valores n não apresentaram mudanças significativa em função da concentração de Er₂O₃, pode-se perceber uma maior distinção entre as curvas para os comprimentos de onda na região do NIR, principalmente a partir de 1,2 μm. A matriz hospedeira e a amostra dopada com 2,0 mol% de Er₂O₃, apresentaram uma diminuição mais acentuada nos valores do índice de refração com o aumento do comprimento de onda, enquanto que a amostra com 0,5 mol% de Er₂O₃ apresentou a maior diminuição nos valores de n . Sendo assim, as amostras TLZ:Er³⁺ não apresentaram um claro comportamento da variação do índice de refração com a variação da concentração do dopante.

A.6 COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

Uma dificuldade encontrada foi em determinar um valor preciso do coeficiente de absorção óptica (A_e) a partir das medidas realizadas no espectrofotômetro, principalmente em 514 nm, onde os valores são menores. Assim, os valores de A_e utilizados nos ajustes de lente e espelho térmico foram obtidos analisando razão de intensidade transmitida pela amostra em função da espessura.

Essas medidas foram realizadas utilizando um laser de Ar⁺ (Coherent, modelo Innova 90 Plus) nos comprimentos de onda de 488 e 514 nm, os mesmos usados para excitação nas

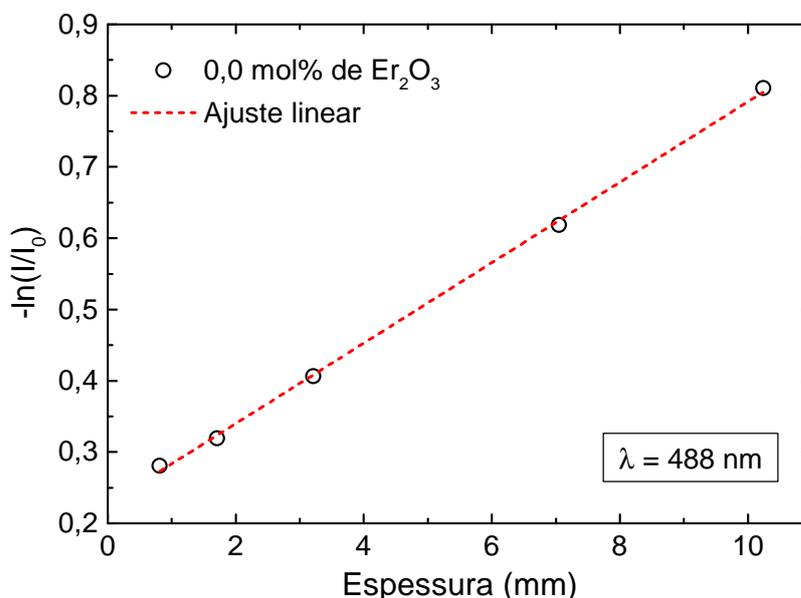
medidas de lente e espelho térmico. A intensidade do feixe antes e após a amostra foi medida com um medidor de potência (ThorLabs, modelo PM100D) e um fotodiodo (ThorLabs, modelo S310C). Estas medidas foram realizadas nas dependências do CIILM da UEM.

As medidas consistiam em posicionar a amostra na região da cintura do feixe e medir a intensidade do feixe antes (I_0) e logo após a amostra (I), para diferentes espessuras (L). Com esses valores medidos, o coeficiente de absorção pode ser obtido a partir da Eq. A.4:

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = A_e L \quad (\text{A.4})$$

Assim, fazendo-se o ajuste linear de $-\ln(I/I_0)$ em função da espessura L , o coeficiente angular da reta obtida representa o coeficiente de absorção óptica. A Figura A.5 traz como exemplo o ajuste para a matriz hospedeira no comprimento de onda de 488 nm.

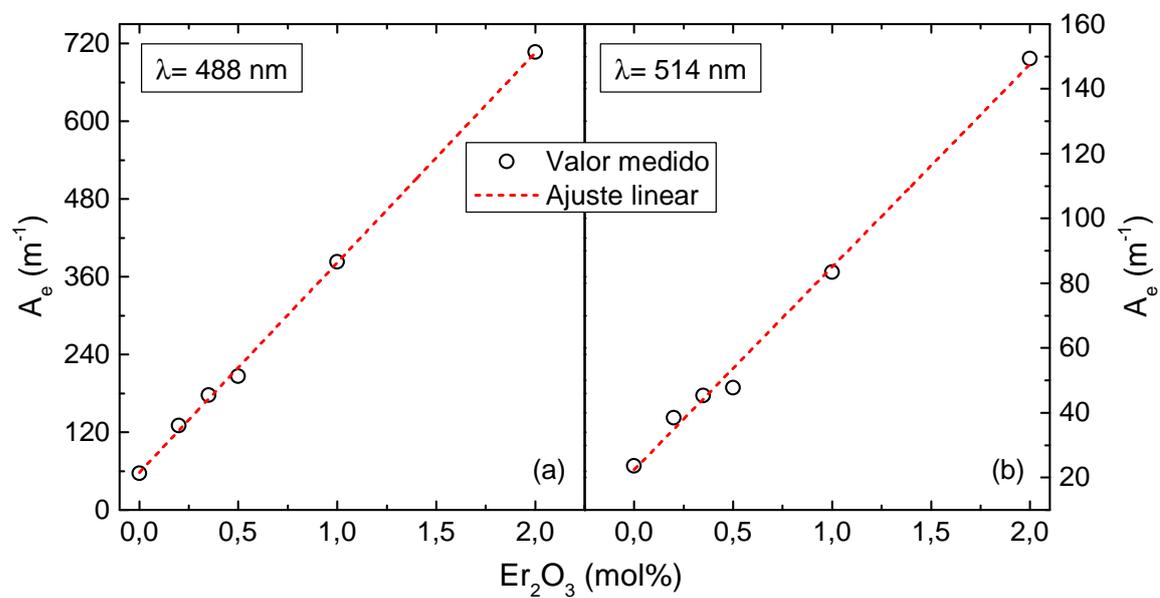
Figura A.5 – Ajuste linear de $-\ln(I/I_0)$ em função da espessura, para a matriz hospedeira.



Fonte: O autor.

Na Figura A.6 são apresentados os valores de A_e obtidos para os comprimentos de onda de 488 e 514 nm em função da concentração de Er_2O_3 . Para os dois casos, pode-se observar que os valores apresentam um crescimento linear com a concentração, como observado nas medidas com o espectrofotômetro, indicando assim uma boa concordância entre os dois métodos.

Figura A.6 – Valores de A_e em função da concentração de Er_2O_3 para os comprimentos de onda de (a) 488 nm e (b) 514 nm.



Fonte: O autor.

APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES

B.1 TRABALHO RELACIONADO COM A TESE

GONÇALVES, A. et al. Luminescence and upconversion processes in Er^{3+} -doped tellurite glasses. *Journal of Luminescence*, v. 201, p. 110-114, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.031>

B.2 DEMAIS TRABALHOS

GONÇALVES, A. et al. A generalized Drude–Lorentz model for refractive index behavior of tellurite glasses. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, n. 18, p. 16949–16955, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01696-0>

DIAS, D. T. et al. Raman gain coefficient of Er^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ glasses. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, n. 18, p. 16917–16921, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01633-1>

NOVATSKI, A. et al. Thermal and optical properties of lithium-zinc-tellurite glasses. *Materials Chemistry and Physics*, v. 231, p. 150-158, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.078>

GUNHA, J. V. et al. Thermal, structural and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ glassy system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, p. 16695-16701, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01496-6>

GUNHA, J. V. et al. Non-isothermal crystallization of $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 524, p. 119655, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119655>

GOMES, J. L. et al. Thermo-structural analysis of $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$ glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 134, p. 1439-1445, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7452-z>

GONÇALVES, A. et al. Efeito da adição de BaO nas propriedades térmicas e estruturais do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, v. 6, p. 24, 2017. DOI: [10.18362/bjta.v6.i4.24](https://doi.org/10.18362/bjta.v6.i4.24)