**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

TÁSSIA DE SOUZA GONÇALVES

**Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros
fluorofosfatos dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} .**

**São Carlos
2014**

TÁSSIA DE SOUZA GONÇALVES

**Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros
fluorofosfatos dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} .**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

**São Carlos
2014**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

G635c Gonçalves, Tássia de Souza
Caracterização estrutural e espectroscópica de
vidros fluorofosfatos dopados e co-dopados com Er^{3+} e
 Yb^{3+} / Tássia de Souza Gonçalves; orientadora Andrea
Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez. São
Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Vidros fluorofosfatos. 2. Íons terras raras. 3.
RMN. 4. Espectroscopia UV-VIS. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel e Licenciada **TÁSSIA DE SOUZA GONÇALVES.**

Título da dissertação: "Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros fluorofosfatos dopados e co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺".

Data da defesa: 23/05/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Dra. **Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez**
(Orientadora)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovada

Profa. Dra. **Maria José Valenzuela Bell**
(Universidade Federal de Juiz de Fora/UFJF)

Aprovada

Prof. Associado **José Pedro Donoso Gonzalez**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

Aos meus pais e irmã, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

*À família LEMAF,
por todo amor e carinho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade.

Aos meus pais, Meire de Fátima e José Sandro, à minha irmã, Júlia Gonçalves, e a minha madrinha Luíza Helena por todo amor, apoio, paciência e por nunca terem medido esforços para que eu continuasse.

À professora e orientadora Dra. Andrea S S de Camargo, pela enorme dedicação, compreensão, e ensinamentos valiosíssimos.

Ao professor Dr. Hellmut Eckert pelo apoio e colaboração.

À família LEMAF, que me acolheu tão bem e pelo apoio incondicional. Principalmente a minha segunda irmã Cynthia, que dividiu tantos bons momentos comigo e os pequenos, que encheram meus dias de alegria, Rafael, Marcelo e Sarah.

Aos meus precursores Thiago e Moema, a quem devo todo conhecimento de laboratório. Ao Roger que mesmo de longe me ajudou muito. Ao Marcos Jr pela ajuda e prontidão na finalização da dissertação.

Ao nosso técnico de laboratório Roberto pelos cuidados e apoio.

Ao secretário da pós graduação Victor Barreto pela paciência, prontidão e todo apoio.

Aos professores Lucas, Eduardo e Cátia da UNIFRAN, pelo apoio e boa vontade em colaborar. Ao professor Gael da UNIFAL pela ajuda e apoio.

Ao professor Pizani (UFSCar), Sidney (UNESP), Zucoloto (USP), Débora Balogh (IFSC), ao técnico Geraldo (USP), Augusto (USP) pela disponibilidade e colaboração para que pudessem ser feitas as medidas.

Aos amigos Clarissa, Flávio (Neno), Diones, Taísa e Syrilla pelo apoio, amizade e bons momentos juntos.

À oficina de óptica, em especial Tiago, Romeo, Fernando e Marcos pela disponibilidade, apoio e imprescindível colaboração ao desenvolvimento do meu projeto. E ao professor Lino, pela paciência e disponibilidade.

À Escola de Engenharia de São Carlos e o IFSC, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os meus amigos e familiares que não pude aqui citar; seria uma lista interminável. Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

GONÇALVES, T. S. **Caracterização estrutural e espectroscópica de novos vidros fluorofosfatos dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}** . 70p. Dissertação (Mestrado)—Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Atualmente, vidros e vitrocerâmicas dopados com íons terras raras trivalentes TR^{3+} constituem a mais importante classe de materiais para aplicações laser e em outros dispositivos ópticos, na região do infravermelho próximo e visível. Neste contexto, um dos desafios está em encontrar uma matriz hospedeira adequada que assegure qualidade óptica e um ótimo desempenho dos íons dopantes (altas seções de choque de absorção e emissão, baixa probabilidade de decaimentos não radiativos, tempos de vida de estado excitado suficientemente longos), mantendo estabilidade térmica e mecânica. Entre os possíveis candidatos, estão os vidros fosfatos com alta capacidade de dispersão dos dopantes, baixo índice de refração e propriedades termo-ópticas superiores aos silicatos, calcogenetos e fluoretos. Contudo, estes vidros apresentam alta energia de fônons, menor estabilidade química e mecânica e são higroscópicos, o que pode constituir um significativo mecanismo de supressão da luminescência devido ao acoplamento de transições dos TR^{3+} com vibrações de grupos hidroxila. Se por um lado vidros fluoretos podem ser obtidos com baixas energias de fônon e alta estabilidade química, os mesmos são mecanicamente frágeis e apresentam más características termo-ópticas. Para superar estas limitações, vidros oxifluoretos como fluorofosfatos têm sido explorados com a promessa de combinar os méritos dos fluoretos (baixas energias de fônon, baixos índices de refração, extensa janela de transmissão óptica) e dos óxidos (alta estabilidade química e resistência mecânica, maior solubilidade dos TR^{3+}). Do ponto de vista das aplicações, considerando a transmissão e amplificação de sinais em telecomunicação em torno de 1,5 μm , e geração de ação laser de alta potência em torno de 1,0 μm , materiais dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} estão entre os mais importantes. Neste trabalho apresenta-se a síntese e caracterização estrutural e espectroscópica de novos vidros fluorofosfatos dopados com Er^{3+} ou Yb^{3+} e co-dopados com ambos, no sistema composicional $25\text{BaF}_2 25\text{SrF}_2 (30-x)\text{Al}(\text{PO}_3)_3 x\text{AlF}_3 (20-z)\text{YF}_3 : z\text{TRF}_3$ com $x = 20$ ou 15 , $\text{TR} = \text{Er}^{3+}$ e/ou Yb^{3+} e $z = 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0$ e $5,0$ mol%. As amostras foram obtidas pelo método convencional de fusão e resfriamento e caracterizadas por Raman, Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido e espectroscopia UV-VIS. Dos estudos por RMN de ^{19}F verificou-se que há uma perda máxima de fluoreto de ~20% nas amostras. Ainda assim, a quantidade remanescente foi suficiente para garantir um ambiente químico favorável às emissões e poucas diferenças foram notadas entre as amostras com 20 e 15 mol% AlF_3 contendo a mesma concentração de dopantes. Para o Er^{3+} , tempos de vida do estado emissor $^4\text{I}_{13/2}$ da ordem de 10 ms implicam em altos valores de eficiência quântica ($\eta = 85\%$) e para o Yb^{3+} tempos de vida do estado emissor $^2\text{F}_{5/2}$ similarmente longos ($\tau = 1,7$ ms) foram medidos. Em amostras co-dopadas com 4,0 mol% YbF_3 e 0,25, 1,0 e 2,0 mol% ErF_3 o decréscimo do tempo de vida do Yb^{3+} e acréscimo do tempo de vida do Er^{3+} indicam que a transferência $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ foi eficiente neste sistema. De maneira geral, os resultados indicam que os vidros estudados são potenciais candidatos a aplicações ópticas como as mencionadas acima.

Palavras-chave: vidros fluorofosfatos, íons terras raras, RMN, espectroscopia UV-VIS.

ABSTRACT

GONÇALVES, T. S. **Structure-property relations in new fluorophosphate glasses singly- and co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+}** . 70p. Dissertation (Master's degree)–Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Currently, glasses and glass ceramics doped with trivalent rare earth ions RE^{3+} represent the most important class of materials for laser and other optical applications in the visible and near-infrared spectral regions. In this context, one of the challenges is to find host matrices that assure good optical quality and optimum performance of the dopant ions (high absorption and emission cross sections, low probability of non-radiative decays, sufficiently long excited state lifetimes), while still maintaining thermal and mechanical stabilities. Among the candidates, phosphate glasses with high capacity for RE^{3+} dispersion, low refractive index and superior thermo-optical properties than silicate, chalcogenide and fluoride glasses are largely studied. However, phosphates present high phonon energies, lower chemical and mechanical stabilities and they are hygroscopic, which can imply in significant luminescence quenching effects. If on one hand fluoride glasses may be designed with low phonon energies and higher chemical stability, they are frail and present less than ideal thermo-optical properties. In order to overcome these drawbacks, oxyfluoride glasses such as fluorophosphates have been explored with the promise to combine the merits of fluorides (low phonon energies and refractive index, extensive optical window) and of oxides (high chemical stability and chemical resistance, higher solubility of RE^{3+}). From the viewpoint of applications, when it comes to the transmission and amplification of signal in telecommunications around 1.5 μm , and the generation of high power lasers around 1.0 μm , materials doped with Er^{3+} and Yb^{3+} are among the favorite. Furthermore, because Yb^{3+} presents higher absorption cross-section than Er^{3+} at the preferred excitation wavelength for both these ions (980 nm), the former can act as an efficient sensitizer of excitation energy with subsequent transfer to the latter. We present the synthesis, and structural and spectroscopic characterization of new fluorophosphate glasses doped with Er^{3+} or Yb^{3+} and co-doped with both, in the compositional system $25\text{BaF}_2 25\text{SrF}_2 (30x)\text{Al}(\text{PO}_3)_3 x\text{AlF}_3 (20-z)\text{YF}_3 : z\text{REF}_3$ with $x = 20$ or 15 , $\text{RE} = \text{Er}^{3+}$ and/or Yb^{3+} and $z = 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ and 5.0 mol%. The samples were obtained by conventional melt quenching technique and characterized by Raman, solid state NMR and UV-VIS spectroscopy. From the NMR studies of ^{19}F , it was shown that there is a maximum fluoride loss of 20% in the samples. Even so, the remaining quantity was enough to assure a favorable chemical environment to the RE^{3+} emissions. Little differences were detected between the samples with 20 and 15 mol% AlF_3 for the same dopant concentration. For Er^{3+} , lifetimes of the emitting level $^4\text{I}_{13/2}$ of the order of 10 ms result in fluorescence quantum efficiency values ($\eta = 85\%$), and similarly, for Yb^{3+} , long lifetimes of the excited state $^2\text{F}_{5/2}$ ($\tau = 1,7$ ms) were measured. In co-doped samples with 4.0 mol% YbF_3 and 0.25, 1.0 and 2.0 mol% ErF_3 the decrease in lifetime of Yb^{3+} and increase in lifetime of Er^{3+} indicate that the $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ energy transfer is efficient in this system. In general, the results indicate that the studied glasses are potential candidates for optical applications.

Keywords: fluorophosphate glasses, rare earth ions, NMR, UV-VIS spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Vitral oeste da catedral de Chartres (França).....	24
Figura 2.2: (A) Representação bidimensional do arranjo cristalino simétrico periódico de um cristal de composição SiO_2 ; (B) Representação da rede do vidro da mesma composição.....	25
Figura 2.3: Comportamento do volume durante o resfriamento de um líquido em função da temperatura Fonte: Alves, Gimenez e Mazali (2001)	26
Figura 2.4: Tetraedros representativos de grupos fosfato.....	28
Figura 2.5: Ilustração dos diferentes níveis de degenerescência no caso do íon Er^{3+} . ΔE corresponde a ordem de grandeza do desdobramento em energia entre os níveis	31
Figura 2.6: Níveis de energia dos íons terras-raras em um cristal de LaCl_3 para camada 4f	33
Figura 2.7: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Er^{3+} indicando transições características	34
Figura 2.8: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Yb^{3+}	35
Figura 2.9: Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$	36
Figura 2.10: Processos fotofísicos	37
Figura 2.11: Diagrama com os níveis de energia envolvidos na AEE	48
Figura 2.12: Diagrama esquemático dos mecanismos de TE: a) TE seguida de AEE, b) Sucessivas TEs, c) Relaxação cruzada.....	48
Figura 5.1: Fotografias de vidros dopados com diferentes concentrações de Er^{3+} (conjunto 15Er).....	62
Figura 5.2: Fotografias de vidros dopados com diferentes concentrações de Yb^{3+} (conjunto 15Yb).....	62
Figura 5.3: Fotografia dos vidros co-dopados 15Yb4Erz com $z = 0,25; 1,0$ e $2,0 \text{ mol\% ErF}_3$	62
Figura 5.4: Difratomogramas de raios-X para as duas amostras não dopadas 20AlF_3 e 15AlF_3	64
Figura 5.5: Comportamento das curvas de DSC para as matrizes 20AlF_3 e 15AlF_3	65
Figura 5.6: Deslocamento Raman para as duas matrizes não dopadas 15AlF_3 e 20AlF_3	66
Figura 5.7: Deconvolução dos espectros RMN de pulso único em ^{19}F da amostra 20Er1 para a quantificação de flúor utilizando NaF (pico intenso em -221 ppm) como composto de referência interna. O experimento foi feito na frequência de rotação de 25 kHz e todas as bandas laterais de rotação foram incluídas nos ajustes	67
Figura 5.8: Espectros RMN-MAS de ^{19}F dos vidros com $x = 20$ dopados com Er^{3+} . De baixo para cima: amostra não dopada, $z = 0,1, 0,25$ e $3,0\% \text{ Er}^{3+}$. As bandas laterais de rotação estão indicadas por asteriscos	68
Figura 5.9: Espectros RMN-MAS de ^{19}F dos vidros da série com $x = 15$ dopados com Er^{3+} . De baixo para cima: amostra contendo $0,1$ e $0,25\% \text{ Er}^{3+}$. As bandas laterais de rotação são	

indicadas por asteriscos	69
Figura 5.10: Espectros RMN-MAS de ^{19}F para a série de vidros com $x = 20$ dopados com Yb^{3+} . Os níveis de dopagem estão indicados na figura. Picos minoritários correspondem a bandas laterais de rotação	69
Figura 5.11: Espectros RMN-MAS de ^{31}P dos vidros da série com $x = 20$ dopados com Er^{3+} . De baixo para cima, amostra não dopada, 0,1%, 0,25 e 3,0% Er^{3+} . Picos menores são bandas laterais	70
Figura 5.12: Deconvoluções espectrais dos dados de RMN-MAS de ^{31}P obtidos para as amostras com $x = 20$ dopadas com Er^{3+}	71
Figura 5.13: Deconvolução dos espectros de pulso único de ^{31}P em duas componentes de forma de linha para amostras com $x = 15$ (15 mol% metafosfato de alumínio)	71
Figura 5.14: Dados RMN-MAS de ^{27}Al dos vidros com $x = 20$ (esquerda) e $x = 15$ (direita)	72
Figura 5.15: Espectro TQMAS-RMN de ^{27}Al do vidro 20Er1	73
Figura 5.16: Curva de defasagem REDOR de $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ do vidro 20Er1 e comparação com os dados medidos para o metafosfato de alumínio (direita) e formas de linha RMN-MAS de ^{27}Al na ausência (curva em vermelho) e presença (curva em preto) de defasagem dipolar para um tempo de evolução dipolar fixo de 503 μs , indicando que o ambiente do Al é afetado por interações dipolares com os núcleos ^{31}P (esquerda)	73
Figura 5.17: Espectro de absorção de estado fundamental da amostra 15Er3 obtido em $T = 300\text{ K}$. As bandas correspondem a transições entre o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} para os estados excitados indicados. O detalhe da figura apresenta a dependência da área integrada entre 500 e 570 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$), em função da concentração de ErF_3 para toda a série 15Erz	74
Figura 5.18: Espectro de absorção de estado fundamental da amostra 20Er3 obtido em $T = 300\text{ K}$. As bandas correspondem a transições entre o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} para os estados excitados indicados. O detalhe da figura apresenta a dependência da área integrada entre 500 e 570 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$), em função da concentração de ErF_3 para toda a série 20Erz	74
Figura 5.19: Espectros representativos de (a) emissão no infravermelho ($\lambda_{\text{exc}} = 972\text{ nm}$) e de (b) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 1532\text{ nm}$) da amostra 15Er3, obtidos em $T = 300\text{ K}$	76
Figura 5.20: Espectros representativos de (a) emissão no infravermelho ($\lambda_{\text{exc}} = 972\text{ nm}$) e de (b) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 1532\text{ nm}$) da amostra 20Er3, obtidos em $T = 300\text{ K}$	77
Figura 5.21: Curvas de decaimento da intensidade de luminescência no tempo para as amostras da série 15Er (a) e da série 20Er (b). A excitação das amostras foi feita em 520 nm e a detecção foi fixada em 1532 nm	78
Figura 5.22: Espectros representativos de conversão ascendente de energia na amostra 15Er4. A excitação foi feita por um feixe em 980 nm entregue por uma fibra óptica posicionada a 5 mm da amostra e variando-se a potência nominal do laser em 100, 500 e 1000 mW	79
Figura 5.23: Espectros representativos de conversão ascendente de energia na amostra 20Er4. A excitação foi feita por um feixe em 980 nm entregue por uma fibra óptica posicionada a 5 mm da amostra e variando-se a potência nominal do laser em 100, 500 e 1000 mW	80

Figura 5.24: Diagrama de níveis de energia esquemático indicando as transições envolvidas no processo de conversão ascendente de energia no verde e no vermelho mediante excitação em 980 nm. AEE1 e AEE2 correspondem a absorções de estado excitado.....	80
Figura 5.25: (a) Espectros de conversão ascendente ($\lambda_{exc} = 980$ nm) para a amostra 15Er4 obtidos com a fibra de excitação próxima da amostra (5 mm) e longe de amostra (5 cm). (b) Espectro de emissão da mesma amostra excitado diretamente em 377 nm.....	81
Figura 5.26: Espectro de absorção do estado fundamental da amostra 15Yb3, representativa para as demais da séries 15Yb e 20Yb. O detalhe apresenta a dependência da área integrada em função da concentração de dopante para ambas as séries.....	82
Figura 5.27: Espectros de emissão (EM) e de excitação (EXC) para as amostras da série 15Yb	82
Figura 5.28: Espectros de emissão (EM) e de excitação (EXC) para as amostras da série 20Yb	83
Figura 5.29: Efeito de reabsorção em espectros de emissão normalizados das amostras das séries 15Yb e 20Yb, excitadas em 910 nm.....	84
Figura 5.30: Curvas de decaimento da luminescência de amostras da série 15Yb e 20Yb dopadas com 1,0, 3,0 e 5,0 mol% Yb ³⁺ . Em ambos os casos, a excitação foi feita em 910 nm e a emissão fixada em 1030 nm	85
Figura 5.31: Espectros de absorção de amostras co-dopadas 20Yb4Erz em que z = 0,25, 1,0 e 2,0 mol% ErF ₃ . Exceto pela banda em torno de 980 nm que é composta da sobreposição de transições do Er ³⁺ (⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2}) e do Yb ³⁺ (² F _{7/2} → ² F _{5/2}) todas as demais correspondem a absorções a partir do estado fundamental ⁴ I _{15/2} do Er ³⁺	86
Figura 5.32: Espectros de excitação das amostras 15Er2 e 15Yb4Er2 obtidos fixando-se a emissão em 1532 nm. Para efeito de comparação os espectros foram normalizados pelo pico de excitação mais intenso do Er ³⁺ em 377 nm.....	87
Figura 5.33: Dependência dos tempos de vida do Yb ³⁺ com a concentração de Er ³⁺ em amostras co-dopadas 15Yb4Erz e 20Yb4Erz (z = 0,25, 1,0 e 2,0%)......	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga.....	24
Tabela 5.1 - Tabela com densidades teórica.	63
Tabela 5.2 - Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de intensidade de Judd Ofelt da amostra representativa 20Er3. Os valores dos quadrados dos elementos de matriz reduzidos $[U^{(\lambda)}]^2$	75
Tabela 5.3 - Comparação dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} de Judd Ofelt.	76
Tabela 5.4 - Propriedades radiativas (A_0 = probabilidade radiativa total, τ_0 = tempo de vida radiativo obtido através do formalismo de J. O.). Somente as transições do Er^{3+} de interesse neste trabalho estão representadas	77
Tabela 5.5 - Tempos de vida de estado excitado (τ_{exp}) e eficiência quântica de fluorescência (η) para amostras dopadas unicamente com Er^{3+} de ambas as séries composicionais estudadas. Para obter η foram utilizados os valores de tempos de vida radiativos (J.O.) do Er^{3+} τ_0 = 11,16 ms para a série 15Er, e τ_0 = 12,01 ms para 20Er.....	78
Tabela 5.6 - Tempos de vida do Yb^{3+} obtidos a partir de ajuste exponencial das curvas de decaimento da luminescência no tempo para as séries 15Yb e 20Yb.....	85
Tabela 5.7 - Valores de tempos de vida de estado excitado e eficiência quântica de fluorescência para o Er^{3+} e o Yb^{3+} em amostras co-dopadas comparativamente as amostras equivalentes dopadas com um íon ou o outro.	89

Sumário

1. APRESENTAÇÃO	21
2. INTRODUÇÃO	23
2.1. VIDROS	23
2.1.1. <i>Histórico e Definição</i>	23
2.1.2. <i>Temperatura de Transição Vítrea</i>	25
2.1.3. <i>Estrutura de vidros fluorofosfatos</i>	27
2.2. OS ÍONS TERRAS RARAS	29
2.2.1. <i>O íon Érbio</i>	34
2.2.2. <i>O íon Itérbio</i>	35
2.3. INTRODUÇÃO A FOTOFÍSICA	36
2.4. TEORIA DE JUDD OFELT	39
2.5. CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (<i>UPCONVERSION</i>)	47
2.5.1. <i>Absorção de estado excitado (AEE)</i>	47
2.5.2. <i>Transferência de energia entre íons (TE)</i>	48
2.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	49
2.6.1. <i>Teoria básica de Ressonância Magnética Nuclear</i>	49
2.6.2. <i>Descrição geral das interações (DE QUEIROZ, 2009)</i>	53
2.6.3. <i>Técnicas de RMN de alta resolução</i>	54
3. OBJETIVOS	57
4. EXPERIMENTAL	58
4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÃO CONVENCIONAL	58
4.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	60
4.3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESPECTROSCÓPICA	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÃO CONVENCIONAL	61
5.2. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS	65
5.2.1. <i>Espectroscopias vibracionais (FT-IR e Raman)</i>	65
5.2.2. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido (RMN)</i>	66
5.3. CARACTERÍSTICAS FOTOFÍSICAS	73
5.3.1. <i>Amostras dopadas com Er³⁺</i>	73
5.3.2. <i>Amostras dopadas com Yb³⁺</i>	81
5.3.3. <i>Amostras co-dopadas com Er³⁺ e Yb³⁺</i>	86
6. CONCLUSÕES	89
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1. Apresentação

Nos últimos 50 anos o estudo de materiais cristalinos e vítreos dopados com íons terras raras trivalentes, como meios ativos para laser, tem resultado em significativos avanços tecnológicos que muito impactaram nossa vida cotidiana. Tome-se, por exemplo, a utilização de lasers de estado sólido na região do visível e infravermelho próximo em consultórios médicos e odontológicos para procedimentos precisos e menos invasivos, a rápida e muito mais eficiente comunicação global via fibras ópticas, a manufatura e o processamento de materiais, as avançadas aplicações militares e espaciais, e até o uso de lasers em entretenimento. Desde a concepção e operação dos primeiros lasers baseados em cristais de YAG:Nd na década de 60 (KAMINSKII, 1981), tem havido incessante busca por novas matrizes hospedeiras que aliem baixo custo e ótimas qualidades estruturais, térmicas e ópticas/espectroscópicas. Inicialmente, cristais de aluminatos, vanadatos e silicatos bem como fluoretos e óxidos de lantânio e gadolínio figuravam entre os mais estudados, mas, as dificuldades associadas a obtenção de cristais ópticos em variadas formas e tamanhos (altos custo, longos tempos de crescimento) despertou o crescente interesse por vidros e vitrocerâmicas de diversas composições. Embora as linhas espectrais estreitas dos TR^{3+} em cristais resultem em maiores seções de choque de pico de emissão, o alargamento não homogêneo imposto pelas matrizes amorfas é vantajoso, por exemplo, para geração de pulsos de femtosegundos em lasers de Yb^{3+} em torno de $1,0 \mu\text{m}$ (PETROV et al., 1997).

O íon Er^{3+} está entre os mais importantes emissores tecnológicos na região do infravermelho. Sua emissão em torno de $1,55 \mu\text{m}$ corresponde a janela de mínima perda das fibras ópticas de sílica (MEARS, 1987) e por isso este é o comprimento de onda preferível para transmissão de sinais em telecomunicações. Recentemente, surgiram também os amplificadores na forma de fibras (EDFA, do inglês *Erbium doped fiber amplifiers*), que possibilitam maior eficiência no envio de informações (DESURVIRE, 1994). Além disso, a emissão na região do verde obtida pelo processo de Conversão Ascendente de Energia (*Upconversion*) também encontra interessantes aplicações como em sensores de temperatura (DE CAMARGO, et al., 2006). Ambas estas transições podem ser eficientemente excitadas por lasers de diodo de alta potência e baixo custo em 980 nm. Em sistemas co-dopados com Yb^{3+} a eficiência de excitação pode ser ainda maior devido ao fato deste íon apresentar mais

alta seção de choque de absorção neste comprimento de onda, o que o caracteriza como potencial sensibilizador da energia de bombeio com subsequente transferência para o Er^{3+} . Para que perdas não radiativas sejam minimizadas torna-se imprescindível a escolha racional da matriz hospedeira de forma que esta propicie um ambiente químico favorável nos sítios dos TR^{3+} em concentrações suficientemente altas.

Diante disto, este trabalho se dedica a preparação e caracterização estrutural e espectroscópica de vidros fluorofosfatos no sistema composicional $\text{BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-Al(PO}_3)_3\text{-AlF}_3\text{-YF}_3$ dopados e co-dopados com até 5,0 mol% ErF_3 e/ou Yb/F_3 , que oferecem a perspectiva de combinar as características favoráveis de vidros fluoretos como baixa energia de fônons e estabilidade frente a adsorção de OH^- , com as de vidros fosfatos (mais alta estabilidade mecânica e habilidade de incorporar mais concentrações de TR^{3+}). O estudo foi feito buscando encontrar correlações estruturais-funcionais da combinação de caracterizações espectroscópicas por técnicas de ressonância magnética nuclear RMN de estado sólido, Raman e UV-VIS. O trabalho está estruturado em:

- **1 – Apresentação:** Exposição do problema e motivação para o trabalho.
- **2 – Introdução:** Considerações teóricas acerca dos vidros, íons terras raras, fenômenos fotofísicos, Teoria de Judd Ofelt e *Upconversion*.
- **3 – Objetivos**
- **4 – Experimental:** Método de preparação e processamento dos vidros e técnicas de caracterização, bem como os parâmetros de medida.
- **5 – Resultados e Discussões:** Divididos em caracterizações estruturais e fotofísicas para facilidade do entendimento.
- **6 – Conclusões e Perspectivas**
- **7 – Referências Bibliográficas**

2. Introdução

2.1. Vidros

2.1.1. Histórico e Definição

O vidro é sem dúvida um material muito importante devido sua grande aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas. Entre suas características interessantes destacam-se a facilidade de fabricação, propriedades ópticas e elétricas e durabilidade química (HYNES; JONSON, 1997). O *vitrium*, do latim, é um dos materiais mais antigos conhecido pela humanidade. Entretanto, não se sabe ao certo, onde, como e quando foram formados os primeiros vidros. Existem vidros naturais (*obsidiam* e *tektites*) que podem ter sido formados da fusão a elevadas temperaturas por certos tipos de rochas, ocorrendo, por exemplo, de erupções vulcânicas. Encontrados pelos humanos da Idade da Pedra, os vidros se tornaram, progressivamente, importantes ferramentas (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001). Os egípcios consideravam o vidro natural como material precioso, devido a isso buscavam reproduzir o fenômeno de obtenção. Mas, na literatura tem-se que os primeiros vidros foram preparados na Síria.

Assim, podemos dizer que o vidro desempenhou um papel importante na formação da nossa civilização. Na Tabela 1 apresenta-se resumidamente algumas das épocas principais do contexto histórico do vidro:

Tabela 2.1 - Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a.C.	Síria	“Primeira fabricação de vidros”
7000 a.C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos
3000 a.C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos
1000 a.C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
669-646 a.C.	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo – antimônio: espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies(período de ouro)

Fonte: ALVES, GIMENEZ, MAZALI (2001).

Deve-se destacar que no período de ouro, que teve início no século XV, surgiram grandes decorações vitrais em igrejas, palácios e residências (Figura 2.1). Nos séculos seguintes XVIII, XIX e XX surgiram ainda grandes descobertas tanto na fabricação como na aplicação dos vidros (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Figura 2.1: Vitrail oeste da catedral de Chartres (França)
Fonte: Alves, Gimenez e Mazali (2001)

Há ainda alguma divergência quanto a definição do vidro. Dentre as definições temos a classificação proposta por Zachariasen (1932), esquematizada na figura 2.2, em que é definido que os vidros são sólidos essencialmente não cristalinos (ou amorfos), obtidos por resfriamento de líquidos. Nessa proposta, não existe um arranjo atômico regular repetido ao longo de longas distâncias como no caso da célula unitária característica dos materiais

cristalinos. Ao contrário, no material amorfo ou vítreo, a ordem de alcance no arranjo atômico não possui distâncias maiores que 1 nm, ou seja, o arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida e que apresenta ausência de simetria e periodicidade (ZACHARIASEN, 1932).

Figura 2.2: Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico periódico de um cristal de composição SiO_2 ; (B) Representação da rede do vidro da mesma composição.

Fonte: Alves, Gimenez e Mazali (2001)

A partir da proposta de Zachariasen (1932) e na tentativa de encontrar uma definição mais rigorosa para os vidros, e que fosse unificada, Shelby (1997) propõe a definição mais aceita hoje em dia:

“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea” (SHELBY, 1997).

2.1.2. Temperatura de Transição Vítrea

Como mencionado, vidros podem ser produzidos através de um processo de fusão e resfriamento rápido. A última condição é necessária para impedir que o fundido precursor se

cristalize, garantindo assim a amorficidade do material final. Esse processo termodinâmico de fusão e resfriamento rápido pode ser observado na Figura 2.3.

Figura 2.3: Comportamento do volume durante o resfriamento de um líquido em função da temperatura Fonte: Alves, Gimenez e Mazali (2001)

Na figura 2.3 pode-se observar o comportamento da natureza cinética de formação de um sólido a partir de um líquido. Este processo pode ocorrer por dois caminhos (ALVES, GIMENEZ, MAZALI, 2001):

- 1) O líquido passa de seu estado de equilíbrio para um estado metaestável, ou seja, uma situação termodinâmica inicial, que pode ceder frente a pequenas perturbações com uma variação em seu volume específico e cristalizar-se (ALVES, GIMENEZ, MAZALI, 2001).
- 2) Caso não seja cristalizado, o líquido passa para um estado de líquido super-resfriado e permanece com a mesma taxa de contração do volume do líquido inicial. A medida que a temperatura diminui, a viscosidade aumenta e a uma determinada temperatura T_g (temperatura de transição vítrea), ocorre uma mudança de fase, característica da formação de vidro (ALVES, GIMENEZ, MAZALI, 2001).

Os vidros mais estudados do ponto de vista das aplicações ópticas são os calcogenetos, silicatos, fluoretos, fosfatos e oxifluoretos, dopados com íons terras raras (TR). Os silicatos e fosfatos são os mais comumente estudados. Contudo, apresentam alta energia de fônons e presença de grupos OH tornando os TR dopantes mais susceptíveis a perdas não radiativas em comparação com matrizes fluoretos e calcogenetos com menor energia de fônons. Por outro

lado, estes últimos apresentam baixa resistência mecânica que pode comprometer suas aplicações.

Assim, recentemente tem-se demonstrado interesse por vidros oxifluoretos (em geral, fluorossilicatos e fluorofosfatos) que combinam as características favoráveis de matrizes óxido e fluoreto.

Neste trabalho, foram estudados vidros fluorofosfatos, dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} no novo sistema composicional $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3 10\text{AlF}_3 25\text{BaF}_2 25\text{SrF}_2 (20-x)\text{YF}_3 x\text{TRF}_3$, que apresentam uma boa janela de transmissão óptica e boa capacidade para incorporar terras-raras. As emissões de maior interesse no Er^{3+} e no Yb^{3+} estão em $1,5\mu\text{m}$ e $1,0\mu\text{m}$ respectivamente, como será descrito adiante.

2.1.3. Estrutura de vidros fluorofosfatos

Os vidros fosfatos são considerados um dos mais importantes formadores de vidro, previsto pela teoria de Zachariasen, ocupando terceiro lugar entre os vidros óxidos mais importantes tecnologicamente, perdendo apenas para os silicatos e boratos. A rede é composta por grupos formadores, ou seja, tetraedros PO_4 , que estabelecem ligações covalentes entre si através de ponte de oxigênio do tipo P-O-P (Figura 2.4) e por cátions modificadores ligados, geralmente, de maneira mais fraca aos átomos de oxigênio (MOREIRA, 2006). Para descrever sua estrutura e química é necessário definir o grau de condensação de cada grupo fosfato. O grau de condensação de um grupo fosfato é identificado de acordo com o número n de BO (do inglês *bridging oxygens*) através da notação Q^n ($n=0-3$), sendo n o número de oxigênios ligados por tetraedro. O estado de conectividade da rede de fosfatos é caracterizado pela distribuição das espécies Q^n que o compõem. Os átomos de oxigênio coordenados pelos cátions modificadores (me) são chamados de oxigênios não-ligantes NBO (do inglês *non-bridging oxygen*).

Apesar dos vidros fosfatos pertencerem a um grupo especial de vidros ópticos de interesse tecnológico, apresentando como propriedades específicas: elevado coeficiente de expansão térmica, baixa viscosidade de líquido e baixa temperatura de fusão, quando comparados aos vidros silicatos, seu uso foi restrito durante muito tempo em função de sua alta instabilidade química frente a umidade atmosférica, além de sua elevada energia de

fônons (1100 cm^{-1}) (POIRIER et al., 2005). Esse valor de energia é maior que dos vidros germanato (900 cm^{-1}) e telureto (800 cm^{-1}) (LI et al., 2007). Por esse motivo, os vidros fosfatos não apresentavam grande interesse tecnológico e eram utilizados somente em aplicações em ambientes com baixa umidade relativa.

Figura 2.4: Tetraedros representativos de grupos fosfato

Os vidros fluoretos exibem baixo índice de refração, baixa viscosidade e podem apresentar alta transmissão na região de infravermelho, porém, apresentam grande tendência à devitrificação e perdas significativas de flúor frequentemente comprometem o controle da composição do vidro pretendido. A combinação com fosfatos geralmente resulta em maior estabilidade evitando a devitrificação (DIETZEL, 1942). Assim, combinações adequadas de fluoretos e de óxidos podem resultar em vidros que possuem os méritos de ambos os tipos de vidro. Por exemplo, a adição de fosfatos ao fluoreto melhora drasticamente a capacidade de formação de vidro devido à introdução de mais ligações covalentes na rede por meio da adição de grupos PO_4 (EHRT, 2003). Neste caso, embora a adição de fosfatos resulte numa diminuição na transmitância no infravermelho e no aumento da energia máxima de fônons, a presença de quantidades significativas de flúor assegura que grupos OH^- sejam mantidos a níveis inferiores do que em vidros óxidos. Nesse sentido, tem havido vários relatos de estudos de composições fluorofosfatos dopados com Er e Yb (LEDEMI et al., 2013; LIAO et al., 2007; 2010, SANTOS et al., 2013; WANG et al., 2012,) sugerindo que estes vidros são candidatos em potencial a ação laser no infravermelho próximo, com propriedades ópticas e espectroscópicas superiores a vidros puramente óxidos ou fluoretos.

2.2. Os íons terras raras

As terras-raras são óxidos metálicos que abrangem um grupo de 15 elementos conhecidos como lantanídeos – entre o Lantânio (La) e o Lutécio (Lu), mais dois outros, o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y). O termo “rara” foi dado a esse grupo de elementos porque na época da descoberta dos primeiros representantes desse grupo, no século XVIII, além de serem de difícil separação de outros minerais (devido a grande similaridade de suas propriedades químicas), eram encontrados apenas na Escandinávia, na Europa. Hoje, eles são encontrados no mundo todo. Quanto à designação “terra”, a explicação é que inicialmente foram isolados na forma de óxidos, e naquela época as composições que continham oxigênio recebiam o nome de “terras”. Os íons terras raras chamam atenção por sua capacidade de emitir radiação no visível e infravermelho, depois de submetidos a uma fonte de excitação que pode ser radiação eletromagnética (raios X, ultravioleta, luz visível, infravermelho), feixe de elétrons, eletricidade, energia mecânica, reações químicas ou biológicas (CONNELLY et al., 2005).

Os lantanídeos são caracterizados por possuírem uma configuração eletrônica do átomo neutro: $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, com n assumindo valores de 3 a 7 e de 9 a 14. Na forma iônica, o estado de valência mais comum é o trivalente. Suas características se devem a existência de níveis metaestáveis que resultam em transições radiativas desde o ultravioleta (UV) até o infravermelho (IV). A posição desses estados metaestáveis é influenciada pelo ambiente químico dos íons (campo ligante). A variação na estrutura local de cada íon lantanídeo, que depende da matriz, implica em uma distribuição na posição dos níveis de energia. Essa distribuição leva a emissão radiativa em comprimentos de onda ligeiramente diferentes, tendo como principal efeito o alargamento das bandas de emissão. Esse alargamento é denominado de alargamento não homogêneo. Por possuírem estrutura intrinsecamente desordenada, nos vidros, a distribuição dos níveis energéticos pode ser relativamente elevada podendo chegar a centenas de cm^{-1} (WATTERICH et al., 2003).

Os elétrons dos níveis de menor energia dos íons terras raras podem ser promovidos a níveis metaestáveis por excitação ultravioleta, visível ou infravermelha. Depois de um tempo característico (tempo de vida do estado), esses elétrons são desexcitados radiativamente para níveis de menor energia emitindo fótons, ou podem ser desexcitados não radiativamente,

transferindo energia para outros íons ou para a matriz hospedeira na forma de calor. A transferência de energia também pode ocorrer de forma radiativa.

Para entender melhor a origem das propriedades espectroscópicas dos íons terras raras, devemos examinar suas bandas de energia, ou seja, suas configurações eletrônicas. Em analogia ao átomo de hidrogênio, consideremos o átomo isolado para o qual os elétrons são independentes e estão submetidos a um potencial central. A resolução da equação de Schroedinger determina os números quânticos n , l , m_l e m_s . Os números quânticos principais n e l representam, respectivamente, o número quântico principal e o orbital e designam a órbita em que o elétron deve estar, sendo chamada de nl (Ex. 4f). A distância entre núcleo-camada eletrônica cresce com n . Associamos igualmente a cada elétron os números m_l , a projeção do momento orbital, e m_s , a projeção do momento de spin. Cada elétron está associado a uma combinação entre esses quatro números (regra de exclusão de Pauli). A repartição dos elétrons nos orbitais define a configuração eletrônica de um átomo. Como não consideramos as interações entre elétrons, esta configuração corresponde a um único nível energético dito então degenerado e o número de orbitais neste nível de energia é chamado de degenerescência (EISBERG; HESNICK, 1979). A configuração eletrônica dos íons terras raras que utilizaremos neste trabalho correspondente a valência $3+$ é ilustrada abaixo.

Elemento	Configuração eletrônica	
	Átomo	íon ($3+$)
Ítrio (Y)	[Kr] $4d^1 5s^2$	[Kr]
Érbio (Er)	[Xe] $4f^{12} 5d^0 6s^2$	[Xe] $4f^{11}$
Itérbio (Yb)	[Xe] $4f^{14} 5d^0 6s^2$	[Xe] $4f^{13}$
[Kr] = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$		
[Xe] = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$		

Quando esses íons estão no estado de valência $3+$, eles perdem seus dois elétrons $6s$ e $5d$ (ou $4d$). Os orbitais correspondentes aos elétrons $4f$ estão mais próximos do núcleo que os $5s$ e $5p$. Como esses dois últimos estão completos, eles blindam os orbitais $4f$ incompletos das interações com os ligantes. Dessa forma, os níveis de energia da camada $4f$ de íons dopantes

sofrem pouca influência da matriz hospedeira. Conseqüentemente, as linhas espectrais são bastante estreitas e variam pouco em comprimento de onda.

Modificando o modelo inicial que não considera a interação dos elétrons, para determinar a posição dos níveis de energia na camada 4f, consideramos que a primeira interação é a eletrostática ou coulombiana que causa a separação da camada 4f em diferentes níveis ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Esses níveis são denominados como ^{2S+1}L , sendo L o momento angular orbital total dado por $L = \sum l_i$, e S é o momento de spin total dado por $S = \sum s_i$. os subníveis i correspondem ao número de elétrons na órbita. Como exemplo, a decomposição de um nível 4f em vários níveis nos íons érbio está ilustrado na Figura 2.5 (DIEKE, 1963).

Figura 2.5: Ilustração dos diferentes níveis de degenerescência no caso do íon Er^{3+} . ΔE corresponde a ordem de grandeza do desdobramento em energia entre os níveis
Fonte: Dieke (1963)

Nesta representação também foi considerada a interação entre momento magnético de spin dos elétrons e momento orbital (interação Spin-órbita) a qual conduz a separação dos níveis ^{2S+1}L em aproximadamente 10^3 cm^{-1} . A representação desses níveis é determinada pela notação de Russel-Saunders $^{2S+1}L_J$ completando a notação anterior e introduzindo agora o momento orbital total J dado por $J = L + S$, $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Pela regra de Hund, o nível fundamental do íon corresponde aos maiores valores de S e L. Para este nível, J é igual a $J_{\min} = |L - S|$ se a camada estiver com preenchimento inferior a metade, e $J_{\max} = |L + S|$ no caso de o preenchimento estar superior. Assim, temos uma boa descrição dos diferentes níveis de energia dos íons terra rara (LEVINE, 1991).

Como a posição energética dos níveis não varia significativamente para diferentes hospedeiros, foi feita uma caracterização de sua distribuição para cristais de LaCl_3 dopados com diferentes íons TR, como ilustrado na figura 2.6 (DIEKE, 1963). Em geral este diagrama pode ser utilizado para identificar as transições dos TR em qualquer matriz hospedeira. A largura dos traços de cada nível corresponde a possível densidade dos níveis $^{2S+1}L_J$ em subníveis Stark.

Figura 2.6: Níveis de energia dos íons terras-raras em um cristal de LaCl_3 para camada 4f
 Fonte: Dieke (1963)

De acordo com a mecânica quântica, as transições envolvendo somente a configuração 4f (transições f-f) são proibidas por dipolo elétrico por serem de mesma paridade. Contudo estas transições são observadas com significativas intensidades nos íons terras raras. Para explicar essas transições, Judd (JUDD, 1962) e Ofelt (OFELT, 1962) propuseram um formalismo, que ficou conhecido como a teoria que leva seus nomes, e que descreve perfeitamente as transições observadas via dipolo elétrico forçado para estados de configuração $4f^{n-1}5d$.

Como citado anteriormente, neste trabalho utilizamos dois íons terras raras como dopantes na matriz fluorofosfato, o íon Érbio (Er^{3+}) e o íon Itérbio (Yb^{3+}). A seguir apresentam-se as principais características destes íons.

2.2.1. O íon Érbio

O Érbio possui número atômico 68 e sua configuração eletrônica para o átomo neutro é $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$. Geralmente, é encontrado em seu estado de oxidação trivalente com configuração $4f^{11}$, conseqüentemente apresenta uma grande variedade de níveis nesta configuração (Figura 2.7) (IVANOVA; MAN'SHINA, 2005).

Figura 2.7: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Er^{3+} indicando transições características
Fonte: De Camargo (2003)

O Er^{3+} apresenta emissão em torno de $1,55 \mu\text{m}$ que é bastante estudada em uma grande variedade de hospedeiros com aplicação em telecomunicações (guias de onda e amplificadores de fibra, EDFA) e emissões intensas via conversão ascendente de energia no verde ($^2\text{S}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e no vermelho ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) são exploradas em dispositivos como sensores de temperatura. Todas estas transições podem ser eficientemente bombeadas por lasers de alta potência e baixo custo em 980 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$).

2.2.2. O íon Itérbio

O Itérbio tem número atômico 70, no estado de oxidação trivalente possui configuração $4f^{13}$ quando inserido em meio vítreo ou cristalino (BONAR et al., 1998). Comparado ao diagrama de níveis dos demais terras raras é tido como o mais simples, consistindo em apenas dois estados eletrônicos (com suas degenerescências) associados à camada $4f$, possuindo uma separação de aproximadamente 10000 cm^{-1} , conforme esquematizado na Figura 2.8.

Figura 2.8: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Yb^{3+}
Fonte: BONAR et al. (1998)

Na Figura 2.8 a quantidade $h\nu_{\text{ex}}$ é a energia de excitação do fóton do feixe de bombeio, e $h\nu_{\text{em}}$ é a energia média do fóton de emissão. Podemos ver na figura que existe um desdobramento eletrônico nos níveis de energia. Isto permite que o Yb^{3+} possa ser utilizado como um sistema laser de quase três níveis. Em 1997, pulsos laser da ordem de femtossegundos foram obtidos em uma matriz vítrea fluoroaluminato fosfato dopada com Yb^{3+} em torno de 1040 nm (PETROV et al., 1997).

Devido à simples configuração eletrônica que o íon Yb^{3+} possui e o fato de apresentar seção de choque de absorção significativamente mais alta que o Érbio em torno de 980 nm, ele é freqüentemente utilizado como sensibilizador da energia de excitação, com posterior transferência para o Érbio e para outros TR em amostras co-dopadas.

Figura 2.9: Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$

2.3. Introdução a fotofísica

Os principais processos de interação entre um átomo com dois níveis de energia e um quantum de radiação eletromagnética foram modelados por Albert Einstein em 1917. Dentre os principais processos estão emissão espontânea, absorção e emissão estimulada (figura 2.9). Considerando dois níveis de energia, E_1 e E_2 , a energia do átomo para cada caso será

modificada de uma quantidade $E_1 - E_2$ quando o átomo ganha ou perde um fóton de frequência (DANGOISE; HENNEQUIN; ZEHNLE, 2004).

Figura 2.10: Processos fotofísicos
Fonte: Dangoise, Hennequin e Zehnlé (2004)

Considerando-se que o átomo esteja no estado fundamental, ele irá permanecer neste estado até que sofra um estímulo externo. Se uma onda de frequência $\nu = \nu_0$ incide no material, existe uma probabilidade finita deste átomo mudar do nível de menor energia E_1 para o nível excitado E_2 . A condição necessária para que ocorra transição é dada pela diferença de energia $E_2 - E_1$. Esse processo é chamado de absorção (Figura 2.9a).

Os átomos excitados, localizados no nível E_2 , eventualmente decaem para o estado fundamental, emitindo radiação durante esse processo. Essa emissão pode ocorrer de duas formas (SVELTO, 1998):

- espontânea: os fótons são emitidos em todas as direções e sem relação de fase entre si.
- estimulada: só ocorre se houver mais um fóton. Os fótons emitidos durante este processo possuem a mesma energia (ou frequência), polarização e direção de propagação da radiação estimulante (SVELTO, 1998). A frequência ν_0 da radiação emitida é definida por:

$$\nu_0 = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (2.1), \text{ sendo } h \text{ a constante de Plank.}$$

Considerando as densidades no estado fundamental e excitado, como sendo respectivamente ρ_1 e ρ_2 e ρ_f a densidade espectral da radiação, podemos escrever as taxas de emissão espontânea, emissão estimulada e absorção como:

$$P_{esp} = A\rho_2 \quad (2.2)$$

$$P_{est} = B\rho_2\rho_f \quad (2.3)$$

$$P_{abs} = B'\rho_1\rho_f \quad (2.4)$$

sendo, A, B e B' constantes. A densidade atômica para um sistema em equilíbrio térmico, obedece a estatística de Boltzmann, que é dada por:

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. No equilíbrio térmico, as densidades ρ_1 e ρ_2 não variam no tempo, e a taxa de transição entre o decaimento e a excitação é dado por:

$$A\rho_2 + B\rho_2\rho_f = B'\rho_1\rho_f \quad (2.6)$$

Utilizando as equações 2.5 e 2.6, determina-se a densidade espectral da radiação ρ_f , através da relação:

$$\rho_f = \frac{A/B}{(B/B')\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (2.7)$$

Ainda, para o equilíbrio térmico, ρ_f deve ser igual a densidade espectral do corpo negro dada pela equação:

$$\rho_f = \frac{8\pi h\nu^3 / c^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (2.8)$$

Assim, relacionando com as equações 2.3 e 2.4, temos

$$A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B \quad (2.9)$$

$$B' = B \quad (2.10)$$

Como essas relações foram obtidas pela primeira vez por Einstein, as constantes A e B ficaram conhecidas como coeficientes de Einstein, ou coeficientes de emissão espontânea e de emissão estimulada, respectivamente (SVELTO, 1998).

Dessas equações são tiradas duas importantes conclusões. Primeiro, a taxa de emissão espontânea pode exceder a de emissão estimulada e de absorção se $k_B T \sim h\nu$. Segundo, para radiação no visível ou perto do infravermelho (onde $h\nu \sim 1\text{eV}$), a emissão espontânea é sempre dominante quando comparada a emissão estimulada, lembrando que só é válida essa aproximação quando está em equilíbrio térmico e a temperatura ambiente, desde que obedeça a equação:

$$\frac{P_{est}}{P_{esp}} = \frac{1}{\exp(h\nu / k_B T) - 1} \ll 1 \quad (2.11)$$

Dessa forma, fontes térmicas nunca podem emitir luz coerente, ou seja, lasers devem operar sempre fora do equilíbrio térmico. Em um sistema bombeado externamente, emissão estimulada pode não ser um processo dominante. P_{est} excede P_{abs} apenas quando $\rho_2 > \rho_1$. Essa condição é chamada de inversão de população e nunca pode ocorrer quando se tem equilíbrio térmico (SVELTO, 1998).

Quando existe essa inversão, a emissão estimulada pode produzir uma grande quantidade de luz, pois, o primeiro fóton emitido espontaneamente pode estimular a emissão de mais fótons. Assim, quanto maior a população no nível superior, maior será a emissão estimulada comparada a absorção. Esta inversão é uma das condições necessárias para operação do laser (SVELTO, 1998).

2.4. Teoria de Judd Ofelt

De acordo com a teoria de Judd (1962) e Ofelt (1962) as altas intensidades das linhas espectrais dos íons terras raras podem ser explicadas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado. Este mecanismo é uma consequência da mistura das configurações $4f^{n-1}5d$ e $4f^n$ que implica em relaxação da regra de seleção de Laporte (1997) visto que as funções de onda

deixam de ter paridade bem definida. Para validar a proposta, algumas aproximações foram feitas:

- I Os íons Terras Raras estão dispostos na rede com distribuição aleatória;
- II Os termos ímpares do campo cristalino são os responsáveis por promover a mistura entre configurações eletrônicas de paridades opostas;
- III As diferenças de energia intraconfiguracionais são bem menores que as diferenças de energia interconfiguracionais;
- IV Todos os subníveis com diferentes M_J são indistinguíveis e igualmente prováveis de serem populados.

Assim, a força de oscilador f^{de} associada a uma linha espectral devido a uma transição por dipolo elétrico forçado de um certo íon é dada por Judd (1962):

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{h} \left| \langle A \| D_q^{(1)} \| B \rangle \right|^2, \quad (2.1)$$

em que χ é o fator da correção de Lorentz, adimensional, dado pela equação 2.2, m é a massa do elétron ($9,11 \times 10^{-28} \text{ g}$), ν (s^{-1}) é a frequência relativa a transição entre os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ com $D_q^{(1)}$ sendo o operador de dipolo elétrico, cujo índice reativo q indica o tipo de polarização do feixe incidente, h é a constante de Planck, e n é o índice de refração do meio na faixa de frequência analisada .

$$\chi_{abs} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}; \quad \chi_{emis} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{n} \quad (2.2)$$

No sistema cgs, podemos obter a força de oscilador experimental através da expressão:

$$f_{osc_{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (2.3)$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo ($2,9979 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$), e a carga do elétron

($4,8063 \times 10^{-10} \frac{gcm^3}{s^2}$), N a densidade de íons Er^{3+} (cm^{-3}) e $\int \alpha(\nu) d\nu$ a área sob a banda de absorção da amostra a temperatura ambiente com o coeficiente de absorção α (cm^{-1}).

Deste modo, as duas equações para força de oscilador podem ser igualadas relacionando os resultados experimentais e as previsões teóricas.

Judd (1962) trata o operador $D_q^{(1)}$ como uma particularidade de $D_q^{(k)}$, conhecido como o operador deslocamento atômico, que, em termos das coordenadas polares (r_j, θ_j, ϕ_j) do elétron j , fica :

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j C_q^k(\theta_j, \phi_j), \quad (2.4)$$

sendo $C_q^k(\theta_j, \phi_j) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j)$, os operadores tensoriais definidos por Racah e $Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j)$ os harmônicos esféricos (RACAH, 1942).

Para uma melhor interpretação, partimos da polarização P induzida em um meio devido a um campo elétrico externo. Se no volume V do meio foram induzidos j dipolos elétricos $\vec{p}_j$, a polarização é dada por:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \frac{1}{V} \sum_j \vec{p}_j; \\ \vec{p}_j &= e \vec{r}_j \end{aligned} \quad (2.5)$$

Encontradas essas equações podemos escrever:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} e \left[D_q^{(1)}(\theta_j, \phi_j) \hat{e}_q \right], \quad (2.6)$$

sendo $\hat{e}_q$ o versor que indica a direção de polarização do campo externo, tal que $\hat{e}_0 = \hat{e}_z$ e $\hat{e}_{\pm 1} = (\pm \hat{e}_x + y \hat{e}_y) / \sqrt{2}$.

Nessa equação, o termo $e \left[D_q^{(1)}(\theta_j, \phi_j) \hat{e}_q \right]$ se comporta como o momento de dipolo elétrico de um sistema cuja separação entre as cargas $+e$ e $-e$ é $D_q^{(1)}(\theta_j, \phi_j)$. Então, podemos

interpretar $D_q^{(1)}$ como sendo a separação efetiva entre os centros das distribuições de cargas, cujo momento de dipolo elétrico é igual àquele induzido no meio por um campo externo. Já o operador $D_q^{(k)}$ seria uma generalização do $D_q^{(1)}$, ao considerarmos termos multipolares de ordens superiores.

Para calcular os elementos de matriz $|\langle A || D_q^{(1)} || B \rangle|^2$ da equação de forças de oscilador teórico, precisamos de descrições detalhadas dos estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$. Como o campo cristalino causa deslocamentos relativamente pequenos nos níveis de energia dos íons, é geralmente uma boa aproximação considerar que o momento angular total J do sistema eletrônico dos íons terras raras permanece um bom número quântico juntamente com M_J , relativo à sua projeção na direção z . Então, os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ da configuração $4f^n$ podem ser expressos por combinações lineares do tipo (RACAH, 1942):

$$|A\rangle = \sum_{M_J} a_{M_J}(t) |4f^n, \psi, J, M_J\rangle \quad (2.7a)$$

$$|B\rangle = \sum_{M'_J} b_{M'_J}(t) |4f^n, \psi', J', M'_J\rangle, \quad (2.7b)$$

tal que ψ e ψ' são números quânticos adicionais que poderão ser necessários para definir o estado univocamente, e a_{M_J} e $b_{M'_J}$ são coeficientes dependentes do tempo.

Da forma como estão explicitados nas equações 2.7, os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ possuem mesma paridade e, portanto, $\langle A | D(1) | B \rangle = 0$. A mistura das configurações $4f^n$ com configurações excitadas do tipo $4f^{n-1}(n', l')$, de paridades opostas, vem da contribuição do potencial cristalino ao Hamiltoniano do sistema (SAKURAI, 1994). O potencial, suposto estático, pode ser escrito como uma expansão nos harmônicos esféricos. Judd (1962), entretanto, escreve-o como uma expansão nos operadores deslocamento atômico, já que estes são, por sua vez, representados por uma expansão nos harmônicos esféricos. Assim, temos:

$$V = \sum_{t,p} A_{t,p} D_p^t \quad (2.8)$$

Na expressão acima, $A_{t,p}$ são os parâmetros do campo cristalino e, como explicitado no item II sobre as aproximações utilizadas na teoria de Judd - Ofelt, apenas os termos com t

ímpar irão permitir a relaxação da regra de Laporte (1997). Logo, os termos pares serão desconsiderados.

É conveniente utilizar as aproximações expressas nos itens I e IV e assim somar sobre todos os subníveis dos estados envolvidos na transição. Estas suposições, isto é, de que os íons TR^{3+} estão dispostos na rede com uma orientação arbitrária e todos os subníveis do estado fundamental são igualmente prováveis de serem ocupados, introduzem um erro não muito grande, pois a largura do estado fundamental dos íons em cristais raramente excede 250 cm^{-1} e, para este valor, a razão entre a maior probabilidade de ocupação e a menor é de aproximadamente 0,3 à temperatura ambiente (JUDD, 1962). Assim sendo, a Equação 2.1 pode ser substituída por:

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi^2 mv}{3h(2J+1)} \sum |\langle i \| D_q^{(1)} \| f \rangle|^2, \quad (2.9)$$

onde o somatório é sobre D_q e todos os subníveis i do estado fundamental e f do estado excitado.

Usando a Equação 2.9, vemos que a soma sobre i e f torna-se uma soma sobre estados do tipo $|A\rangle$ e $|B\rangle$. Podemos escrever as componentes dos estados fundamental e excitado como $|4f^n, \psi, J, M_J\rangle$ e $|4f^n, \psi', J', M'_J\rangle$, respectivamente, e somar sobre todos os M_J e M'_J , como definido para os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$. Dessa forma, desaparecem todos os números quânticos e índices que dependiam de direção espacial, e ficamos com:

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi mv}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\langle 4f^n, \psi, J, M_J \left| U^{(\lambda)} \right| 4f^n, \psi', J', M'_J \right\rangle^2 \quad (2.10)$$

em que Ω_λ são os parâmetros fenomenológicos de intensidade descritos por:

$$\Omega_\lambda = (2J+1) \sum_{t,p} \frac{|A_{t,p}|^2 \Xi^2(t, \lambda)}{2t+1}, \quad (2.11)$$

$$\text{sendo } \Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n', l'} (2l+1)(2l'+1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r'|n'l' \rangle}{\Delta(n', l')}.$$

Temos que os elementos de matriz reduzida $U(\lambda)$ estão tabelados a partir de medidas e cálculos efetuados em amostras de LaF_3 (CARNALL; CROSSWHITE, 1977). Entretanto, devido à blindagem dos elétrons 4f pelas camadas 5s e 5p, seus valores praticamente não se alteram com a variação da matriz hospedeira; dessa forma, podemos considerar que os elementos de matriz são valores conhecidos e independentes do meio externo aos íons. Já os parâmetros de intensidade Ω_λ variam com a natureza dos TR^{3+} e com a matriz hospedeira, pois estão relacionados com as funções de onda radiais, com os parâmetros do campo cristalino, e com as configurações eletrônicas de paridade oposta mais próximas. Pode-se obter os valores dos parâmetros Ω_λ igualando-se as equações para forças de oscilador (2.1) e (2.3) obtendo-se assim um sistema de tantas equações quanto o número de transições analisadas, e resolvendo-o pelo método dos mínimos quadrados para encontrar os melhores Ω_λ .

Tem-se que, para o Er^{3+} , λ só pode assumir os valores 2, 4 e 6. Uma vez obtidos os parâmetros Ω_λ , podemos calcular a taxa de probabilidade de transição espontânea $A(\alpha J, \alpha' J')$ do estado $|\alpha J\rangle$ para o estado $|\alpha' J'\rangle$ dada no sistema cgs, por:

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{mc^3} f(\alpha J, \alpha' J') \quad (2.12)$$

A força de dipolo elétrico S^{de} é dada por:

$$S^{de} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \alpha J | U^{(\lambda)} | \alpha' J' \rangle^2 \quad (2.13)$$

Assim a taxa de probabilidade de transição pode ser escrita, como:

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3hc^3 (2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \alpha J | U^{(\lambda)} | \alpha' J' \rangle^2 \quad (2.14)$$

Relembrando, a dependência de $A(\alpha J, \alpha' J')$, e consequentemente dos Ω_{is} com a natureza da matriz hospedeira é levada em conta pelo fator de correção de Lorentz χ que depende do índice de refração do meio como dado na equação 2.2.

Dessa forma, um estado excitado pode decair para qualquer outro estado de menor energia, não necessariamente o fundamental. Assim, a taxa de probabilidade total de transição é dada pela soma das taxas de probabilidade $A(\alpha J, \alpha' J')$ sobre os diversos estados terminais $|\alpha' J' \rangle$, ou seja:

$$A_0(\alpha J) = \sum_{\alpha' J'} A(\alpha J, \alpha' J') \quad (2.15)$$

e o tempo de vida radiativo de estado excitado τ_0 de um estado emissor é:

$$\tau_0(\alpha J) = \frac{1}{A_0(\alpha J)} \quad (2.16)$$

O tempo de vida radiativo varia bastante dependendo da natureza da transição, por exemplo, nos casos de materiais dopados com terras-raras, estes tempos variam entre 10^{-6} e 10^{-3} s (BONAR et al., 1998).

A razão de ramificação de fluorescência β_R é útil no estudo das intensidades relativas das linhas de fluorescência originadas a partir de um mesmo estado excitado:

$$\beta_R = \frac{A(\alpha J, \alpha' J')}{A_0(\alpha J)} \quad (2.17)$$

É interessante enfatizar que a teoria de Judd (1962) e Ofelt (1962) não leva em consideração decaimentos não-radiativos que podem contribuir para o decréscimo do tempo de vida experimental τ_{exp} quando comparado ao τ_0 . Processos de relaxação não radiativos estão usualmente associados a decaimentos multifônicos e transferências de energia (TE). No caso de sistemas co-dopados com Yb e Er um exemplo é a transferência $Yb \rightarrow Er$ e/ou a transferência reversa $Er \rightarrow Yb$ que resultam em decréscimo do τ_{exp} para o íon (nível) doador. Os processos não radiativos podem resultar em significativas perdas para a população dos estados emissores muitas vezes até impedindo a emissão laser. Por outro lado, podem também ser benéficos quando, por exemplo, depopulam o nível laser inferior. Deste modo, as

relaxações dos estados excitados irão, em geral, envolver uma combinação de probabilidades associadas às transições radiativas e não radiativas.

$$A_{total} = A_0 + A_{mf} + A_{TE} , \quad (2.18)$$

sendo A_0 a taxa de transição radiativa, A_{mf} a taxa de decaimentos multifônon e A_{TE} a taxa de processos via transferência de energia.

Conhecendo τ_0 (Equação 2.16), pode-se calcular a eficiência quântica de fluorescência η de acordo com a equação:

$$\eta_{cal} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_0} . \quad (2.19)$$

Ainda através do formalismo de Judd - Ofelt, podem ser calculadas as seções de choque de emissão e absorção de uma transição, usando as equações (2.20 e 2.21) (REISFELD; JORGENSEN, 1987). Sendo a seção de choque de absorção de estado fundamental σ_{AEF} facilmente calculada a partir do espectro de absorção medido:

$$\sigma_{AEF} = \frac{\alpha}{N} , \quad (2.20)$$

em que α é o coeficiente de absorção obtido pela Lei de Lambert-Beer e N é a concentração de íons dopantes absorvedores na amostra. A seção de choque de emissão estimulada σ_{AEE} fica:

$$\sigma_{EE}(\alpha J, \alpha' J') = \frac{\lambda^4 A(\alpha J, \alpha' J')}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} \quad (2.21)$$

onde λ é o comprimento de onda correspondendo à diferença de energia entre os estados envolvidos na transição, $\Delta\lambda$ é a largura da banda e os outros termos já são conhecidos.

2.5. Conversão Ascendente de Energia (*Upconversion*)

A conversão ascendente de energia (*Upconversion*, em inglês) provém da conversão de radiação incidente com o comprimento de onda maior, em emissão de luz com comprimento de onda menor, ou seja, a energia dos fótons emitidos é maior do que a energia dos fótons de excitação (DE CAMARGO, 2003). Este fenômeno tem sido bastante estudado, em vários materiais, pois oferece a vantagem de se poder obter emissão na região do visível mediante excitação no infravermelho, ao invés de se ter que empregar fontes de ultravioleta, de alto custo e potenciais danos à saúde. A intensidade da luz gerada I_{upc} é proporcional a intensidade de excitação I_{exc} elevada a uma potência n que indica o número de fótons emitidos por número de fótons absorvidos. Dessa maneira, n pode ser obtido a partir da linearização da curva de $\ln(I_{upc})$ versus $\ln(I_{exc})$. De acordo com Auzel, que publicou uma extensa revisão sobre *upconversion* em materiais contendo íons d e f (AUZEL, 2004), os processos que geram o referido fenômeno podem envolver apenas um íon ou ser do tipo cooperativo entre mais que um íon. Dois dos principais mecanismos tipicamente envolvidos são absorções de estado excitado e transferência de energia entre íons.

2.5.1. Absorção de estado excitado (AEE)

A Figura 2.10 apresenta um diagrama esquemático indicando uma transição de AEE. Primeiramente o fluxo de elétrons ϕ_1 em ressonância com a diferença energética entre o estado fundamental 1 e o estado excitado 2, é responsável por excitar alguns elétrons ao segundo nível. Havendo população suficiente, fótons incidentes em ressonância com a transição $2 \rightarrow 3$ (ϕ_2) podem ser absorvidos e então contribuir com a emissão de mais alta energia que parte do estado 3. Essas absorções geralmente provêm de transições eletrônicas puras, mas também podem ser assistidas por fônons. No esquema da figura, as taxas de bombeio a partir dos níveis 1 e 2 são definidas como R_1 e R_2 e são dadas por $R = I\sigma/\hbar\omega$, sendo I a intensidade, ω o número de onda dos fótons de bombeio e σ a seção de choque de absorção. Como a AEE é um processo de apenas um íon, esse processo não depende da

concentração dos íons absorvedores na amostra e mediante bombeio contínuo, a fluorescência anti-Stokes (a partir do nível 3) é proporcional ao produto entre os fótons incidentes $\phi_1 \phi_2$, desde que o nível 2 não sature. Para o caso em particular em que as transições $1 \rightarrow 2$ e $2 \rightarrow 3$ tem a mesma separação em energia, só um comprimento de onda de excitação é necessário e a fluorescência será proporcional a ϕ_2 ou ϕ^n para o caso em que n absorções ocorram (DE CAMARGO, 2003).

Figura 2.11: Diagrama com os níveis de energia envolvidos na AEE
Fonte: De Camargo (2003)

2.5.2. Transferência de energia entre íons (TE)

Os possíveis processos de TE estão representados na Figura 2.11.

Figura 2.12: Diagrama esquemático dos mecanismos de TE: a) TE seguida de AEE, b) Sucessivas TEs, c) Relaxação cruzada
Fonte: De Camargo (2003)

a) TE seguida de AEE: um íon sensibilizador em um estado excitado, transfere sua energia para um íon aceitador no estado fundamental, via TE não radiativa, promovendo-o para o estado de maior energia 2. Tendo um tempo de vida suficientemente longo, um elétron no nível 2 pode absorver energia proveniente de um segundo fóton incidente (AEE) e resultar no estado 3, a partir do qual se observa a transição de *upconversion*.

b) Sucessivas TEs: o íon doador absorve os fótons do fluxo incidente ϕ e o íon aceitador é promovido ao estado de maior energia 2 por uma primeira TE, e a um estado de maior energia 3 por uma sucessiva TE.

c) Relaxação cruzada entre íons idênticos: Nesse caso, a interação entre dois íons excitados ao estado 2 resulta em decaimento não radiativo do íon doador ao estado fundamental e promoção do íon aceitador ao estado 3. Quando mais de um íon participa dos processos iniciais de sensibilização da excitação por íons doadores, trata-se de efeitos cooperativos. Recentemente um estudo do efeito cooperativo em vidros fluorofosfato dopados com Yb^{3+} , com composição similar a apresentada neste trabalho, foi relatado (DE CAMARGO, 2013).

2.6. Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear tem como princípio o acoplamento magnético entre o momento magnético do núcleo estudado com um campo magnético externo aplicado. A primeira condição exigida para que ocorra o acoplamento é que o núcleo possua momento angular de spin diferente de zero, pois, os núcleos com momento angular igual a zero não possuem momento magnético.

O termo ressonância provém do fato de a absorção da radiação eletromagnética ocorrer quando a frequência de transição entre os possíveis estados de spin é coincidente com a frequência da radiação incidente.

A Ressonância Magnética Nuclear é uma metodologia muito útil no estudo de materiais sólidos, pois, pode fornecer informações qualitativas e quantitativas a cerca do ambiente químico ao redor do núcleo em estudo (TSUCHIDA, 2007).

2.6.1. Teoria básica de Ressonância Magnética Nuclear

O sistema magnético com um núcleo consiste em muitas partículas acopladas em um

dado estado. O spin das partículas foi mostrado experimentalmente por Stern-Gerlach (1922) (SAKURAI, 1994) e foi descrito por G. Uhlenbeck e S. Goudsmit (1945) (LANDAU; LIFSHITZ, 1977). Dirac (1927) encontrou que o spin é obtido naturalmente da equação de Schrödinger considerando-se os termos relativísticos na energia (equação de Fermi-Dirac) (LANDAU; LIFSHITZ, 1977). O operador de momento de dipolo magnético nuclear $\hat{\mu}$ é relacionado com o operador momento angular total $\mathbf{J}$ por:

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{\mathbf{J}} = \gamma \hbar \hat{\mathbf{I}} \quad (2.22)$$

Sendo γ o fator giromagnético, que é específico para cada núcleo, e $\hat{\mathbf{I}}$ o operador adimensional do momento angular total, que pode ser escrito em termos de suas componentes:

$$\hat{\mathbf{I}} = \hat{I}_x \mathbf{i} + \hat{I}_y \mathbf{j} + \hat{I}_z \mathbf{k} \quad (2.23)$$

As relações primárias de comutação entre os operadores número de spin nuclear obedecem as relações de comutação a seguir:

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z \quad [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hat{I}_x \quad [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hat{I}_y \quad (2.24)$$

$$[\hat{I}^2, \hat{I}_x] = 0 \quad [\hat{I}^2, \hat{I}_y] = 0 \quad [\hat{I}^2, \hat{I}_z] = 0 \quad (2.25)$$

Se existir um campo magnético externo o momento de dipolo dos núcleos fica quantizado na direção do campo (geralmente no eixo z). Relacionando os observáveis com os autoestados de spin do núcleo, as equações para $\hat{I}^2$ e $\hat{I}_z$, são dadas por:

$$\hat{I}^2 |I, m\rangle = I(I+1) |I, m\rangle \text{ com } I = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \quad (2.26)$$

$$\hat{I}_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle \text{ com } m = -I, -I+1, \dots, I \quad (2.27)$$

Sendo m o número quântico orientacional, e I o número quântico de spin de um determinado núcleo – dependente da relação entre prótons e nêutrons do mesmo. $\hat{I}_x$ e $\hat{I}_y$ podem ser representados pelos operadores de deslocamento a seguir:

$$\hat{I}^+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$$

$$\hat{I}^- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y, \quad (2.28)$$

Esses operadores atuam sobre um autoestado $|I, m\rangle$ levando-os a estados de maior e menor número quântico orientacional, através das relações:

$$\begin{aligned}\hat{I}^+ |I, m\rangle &= \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |I, m+1\rangle \\ \hat{I}^- |I, m\rangle &= \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} |I, m-1\rangle\end{aligned}\quad (2.29)$$

Se um campo magnético homogêneo e constante for aplicado, são removidas as degenerescências dos estados distintos de spin nuclear. A contribuição de energia é definida por interação Zeeman, e é descrita como (HAEBERLEN; WAUGH, 1968):

$$\hat{H}_z = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \quad (2.30)$$

$$E_m = -m\gamma \hbar B_0 \quad (2.31)$$

Para uma amostra com N núcleos não interagentes em um volume V, sob influência de um campo magnético B_0 na temperatura T, a magnetização na direção z, paralela ao campo magnético no regime de altas temperaturas ($\frac{E_m I}{k_B T} \ll 1$ válido para condições normais de RMN até 2K) é dada por:

$$\langle \hat{M}_z \rangle = \frac{N}{V} \sum_{mI=-1}^I \frac{(1 + \gamma_N \hbar B_0 m_I / k_B T)}{2I+1} \gamma \hbar m_I = \frac{N}{V} \sum_{mI=-1}^I \frac{\gamma_N^2 \hbar^2 B_0 m_I^2}{(2I+1) k_B T} \quad (2.32)$$

$$\langle \hat{M}_z \rangle = \frac{N}{V} \frac{\gamma_N^2 \hbar^2 B_0 I(I+1)}{3 k_B T} \quad (2.33)$$

E esta é a lei de Curie para magnetização de um conjunto de spins não interagentes.

Para um experimento típico de ressonância, as transições entre estados vizinhos são promovidas por um pulso de radiofrequência, que resulta nas condições de ressonância:

$$E_{rf} = \hbar \omega_{rf} = \gamma \hbar B_0 \rightarrow \omega_{rf} = \gamma B_0 \quad (2.34)$$

Considerando o formalismo clássico, a equação de movimento da magnetização macroscópica gerada pela soma dos momentos magnéticos do conjunto de spins é dada por:

$$\tau = \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (2.35)$$

Esta equação descreve a magnetização precessionando em torno do campo magnético. Após a aplicação de um pulso de r.f. (pulso de $\pi/2$) a magnetização, inicialmente em z, é defletida para o plano transversal. Após o pulso de r.f., a magnetização tende a precessionar em torno de z, segundo a equação 2.35, cuja solução é dada por:

$$\vec{M} = M_{x0} \cos(\omega_0 t) \vec{i} + M_{y0} \sin(\omega_0 t) \vec{j} + M_{z0} \vec{k} \quad (2.36)$$

Sendo M_{x0} e M_{y0} relacionados pela direção e intensidade da componente magnética do pulso, do tempo aplicado e do fator giromagnético do núcleo. Dessa forma, podemos observar que a frequência de ressonância (ω_{rf}) é também a frequência de precessão da magnetização (ω_0). Contudo, um pulso de r.f. não é monocromático, que implica em uma distribuição de frequências em torno de ω_{rf} , ao passo que as amostras possuem um ambiente químico que desloca ω_0 para valores distintos.

Os pulsos convencionados por $(\pi/2)_{x,y}$ são aqueles que formam a magnetização transversal máxima, enquanto os pulsos convencionados por $(\pi)_{x,y}$ invertem a magnetização inicial $\langle \vec{M}_z \rangle$.

Para resolver a equação de movimento da magnetização é preciso adicionar os termos de relaxação da magnetização longitudinal a situação de equilíbrio, a uma taxa exponencial de $1/T_1$. De forma análoga, a relaxação da magnetização transversal ou “relaxação spin-spin”, cuja taxa de decaimento é dada por:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^I}, \quad (2.37)$$

Sendo que o primeiro termo descreve uma defasagem dos spins devido as flutuações espaciais e temporais do campo magnético, enquanto que o segundo se refere ao campo aplicado. Geralmente nos sólidos temos $T_2 \ll T_1$.

No experimento de RMN é utilizada uma espira orientada perpendicularmente ao campo B_0 para gerar o pulso de excitação e, depois, gerar a detecção da variação da magnetização da amostra. A variação da magnetização é geralmente denominada como “decaimento livre da indução” (do inglês free induction decay FID). Que por motivos técnicos

é medida no sistema de referencia de rotação em torno de z, a frequência ω_{rf} . Dessa maneira, o “sinal” de RMN em pulso simples é detectado na forma:

$$FID(t) \approx \omega_L \cos((\omega_L - \omega_{rf})t) \exp\left[-\frac{1}{T_2^*}\right] \quad (2.38)$$

Uma Transformada de Fourier é realizada sobre FID, para obter o espectro no domínio de frequência, tornando a distinção dos diferentes ambientes químicos de uma amostra mais direta, de maneira que o “sinal” de RMN é representado por:

$$S(\omega_L - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} FID(t) \exp[-i(\omega_L - \omega_{rf})t] dt \quad (2.39)$$

Na parte real da transformada de Fourier do decaimento, os picos representam o deslocamento de frequência de precessão da magnetização enquanto que o tempo de relaxação transversal da magnetização influencia na largura do pico.

2.6.2. Descrição geral das interações (DE QUEIROZ, 2009)

Vimos que parte das interações são provenientes da interação Zeeman, mas não consideramos apenas ela, também temos interações adicionais provenientes do ambiente químico em que se encontra o núcleo, e que são responsáveis pela forma final do espectro de RMN. Por causa dessa particularidade o RMN é uma poderosa ferramenta de caracterização estrutural de curto e médio alcance, em escala atômica. O Hamiltoniano de spin relevante para este estudo é dada por:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_J + \hat{H}_Q \quad (2.40)$$

Sendo que cada um dos termos corresponde a um tipo de interação $\hat{H}_Z$ (interação Zeeman), $\hat{H}_{RF}$ (interação com o campo de uma onda de radio frequência), $\hat{H}_{CS}$ (blindagem magnética de spins nucleares causadas pelo ambiente eletrônico → deslocamento químico), $\hat{H}_{DD}$ (interação dipolar direta entre núcleos), $\hat{H}_J$ (interação magnética dipolo-dipolo indireta, transmitida pelos elétrons → acoplamento escalar) e $\hat{H}_Q$ (interação do momento quadrupolar elétrico de núcleos com gradientes de campo elétrico).

Essas interações estão descritas em detalhes na referência (DUER, 2004).

2.6.3. Técnicas de RMN de alta resolução

2.6.3.1. Rotação em ângulo mágico (*MAS – Magic Angle Spinning*) (DE QUEIROZ, 2009)

Em amostras sólidas os espectros de RMN obtidos são geralmente bem complexos e contém informações de várias interações, cujos efeitos são difíceis de separar. Parte desses termos (os anisotrópicos) são suprimidos pela rotação da amostra em ângulo mágico ($54,7^\circ$). Esta rotação vai introduzir uma dependência temporal no hamiltoniano.

Em geral, as interações podem ser escritas através de um termo anisotrópico, que seja proporcional a $[3\cos^2(\theta_{\text{rad}})-1]$ e um termo dependente do tempo. O ângulo θ descreve a orientação do tensor caracterizando a interação com o campo magnético. Para o ângulo $54,7^\circ$, o termo anisotrópico anula-se para $\tau_r \Delta\nu \ll 1$, sendo τ_r o período de rotação da amostra em ângulo mágico e $\Delta\nu$ é a largura do espectro (Figura). Para condições onde $\tau_r \Delta\nu \geq 1$ aparecem linhas satélites nos intervalos $\nu_{\text{rad}} = 1/\tau_r$.

Figura 2.13 : Rotação da amostra na condição de ângulo mágico sob ação de um campo magnético B_0 . Fonte: FERNANDES (2012)

As condições de MAS suprem as interações de deslocamento químico e quadrupolar na aproximação de primeira ordem. Nos casos em que se considera as aproximações de segunda ordem do hamiltoniano quadrupolar, as condições de MAS não são suficientes para

suprimir a anisotropia da interação. O centro de gravidade do espectro de absorção é dado por um termo de deslocamento químico mais um termo de deslocamento quadrupolar. Assim se obtém:

$$\delta_{CG} = \delta_{CS} + \delta_Q \quad (2.41)$$

com

$$\delta_Q = -D_{lm} \frac{P_Q^2}{v_0^2} \quad (2.42)$$

Sendo $D_{lm} = \frac{3}{40} \frac{I(I+1) - 9m_I(m_I-1) - 3}{I^2(2I-1)^2}$, $P_Q = C_Q(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ e v_0 a frequência central.

2.6.3.2. Eco rotacional de dupla ressonância (*REDOR – Rotacional Echo Doble Ressonance*)

Experimentos realizados sob condições de, MAS permitem se beneficiar de maior resolução espectral através da eliminação de interações dipolares. Para isso, uma sequência de pulsos apropriados é utilizada, assim as interações podem ser reintroduzidas seletivamente dentro do Hamiltoniano MAS. REDOR é um experimento quantitativo e, portanto, bem adequado para análise quantitativa das interações dipolares. (GULLION, 1998)

O Hamiltoniano de um sistema com dois spins heteronucleares (I e S) sob condições de MAS é dado por (GULLION, 1998):

$$\hat{H}_D(t) = \hbar\omega_D(\alpha, \beta, t) \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (2.43)$$

Onde,

$$\omega_D(\alpha, \beta, t) = \pm d(\sin^2\beta \cos 2(\alpha - \omega_R t) - \sqrt{2} \sin 2\beta \cos(\alpha - \omega_R t)) \quad (2.44)$$

Os ângulos α e β descrevem a orientação do vetor entre os spins I e S do eixo de rotação, sendo ω_R a frequência de rotação da amostra e d a constante de acoplamento dipolar. De acordo com a expressão para ω_D , a dependência temporal da frequência de rotação é dada pela soma de duas funções cosseno, resultando em um comportamento periódico. A média do Hamiltoniano dipolar passado um período T_R do rotor podendo ser calculado pela expressão a seguir:

$$\langle \hat{H}_D \rangle = \frac{1}{T_R} \int_0^{T_R} \hat{H}_D(t) dt \quad (2.45).$$

Na figura está esquematizado o experimento REDOR, que consiste em duas partes.

Figura 2.14: Descrição da sequência de pulso utilizada por um experimento REDOR
.Fonte: FERNANDES (2012)

A primeira parte do experimento representa um spin-echo com rotor sincronizado, onde o Hamiltoniano dipolar é eliminado após um ou múltiplos períodos do rotor (NT_R). A intensidade do sinal S_0 obtida pela referência decai com tempo de evolução crescente devido a relaxação spin-spin (FERNANDES, 2012):

Na segunda parte, é reintroduzido o acoplamento heteronuclear dipolo-dipolo. Sendo realizado por pulsos de 180° (π) aplicados sobre núcleos não observados (canal 1) em intervalos múltiplos da metade do período do rotor ($NT_R/2$). Desta forma o sinal de $\hat{H}_D$ é invertido a cada pulso de 180° , e a média do Hamiltoniano dipolar é diferente de zero durante os múltiplos períodos do rotor. Consequentemente, a intensidade do sinal decai como:

$$S_0 = S_i e^{-\frac{NT_R}{T_2}} \cos \Delta\phi \quad (2.46)$$

Com um ângulo de defasagem

$$\Delta\phi = \overline{\omega_D} \tau_D \quad (2.47)$$

Em que τ_D é a defasagem ou tempo de evolução. A média da constante de

acoplamento dependente do tempo é resultante da integração ao longo do tempo de evolução, que deve ser um múltiplo do período do rotor.

A magnitude da diferença de sinal normalizada depende da constante de acoplamento dipolo-dipolo heteronuclear e da duração do tempo de evolução NT_R durante o qual o acoplamento está ativo. Assim, é obtido um gráfico da diferença normalizada do sinal $\Delta S = (S_0 - S)/S_0$ em relação ao tempo de aplicação do pulso dando informações sobre a distância do acoplamento dipolar.

Nos sistemas com múltiplos spins, a curva de defasagem REDOR depende fortemente da geometria do sistema utilizado. No entanto, para os vidros (sistemas desordenados), a geometria geralmente não é conhecida pelas diferentes distribuições de distâncias heteronucleares. ECKERT et al. (1992) relataram que no período de curtos tempos para sistemas multi-spin a curva REDOR somente depende das distâncias envolvidas, mas não depende das orientações mútuas dos vetores dipolares. Nesse caso, a curva REDOR pode ser aproximada por uma parábola simples, de acordo com:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{16}{15} (NT_R)^2 \sum_{i=1}^n d_i^2 \quad (2.48)$$

Sendo que a soma de todas as constantes dipolares d_i pode ser relacionada com o segundo momento de dipolo heteronuclear, que leva a seguinte expressão;

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{1}{I(I+1)\pi^2} (NT_R)^2 M_{2,hetero}^i \quad (2.49)$$

Na expressão acima I se refere ao número quântico de spin do núcleo não observado e M_2 para um sistema amorfo ou poli cristalino é dado por:

$$M_2 = \frac{3}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_S r_{IS}^{-6} \quad (2.50)$$

3. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

- Adquirir e dominar os conhecimentos necessários para a síntese e processamento de vidros ópticos fluorofosfatos com excelente qualidade óptica, e sintetizá-los.
- Caracterizar as amostras do ponto de vista convencional para verificar a formação vítrea e a estabilidade térmica, através de medidas de difração de raios X e TG/DSC.
- Aprender os fundamentos e aplicar as técnicas de espalhamento Raman e RMN de estado sólido para caracterizar a estrutura dos vidros.
- Aprender os fundamentos e aplicar várias técnicas de espectroscopia óptica (absorção UV-VIS-NIR, emissão, excitação e tempos de vida) para caracterizar as potencialidades dos vidros unicamente dopados ou co-dopados como potenciais meios laser ativos.
- Avaliar, em primeira aproximação, os processos de transferência de energia íon-íon na eficiência quântica das transições de maior interesse no infravermelho próximo, e buscar correlações estruturais-funcionais em função da composição dos vidros.

4. Experimental

4.1. Preparação das amostras e caracterização convencional

Vidros oxifluoretos com composição $25\text{BaF}_2 25\text{SrF}_2 (30-x)\text{Al}(\text{PO}_3)_3 x\text{AlF}_3 (20-z)\text{YF}_3: z\text{ErF}_3$ com $x = 20$ ou 15 e $z = 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0, 4,0$ e $5,0$ mol% foram preparados através da homogeneização dos precursores em um almofariz de ágata e colocados em um cadinho de platina. Os vidros foram aquecidos a temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min, arrefecidos entre duas placas de aço inox, e submetidos a tratamento térmico de 10 h a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$. O cadinho de platina foi utilizado devido a sua baixa reatividade química em altas temperaturas. Para simplicidade, as amostras com mais alta concentração de AlF_3 ($x = 20$) são denominadas

20AlF₃ (não-dopada) e 20TRz (dopadas com z mol% TRF₃). Similarmente, 15AlF₃ e 15TRz correspondem as amostras não dopada e dopadas, com x = 15.

As amostras foram cortadas, lixadas e opticamente polidas (duas faces paralelas) para permitir medidas acuradas de absorção de estado fundamental.

Os reagentes precursores de síntese são apresentados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Precursores utilizados na síntese das amostras:

Composto	Nome	Procedência	Pureza
Al(PO ₃) ₃	Metafosfato de Alumínio	Aldrich	99,9
AlF ₃	Fluoreto de Alumínio	Aldrich	99,9
BaF ₂	Fluoreto de Bário	Aldrich	99,99
SrF ₂	Fluoreto de Estrôncio	Aldrich	99,99
YF ₃	Fluoreto de Ítrio	Aldrich	99,99
ErF ₃	Fluoreto de Érbio	Aldrich	99,99
YbF ₃	Fluoreto de Ítérbio	Aldrich	99,99

A densidade volumétrica de uma das amostras foi calculada com base na geometria da amostra, pela razão massa por volume, como as densidades teóricas não variam muito, o calculo foi realizado apenas para uma das amostras obtida no formato de cubo. Os resultados são apresentados na Tabela 5.1. Para verificar a formação da estrutura vítrea, medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratometro Rigaku- ULTIMA IV, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$), gerada a 40 kV e 20 mA. As varreduras foram feitas a 1° min⁻¹ para 2 θ entre 10° a 100°.

Medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram feitas no laboratório do Prof. Edgar Zanotto, na Universidade Federal de São Carlos, em um aparelho NETZSCH DSC 200F3, sob fluxo de N₂, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em cadinho de platina. As temperaturas características T_g (temperatura de transição vítrea), T_x (temperatura de cristalização) e T_p (temperatura de pico de cristalização) foram determinadas a partir das curvas de DSC. A partir dessas temperaturas foi possível determinar o parâmetro de estabilidade térmica dos vidros, $\Delta T = T_x - T_g$, sendo que para $\Delta T > 100^\circ\text{C}$, os vidros são considerados de boa estabilidade térmica e de maior resistência a cristalização.

4.2 Caracterização estrutural

Medidas de espalhamento Raman foram feitas no laboratório do Prof. Paulo S. Pizani da UFSCar, utilizando um conjunto Jobin-Yvon T64000 composto por um monocromador triplo equipado com redes de difração de 1800 linhas/mm, e adequado para trabalhar na faixa de comprimentos de onda do visível. Amostras não dopadas foram excitadas em 488 nm e a detecção foi feita com um sistema CCD acoplado a um microcomputador.

Medidas de ressonância magnética nuclear RMN de estado sólido foram feitas pelo mestrando do LEMAF Raphael Moreira, na *Westfaelisches Wilhelms Universitaet Muenster*, sob orientação do Prof. H. Eckert. As medidas do núcleo ^{19}F foram conduzidas no modo de pulso único em 188,8 MHz, utilizando um magneto de 4,65 T interfaceado com um console Bruker DSX. Uma sonda de 2,5 mm foi utilizada, a qual foi operada com velocidade de rotação de 25,0 kHz. Os espectros foram registrados com pulsos de 90° com duração de 3,2 μs , utilizando tempos de relaxação de 40 s. Os deslocamentos químicos foram relatados com relação a CFCl_3 , utilizando AlF_3 sólido como padrão externo secundário (-172 ppm). Os estudos de RMN com rotação em ângulo mágico (RMN-MAS) do núcleo ^{27}Al foram realizados em 130,32 MHz em um espectrômetro Bruker DSX 500 equipado com uma sonda de 4 mm operada a uma velocidade de rotação de 14,0 kHz. Os espectros foram registrados utilizando pulsos curtos de 0,5 μs e atrasos de relaxação de 10 s. Medidas de TQMAS (*Triple Quantum Magic Angle Spinning*) de ^{27}Al foram realizadas utilizando a sequência de 3-pulsos de filtragem em z (AMOUREUX et al., 1996; MEDEK et al., 1995) utilizando pulsos duros de excitação e reconversão com duração de 4 e 1,3 μs respectivamente, e pulsos de detecção fracos com duração 10 μs . Os deslocamentos químicos são relatados com relação a soluções aquosas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M. Estudos de RMN-MAS do núcleo ^{31}P foram realizados em 202,45 MHz em um espectrômetro Bruker DSX 500, equipado com uma sonda de 4 mm operada a uma taxa de rotação de 14,0 kHz. Os espectros foram registrados utilizando pulsos de 90° com duração de 2,0 μs e atrasos de relaxação de 120 s. Os deslocamentos químicos foram referenciados ao padrão externo 85% H_3PO_4 . As medidas REDOR (*Rotational Echo Double Resonance*) de $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ (GULLION, 1989) foram conduzidas sob as mesmas condições utilizando pulsos π de reacoplamento no canal de ^{31}P e aquisição de ecos de spin de ^{27}Al sincronizados com o rotor (duração do pulso π de 6 μs). Os dados foram registrados utilizando o método de compensação (CHAN; ECKERT, 2000). Aplicando-se um ajuste parabólico aos

dados dentro da faixa $\Delta S/S_0$ como descrito por Bertmer e Eckert (1999) foram obtidos os segundos momentos dipolares a partir dos quais um número médio de ligações Al-O-P pode ser extraído. Para todos os núcleos detectados, os tempos de relaxação spin-rede foram medidos utilizando-se sequência de recuperação de saturação. Análise de formas de linha e deconvoluções foram feitas utilizando a rotina DMFIT (MASSIOT et al., 2002).

4.3. Caracterização óptica e espectroscópica

O índice de refração da amostra 20Er1 foi medido pelo método do desvio mínimo em um refratômetro comercial Carl-Zeiss (refratômetro de Pulfrich PR2) na oficina de óptica do IFSC/USP. Para realizar a medida, preparou-se a amostra em forma de cubo, com ângulos exatos de 90°, e utilizou-se o comprimento de onda $\lambda = 546,07$ nm de uma lâmpada de Hg.

As medidas de absorção de estado fundamental, na região espectral 250-1100 cm^{-1} , foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi modelo U2800 no laboratório do Prof. Valtencir Zucoloto no IFSC/USP. As escalas de intensidade dos espectros foram corrigidas de acordo com a lei de Lambert-Beer, para resultar em coeficientes de absorção.

As medidas de emissão, excitação e tempos de vida de estado excitado, nas regiões do visível e infravermelho próximo, foram feitas em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog FL3-221 em laboratório de colaboradores (Prof. Lucas Rocha e Prof. Eduardo Nassar, Universidade de Franca UNIFRAN). Medidas de conversão ascendente de energia também foram realizadas em um espectrofluorímetro Fluorolog (mesmo modelo), localizado no laboratório do Prof. Sidney Ribeiro no IQ/UNESP, utilizando como fonte de excitação externa um laser de diodo em 976 nm, modelo Lasertool, da empresa DMC.

5. Resultados e Discussões

5.1. Preparação das amostras e caracterização convencional

O método de síntese empregado foi bastante eficiente na obtenção de vidros transparentes com ótima qualidade óptica e com boa estabilidade frente a cristalização. As amostras dopadas com Er^{3+} apresentam coloração rosada característica, e as dopadas com Yb^{3+} são incolores. As Figuras 5.1 - 5.3 apresentam fotografias representativas.

Figura 5.1: Fotografia de vidros dopados com diferentes concentrações de Er^{3+} (conjunto 15Er)

Figura 5.2: Fotografia de vidros dopados com diferentes concentrações de Yb^{3+} (conjunto 15Yb)

Figura 5.3: Fotografia dos vidros co-dopados 15Yb4Erz com $z = 0,25; 1,0$ e $2,0$ mol% ErF_3

Como citado no Experimental, obteve-se uma amostra 20Er1 na forma de cubo, cujas faces foram opticamente polidas para resultar em ângulos de 90° necessários para a medida do índice de refração. O valor resultante da média de três medidas foi $n = 1,537$ que está em bom acordo com valores relatos para sistemas semelhantes (LAI et al., 2010; LIAO et al., 2006). Como o procedimento de obtenção das amostras é bastante laborioso, optou-se por utilizar este mesmo valor para as demais amostras dopadas com Er^{3+} , nos cálculos de Judd Ofelt. Baixos índices de refração implicam em menos elétrons livres, transmitindo luz sobre uma grande faixa espectral. Uma vez que as densidades volumétricas teóricas não variam

significativamente (ver Tabela 5.1) esta aproximação é razoável em se considerando os erros intrínsecos da teoria. A densidade experimental também foi calculada para a amostra 20Er1 na forma de cubo, tendo obtido o valor de 4,19 g/cm³.

Tabela 5.1 - Tabela com densidades teórica.

Concentração das amostras 20Er	Densidade teórica (g/cm³)
0,25	3,98
0,5	3,98
1	4,00
2	4,04
3	4,08
4	4,11
5	4,77
Concentração das amostras 15Er	
0,25	3,97
0,5	3,98
1	4,00
2	4,04
3	4,08
4	4,11
5	4,77
Concentração das amostras 20Yb	
0,25	3,96
0,5	3,96
1	3,96
2	3,96
3	3,96
4	3,96
5	3,77
Concentração das amostras 20Yb	
0,25	3,95
0,5	3,95
1	3,95
2	3,95
3	3,95
4	3,95
5	3,76

Os difratogramas de raios X de pó foram medidos para as amostras não dopadas 15AlF₃ e 20AlF₃ (Fig. 5.4), e de acordo com os resultados, característicos para vidros, não há evidências da formação de fases cristalinas. Apesar das demais amostras não terem sido medidas por DRX, os estudos de RMN indicam que também não há qualquer evidência da formação de cristalitos nas amostras dopadas com os terras raras.

Figura 5.4: Difratogramas de raios-X para as duas amostras não dopadas 20AlF₃ e 15AlF₃

As análises térmicas, através de curvas de DSC indicam muito boa estabilidade térmica dos vidros frente a cristalização. Para a amostra 20AlF₃ com maior quantidade de flúor as temperaturas características de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x), pico máximo de cristalização (T_p) e temperatura de fusão (T_f) são claramente identificadas e o parâmetro de estabilidade térmica $T_x - T_g$ é igual a 149 °C. Já para o caso da amostra com menor quantidade de flúor, observa-se T_g mais alta mas as demais temperaturas não podem ser precisamente identificadas e por isso não é possível obter $T_x - T_g$. Neste caso, a ausência do pico de cristalização bem definido está de acordo com o esperado, ou seja, de que sendo o fosfato um formador de rede, uma composição mais rica neste componente do que em flúor deverá exibir maior estabilidade térmica frente a cristalização. De maneira geral, é bem aceito que valores de $T_x - T_g > 100$ °C indicam boa estabilidade térmica (RAMACHARI et al., 2014).

Figura 5.5: Comportamento das curvas de DSC para as matrizes 20AlF_3 e 15AlF_3

As diferenças em temperaturas de transição vítrea T_g podem influenciar nas perdas de flúor comumente observadas em vidros fluoretos ou oxifluoretos (flúor começa a volatilizar por volta de 900°C). Contudo, como será discutido adiante, a partir dos resultados de quantificação de flúor por RMN de estado sólido de ^{19}F na amostra 20AlF_3 , a perda não é significativa (em torno de 20%) e não se espera que este valor seja muito diferente para as demais amostras, inclusive da série 15Al.

5.2. Características estruturais

5.2.1. Espectroscopia Raman

Na Figura 5.7 nota-se que exceto por pequenas alterações em intensidade os espectros Raman das amostras não dopadas 20AlF_3 e 15AlF_3 são bastante similares e sete bandas podem ser atribuídas: A banda *a* (500 cm^{-1}) corresponde a vibração da ligação M-F (LEBULLENGER; NUNES; HERNANDES, 2001), a banda *b* ($\sim 570\text{ cm}^{-1}$) corresponde a vibrações do grupo $[\text{AlF}_4]$ vibrações (LIAO et al., 2007) e (KOUDELKA et al., 1986) as bandas *c* e *d* (660 e 750 cm^{-1}) são relacionadas a estiramento simétrico de pontes P-O-P envolvendo tetraedros de fosfato (DING et al., 2003; LEBULLENGER; NUNES;

HERNANDES, 2001), próximo a essa região em 715 cm^{-1} também pode existir uma pequena contribuição de vibração P-F (podendo estar sobreposta com a vibração em 750 cm^{-1} que é mais intensa), as bandas *e* e *f* (1000 e 1080 cm^{-1}) são devido a vibrações de estiramento de PO_2F e PO_3 , respectivamente (LIAO et al., 2007; KOUDELKA et al., 1986) dentro de tetraedros de fluorofosfato e fosfato do tipo $Q^{(1)}$. Adicionalmente, um ombro em mais altos comprimentos de onda (banda *g* próximo a 1200 cm^{-1}) indica vibrações de estiramento típicas de PO_2 em unidades metafosfato (BROW, TALLANT, 1997; ZHANG et al., 2005). Vale ressaltar que a adição de flúor não afeta a energia máxima de fônon dos vidros, que permanece em torno de 1000 cm^{-1} .

Figura 5.6: Deslocamento Raman para as duas matrizes não dopadas 15AlF_3 e 20AlF_3

5.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido (RMN)

Quantificação de fluoreto por RMN de ^{19}F . Uma vez que perdas de fluoreto e/ou troca por espécies óxidas são comuns na preparação de vidros oxifluoretos, o conteúdo total de F foi quantificado via RMN utilizando um método previamente descrito, baseado na adição do padrão fluoreto de sódio, NaF (CATTANEO et al., 2008). Estes espectros foram obtidos como ecos de spin Hahn sincronizados com o rotor em amostras rotacionadas a $25,0\text{ kHz}$. Um tempo de repetição de 250 s foi usado, o qual demonstrou ser suficiente para uma detecção inteiramente quantitativa. A quantificação foi então feita via comparação das áreas relativas dos sinais. A Figura 5.8 mostra a base experimental para estes dados, implementada em um

vidro com $x = 20$. Com base nos resultados obtidos, encontrou-se que cerca de 80% de todo flúor é retido nos vidros sob as condições de preparação empregadas. Como não foram detectadas significativas perdas de massa após a fusão, assumimos que esta perda em torno de 20% tenha sido compensada por oxigênio.

Figura 5.7: Deconvolução dos espectros RMN de pulso único em ^{19}F da amostra 20Er1 para a quantificação de flúor utilizando NaF (pico intenso em -221 ppm) como composto de referência interna. O experimento foi feito na frequência de rotação de 25 kHz e todas as bandas laterais de rotação foram incluídas nos ajustes

Caracterização estrutural por RMN de ^{19}F . A Figura 5.8 sumariza os dados espectroscópicos obtidos para as amostras 20Erz ($z = 0, 0,1, 0,25$ e $3,0\% \text{ Er}^{3+}$). Duas ressonâncias principais são observadas próximas a -51 ± 1 e -124 ± 2 ppm. O sinal dominante próximo a -124 ppm é atribuído a átomos de flúor em um ambiente misto de alcalino terroso/alumínio como encontrado para vários vidros fluorofosfatos e fluoretos contendo Al (BROW; OSBORNE; KIRKPATRICK, 1992; CHAN; ECKERT, 2001; FLETCHER; RISBUD; KIRKPATRICK, 1990; MÖNCKE et al., 2007), bem como para os compostos cristalinos modelos (KICZENSKI; STEBBINS, 2002; ZHENG; LIU; DONG, 2009). O sinal próximo a -50 ppm é atribuído a átomos de flúor ligados a átomos de ítrio, com base na observação que o deslocamento químico do sítio dominante em YF_3 é encontrado em -45 ppm (SADOC, 2011.). Não há claras evidências de átomos de flúor ligados a P, cuja ressonância seria esperada próximo a -75 ppm (BROW; OSBORNE; KIRKPATRICK, 1992; MÖNCKE et al., 2007; ZHANG et al., 2005) embora devido a resolução limitada a existência de pequenas contribuições P-F não possa ser totalmente excluída. A porcentagem de contribuição do pico de -50 ppm varia entre 23 e 30% mas não parece estar correlacionada com o conteúdo de Er^{3+} . Atribuímos estas variações a erros de ajustes e deconvoluções e/ou variações nas condições de

síntese. O tempo de relaxação spin-rede do núcleo ^{19}F depende do nível de dopante terra rara de maneira sistemática. Medimos valores de 0,7 s, 0,5 s, 0,3 s, e 0,02 s para as amostras contendo zero, 0,1, 0,25, e 3,0% Er^{3+} , respectivamente. Além disso, o espectro da amostra dopada com 3,0% contém intensidades das bandas laterais de rotação significativamente aumentadas, devido a interação pseudo-escalar do núcleo ^{19}F com os elétrons desemparelhados localizados no íon terra rara. Tais efeitos são comumente observados na literatura (DETERS et al., 2009). Os resultados para os vidros com $x = 15$ são bastante similares (Fig. 5.9). Neste caso, o deslocamento químico medido foi de -47 ± 2 e -122 ± 2 ppm. As áreas fracionais do pico minoritário são 18 e 27%, respectivamente. Esta grande variação não é esperada entre duas amostras que diferem muito pouco em concentração de Er^{3+} . Atribuímos a diferença, que não pode ser considerada como erro experimental, podendo ser detectada a olho nú, à variações inadvertidas na preparação das amostras.

Figura 5.8: Espectros RMN-MAS de ^{19}F dos vidros com $x = 20$ dopados com Er^{3+} . De baixo para cima: amostra não dopada, $z = 0,1, 0,25$ e $3,0\%$ Er^{3+} . As bandas laterais de rotação estão indicadas por asteriscos

Figura 5.9: Espectros RMN-MAS de ^{19}F dos vidros da série com $x = 15$ dopados com Er^{3+} . De baixo para cima: amostra contendo 0,1 e 0,25% Er^{3+} . As bandas laterais de rotação são indicadas por asteriscos

Os espectros de RMN de ^{19}F MAS das séries dopadas com Yb^{3+} são mostrados na Fig. 5.10, revelando as mesmas características espectrais: uma ressonância próxima a -124 ± 1 ppm atribuída a F em um ambiente dominado por Al/metalo alcalino terroso, e uma ressonância próxima a -50 ppm atribuída a F interagindo com espécies Y. A ressonância do último se desloca gradualmente para -54 ppm com o aumento da concentração de dopante. Além disso, uma tendência ao aumento das larguras de linha é observada, levando a gradual perda de resolução. Os tempos de relaxação spin-rede de ambos os sítios de F são idênticos dentro dos erros experimentais, e decrescem de 0,70 s (amostras não dopadas) para 0,46 s (0,25% Yb^{3+}), 0,28 s (0,5% Yb^{3+}), 0,14 s (1,0% Yb^{3+}), 0,04 s (2,0% Yb^{3+}) a 0,03 s (4,0% Yb^{3+}). Como as características espectrais de ambas as series de vidros dopados são idênticas, somente os resultados das espécies dopadas com Er^{3+} serão aqui descritos.

Figura 5.10: Espectros RMN-MAS de ^{19}F para a série de vidros com $x = 20$ dopados com Yb^{3+} . Os níveis de dopagem estão indicados na figura. Picos minoritários correspondem a bandas laterais de rotação

RMN do núcleo ^{31}P . As Figuras 5.11 e 5.12 resumizam os resultados de RMN-MAS do núcleo ^{31}P para as amostras com $x = 20$. Para baixos níveis de dopagem com Er^{3+} a forma de linha alargada e assimétrica observada pode ser deconvoluída em duas contribuições principais próximas a -15 ± 1 ppm (25 ± 5 %) e -8 ± 1 ppm (75 ± 5) (ver Fig. 5.12). Em níveis mais altos de dopantes, esta resolução é perdida devido ao efeito de alargamento paramagnético das respectivas componentes espectrais e somente um sinal alargado centrado em $-12,6$ ppm é observado. Com base nos deslocamentos químicos podemos atribuir estas componentes a unidades $\text{Q}^{(2)}$ e $\text{Q}^{(1)}$, respectivamente. Similarmente a situação do RMN de ^{19}F , o aumento do nível de dopagem tem um profundo efeito no encurtamento dos tempos de relaxação spin-rede, no aumento das intensidades das bandas laterais de rotação. Os resultados para as amostras da série com $x = 15$ são apresentados na Figura 5.14. Tais resultados são um tanto quanto similares, os sítios $\text{Q}^{(1)}$ e $\text{Q}^{(2)}$ são observados em -10 ± 2 ppm ($75 \pm 5\%$) e -16 ± 2 ppm (25 ± 5 %) respectivamente.

Figura 5.11: Espectros RMN-MAS de ^{31}P dos vidros da série com $x = 20$ dopados com Er^{3+} . De baixo para cima, amostra não dopada, 0,1%, 0,25 e 3,0% Er^{3+} . Picos menores são bandas laterais

Figura 5.12: Deconvoluções espectrais dos dados de RMN-MAS de ^{31}P obtidos para as amostras com $x = 20$ dopadas com Er^{3+}

Figura 5.13: Deconvolução dos espectros de pulso único de ^{31}P em duas componentes de forma de linha para amostras com $x = 15$ (15 mol% metafosfato de alumínio)

RMN do núcleo ^{27}Al e experimentos REDOR de $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$. A Figura 5.15 apresenta os resultados de RMN-MAS de ^{27}Al . Observa-se uma ressonância dominante na região do alumínio hexa-coordenado. A posição desta ressonância é influenciada por ambos, deslocamentos químicos isotrópicos e deslocamentos quadrupolares de segunda ordem. Ambas contribuições podem ser separadas via medidas de RMN-MAS *Triple Quantum* (TQMAS), utilizando procedimentos de análise de dados pré-estabelecidos. Com base no espectro mostrado na Figura 5.16 determinamos o deslocamento químico isotrópico em $-1,8$ ppm e o efeito quadrupolar de segunda ordem $P_Q = C_Q \times (1 + \pi^2/3)^{1/2}$ em $2,8 \pm 0,2$ MHz. Na expressão acima C_Q é a constante de acoplamento quadrupolar de ^{27}Al , enquanto π é o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico no sítio do Al, especificando seu desvio da simetria axial. Enquanto que ambos os experimentos sugerem uma quantia minoritária de Al penta-coordenados, a maior parte do inventário ($> 98\%$) de espécies Al é hexa-coordenada.

A questão da extensão com que espécies fluoreto e fosfato contribuem para a primeira esfera de coordenação foi investigada por estudos REDOR de $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$. A Figura 5.17 mostra as curvas REDOR correspondentes, para uma amostra da série com $x = 20$, e para o composto cristalino modelo $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Os segundos momentos dipolares obtidos de análises parabólicas do regime inicial de decaimento são $1,4 \times 10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$ e $5,4 \times 10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$, respectivamente. Considerando-se que no metafosfato de alumínio cristalino a segunda esfera de coordenação do Al é composta de 6 átomos de P a uma distância de aproximadamente 2,9 angstroms, e

assumindo-se que em vidros a mesma distância dos segundos vizinhos mais próximos é aplicável, deduzimos da razão dos valores de M_2 que nos vidros com $x = 20$ a coordenação média engloba 1,6 fosfato e portanto, 4,4 fluoreto. Assim, na vizinhança local de alumínio a relação P/F é de 0,37. Este valor é significativamente maior do que a relação P/F estatisticamente esperada de 0,14 ou 0,17 com base no conteúdo de flúor nominais ou reais dos vidros, com base nesta comparação, os nossos dados dão uma forte evidência da associação preferencial de fosfato com espécies de alumínio.

Finalmente, a inspeção das Figuras 5.9 a 5.15 também mostra o efeito da dopagem do Er^{3+} no espectro de RMN, o que resulta em sucessivas ampliação do efeito paramagnético e um aumento das intensidades de banda lateral. Essas mudanças espectroscópicas refletem uma força crescente de interações pseudo-escalar para todas as três espécies nucleares com os elétrons f desemparelhados do Er^{3+} . Um parâmetro ainda mais sensível é o tempo de relaxação spin-rede de núcleos de spin 1/2, dominado por essas interações paramagnéticas. Por exemplo, os valores medidos de tempo de relaxação t_1 para ^{19}F (^{31}P) foram 0,7 s (33,4 s), 0,5 s (11,3 s) e 0,02 s (1,1 s) para as amostras que contêm zero, 0,1, 0,25, e 3,0% de Er, respectivamente. A dopagem com Yb^{3+} leva a efeitos de magnitude comparável. Neste caso, os valores de t_1 para ^{19}F é de 0,7 s, 0,5 s, 0,3 s, 0,14 s, 0,04 s e 0,03 s, para amostras dopadas com 0, 0,25, 0,5, 1,0, 3,0 e 4,0%, Yb^{3+} , respectivamente.

Figura 5.14: Dados RMN-MAS de ^{27}Al dos vidros com $x = 20$ (esquerda) e $x = 15$ (direita)

Figura 5.15: Espectro TQMAS-RMN de ^{27}Al do vidro 20Er1

Figura 5.16: Curva de defasagem REDOR de $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ do 20Er1 e comparação com os dados medidos para o metafosfato de alumínio (direita) e formas de linha RMN-MAS de ^{27}Al na ausência (curva em vermelho) e presença (curva em preto) de defasagem dipolar para um tempo de evolução dipolar fixo de 503 μs , indicando que o ambiente do Al é afetado por interações dipolares com os núcleos ^{31}P (esquerda)

5.3. Características fotofísicas

5.3.1. Amostras dopadas com Er^{3+}

Os espectros de absorção de estado fundamental de todas as amostras dopadas com Er^{3+} , das séries com $x = 15$ e $x = 20$, foram obtidos a temperatura ambiente no intervalo de 250 - 1100 nm. As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam espectros representativos das amostras 15Er3 e 20Er3 em que os estados excitados a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ são indicados para as respectivas linhas. No detalhe das Figuras apresenta-se a dependência da área integrada entre 500 e 570 nm (transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$) em função da concentração de Er^{3+} (ErF_3), sendo as retas apenas guias para os olhos. Em ambos os casos, nota-se uma

dependência quase linear indicando que a incorporação do íon dopante nas amostras foi eficiente até 5,0 mol%. Como a variação em composição e estrutura das matrizes hospedeiras é pequena, os espectros são praticamente idênticos do ponto de vista da posição e formas das linhas espectrais e pequenas diferenças em intensidades são observadas. A banda de absorção da matriz no ultravioleta torna-se mais proeminente em torno de 350 nm. As seções de choque de absorção σ_{AEF} em torno do comprimento de onda preferível para a excitação (980 nm, transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), foram calculadas a partir da Eq. 2.20 resultando em $16,04 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ e $5,91 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ para as amostras 15Er3 e 20Er3, respectivamente.

Figura 5.17: Espectro de absorção de estado fundamental da amostra 15Er3 obtido em $T = 300 \text{ K}$. As bandas correspondem a transições entre o estado fundamental $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} para os estados excitados indicados. O detalhe da figura apresenta a dependência da área integrada entre 500 e 570 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}$), em função da concentração de ErF_3 para toda a série 15Erz

Figura 5.18: Espectro de absorção de estado fundamental da amostra 20Er3 obtido em $T = 300 \text{ K}$. As bandas correspondem a transições entre o estado fundamental $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} para os estados excitados indicados. O detalhe da figura apresenta a dependência da área integrada entre 500 e 570 nm ($^4I_{15/2}$

$\rightarrow {}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}$), em função da concentração de ErF_3 para toda a série 20Erz

A partir dos espectros de absorção, e utilizando-se a Eq. (2.3), calculou-se as forças de oscilador experimentais para todas as transições observadas (Tab. 5.2). Estes parâmetros foram igualados com as forças de oscilador calculadas (Eq. (2.10)) e a partir da solução de um sistema com oito equações, obteve-se os parâmetros fenomenológicos de Judd Ofelt Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 (ver Tabela 5.2). Os cálculos foram efetuados para duas amostras (dopadas com 3,0 e 1,0% Er^{3+} das duas séries de amostra ($x = 15$ e 20), no entanto, como os resultados são bastante parecidos, estando dentro do erro intrínseco da teoria, apresenta-se os dados representativos da amostra 20Er3.

Tabela 5.2 - Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de intensidade de Judd Ofelt da amostra representativa 20Er3. Os valores dos quadrados dos elementos de matriz reduzidos $[U^{(\lambda)}]^2$

Transições do Er^{3+} , ${}^4I_{15/2} \rightarrow$	λ (nm)	ν (cm^{-1})	$f_{osc-xp} (10^{-6})$	$f^{de} (10^{-6})$
${}^4I_{11/2}$	972	10288	0,50	0,29
${}^4I_{9/2}$	800	12500	0,29	0,17
${}^4F_{9/2}$	650	15385	1,77	1,24
${}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2}$	542	18450	5,21	5,51
${}^4F_{7/2}$	519	19268	1,40	1,59
${}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}$	485	20619	0,51	0,63
${}^2H_{9/2}$	450	22222	0,50	0,47
${}^4G_{11/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2G_{7/2} + {}^2K_{15/2}$	380	26316	10,0	9,27
$\Omega_2 = 4,36 \times 10^{-20} cm^2$ $\Omega_4 = 2,29 \times 10^{-20} cm^2$ $\Omega_6 = 1,36 \times 10^{-20} cm^2$ $rms_{erro} = 2.63\% *$				

Fonte: Carnall, Crosswhite e Crosswhite (1977) e calculado de acordo com Hewak et al. (1996)

Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_λ estão em bom acordo com aqueles calculados para outros vidros fluorofosfatos dopados com Er^{3+} (Tabela 5.3). Embora tenha havido controvérsias sobre o significado destes parâmetros, é geralmente bem aceito que o Ω_2 está relacionado ao caráter de covalência do sítio ocupado pelo íon terra rara, enquanto que Ω_6 relaciona-se a rigidez da matriz hospedeira (REISFELD et al., 1987). De acordo com Lai e colaboradores, isto explica porque os Ω_2 de vidros fluorofosfatos é menor do que em vidros fosfatos, e maior do que em vidros fluoretos (LAI et al., 2010). Nos fosfatos, o TR está circundado por unidades PO_4 através de ligação altamente covalente com oxigênio, enquanto que em fluorofosfatos, a adição de flúor resulta em crescente coordenação do TR com ligações menos covalentes $-O-(F-)$, isto é, o caráter de covalência é enfraquecido por forte interação entre o F^- e os elétrons do TR. Além disso, a atração de F^- também aumentaria a densidade eletrônica dos orbitais 5d e por isso aumentaria Ω_6 . O fator de qualidade

espectroscópico $X = \Omega_4/\Omega_6$ foi primeiramente introduzido por Kaminskii (1981) como uma maneira de prever a possibilidade de emissão estimulada de potenciais meios ativos para laser. Para vidros fluorozirconatos, fluoro-hafnatos e fosfatos dopados com Er^{3+} relatam-se valores entre 0,74 e 1,56 (QIAO et al., 2004) sendo desejável o mais alto valor possível. Como pode ser visto na Tab. 5.3, um valor $X = 1,68$ para os vidros estudados neste trabalho, é o mesmo valor obtido para um vidro de fosfato puro (EBENDORFF et al., 1998) indicando a potencialidade de nossos vidros como meios ativos para laser.

Tabela 5.3 - Comparação dos parâmetros de intensidade Ω_λ de Judd Ofelt.

Composição da matriz hospedeira	Ω_2 (10^{-20})	Ω_4 (10^{-20})	Ω_6 (10^{-20})	$X = \Omega_4/\Omega_6$	Referências.
$\text{BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-Al(PO}_3)_3\text{-AlF}_3\text{-YF}_3$	4,36	2,29	1,36	1,68	Este trabalho
$\text{YF}_3\text{-BaF}_2\text{-Ba(PO}_3)_2$	4,65	1,56	1,78	0,88	(LAI et al. 2010)
$\text{Ba(PO}_3)_2\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$	4,36	2,01	1,14	1,76	(LIAO et al., 2007)
$\text{AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-Sr(PO}_3)_2$	4,71	1,61	1,62	0,99	(EBENDORFF-HEIDEPRIEM et al., 1998)
$\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-BaF}_2\text{-NaF}$	2,91	1,27	1,11	1,14	(FENG et al., 2006)
Fluorozirconato ZBLA	2,54	1,39	0,97	1,43	(SHINN et al., 1983)
$\text{Mg(PO}_3)_2\text{-Ca(PO}_3)_2\text{-Ba(PO}_3)_2\text{-Zn(PO}_3)_2\text{-Al(PO}_3)_3$	5,85	1,41	0,84	1,68	(LIAO et al., 2007)
Kigre fosfato	6,28	1,03	1,39	0,74	(SARDAR et al., 2003)

Nas Figuras 5.20 e 5.21 são mostrados os espectros de emissão no infravermelho próximo e de excitação das amostras 15Er3 e 20Er2, respectivamente. Estes espectros são representativos para as demais amostras de cada série.

Figura 5.19: Espectros representativos de (a) emissão no infravermelho ($\lambda_{\text{exc}} = 972 \text{ nm}$) e de (b) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 1532 \text{ nm}$) da amostra 15Er3, obtidos em $T = 300 \text{ K}$

Figura 5.20: Espectros representativos de (a) emissão no infravermelho ($\lambda_{exc} = 972$ nm) e de (b) excitação ($\lambda_{em} = 1532$ nm) da amostra 20Er3, obtidos em $T = 300$ K

A emissão infravermelha característica do Er^{3+} é observada em torno de 1532 nm e, ao se fixar a detecção neste comprimento de onda, foram obtidos os espectros de excitação (b), os quais são muito similares aos espectros de absorção, como era esperado. Observam-se várias linhas de excitação com alta intensidade na região do visível (375, 525, 670 nm) mas a excitação em torno de 980 nm é normalmente preferida pela proximidade em energia com o nível emissor $^4I_{13/2}$ e pela facilidade de se empregar lasers de diodo com baixo custo e alta intensidade nesta região de comprimentos de onda. A Tabela 5.4 apresenta as probabilidade de transição e valores de tempos de vida radiativos calculados utilizando os parâmetros Ω_{λ} . Quando comparados a cálculos em outros vidros, os valores de τ_{rad} no presente trabalho são consideravelmente maiores (KLIMESZ; DOMINIAK-DZIK; RYBA-ROMANOWSKI, 2010; QIAO et al., 2004).

Tabela 5.4 - Propriedades radiativas (A_0 = probabilidade radiativa total, τ_0 = tempo de vida radiativo obtido através do formalismo de J. O.). Somente as transições do Er^{3+} de interesse neste trabalho estão representadas

Transição	λ (nm)	ν (cm^{-1})	A_0 (s^{-1})	τ_0 (ms)
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1530	6536	82,77 (20Er)	12,0 (20Er)
			89,56 (15Er)	11,2 (15Er)
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	660	15152	988,9 (20Er)	1,01 (20Er)
			1117 (15Er)	0,90 (15Er)
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545	18349	1051 (20Er)	0,95 (20Er)
			1137 (15Er)	0,88 (15Er)
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	524	19084	1718 (20Er)	0,58 (20Er)
			1131 (15Er)	0,88 (15Er)

A Fig. 5.22 apresenta as curvas de decaimento da intensidade de luminescência para as amostras dopadas com Er^{3+} das duas séries com $x = 15$ e 20. Todas as curvas foram ajustadas com funções exponenciais de primeira ordem, resultando em tempos de vida médios para o estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ que estão apresentados na Tabela 5.5. Embora se observe um decréscimo dos tempos de vida com o aumento da concentração de dopante, devido a processos de transferência de energia íon-íon como relaxações cruzadas e migração de energia seguida de transferência para defeitos estruturais, os tempos de vida medidos são mais longos do que os tipicamente relatados para vidros fosfatos puros e fluorofosfatos. Como exemplos, os tempos de vida publicados para o fluorofosfato FP20 e o bem conhecido vidro fosfato QX da Kigre são 9,5 e 7,9 ms, respectivamente (PHILIPPS et al., 2001). Estes valores são mais baixos quando comparados aos medidos em nossas amostras.

Figura 5.21: Curvas de decaimento da intensidade de luminescência no tempo para as amostras da série 15Er (a) e da série 20Er (b). A excitação das amostras foi feita em 520 nm e a detecção foi fixada em 1532 nm

Tabela 5.5 - Tempos de vida de estado excitado (τ_{exp}) e eficiência quântica de fluorescência (η) para amostras dopadas unicamente com Er^{3+} de ambas as séries composicionais estudadas. Para obter η foram utilizados os valores de tempos de vida radiativos (J.O.) do Er^{3+} $\tau_0 = 11,16$ ms para a série 15Er, e $\tau_0 = 12,01$ ms para 20Er

Amostra	τ_{exp} (ms)	$\eta(\tau_{\text{exp}}/\tau_0)$
15Er0,25	8,55	0,77
15Er0,5	7,76	0,7
15Er1	8,56	0,77
15Er2	9,13	0,82
15Er3	8,83	0,79
15Er4	8,14	0,73
15Er5	6,42	0,58

20Er0,25	9,14	0,76
20Er0,5	9,83	0,85
20Er1	9,02	0,75
20Er2	8,36	0,7
20Er3	7,63	0,64
20Er4	7,92	0,66
20ErE5	5,18	0,43

Para ambas as séries, a diminuição dos tempos até uma concentração de 4,0 mol% ErF_3 é de no máximo 20% dos tempos medidos para baixas concentrações, enquanto que para as amostras dopadas com 5.0 mol% os tempos são 50% menor para a série 20Er e 22% para a série 15Er. Estes resultados indicam a grande potencialidade das amostras estudadas neste trabalho pois vê-se que concentrações relativamente altas de TR podem ser usadas com eficiências quânticas η suficientemente altas. Os valores de η estão apresentados na Tabela 5.5. Afortunadamente, para a série de amostras 15Er com menor concentração de AlF_3 , os resultados são ainda melhores.

Além da emissão em torno de 1532 nm, a excitação das amostras em 980 nm também resulta em intensas emissões por conversão ascendente de energia no verde e no vermelho como pode ser observado nos espectros representativos das Figuras 5.23 e 5.24, e no esquema da Fig. 5.25. Estes espectros foram obtidos posicionando-se a fibra óptica que entregava o feixe de excitação a 5 mm da amostra e variando-se a potência nominal do laser de diodo entre 100 e 1000 mW.

Figura 5.22: Espectros representativos de conversão ascendente de energia na amostra 15Er4. A excitação foi

feita por um feixe em 980 nm entregue por uma fibra óptica posicionada a 5 mm da amostra e variando-se a potência nominal do laser em 100, 500 e 1000 mW

Figura 5.23: Espectros representativos de conversão ascendente de energia na amostra 20Er4. A excitação foi feita por um feixe em 980 nm entregue por uma fibra óptica posicionada a 5 mm da amostra e variando-se a potência nominal do laser em 100, 500 e 1000 mW

Figura 5.24: Diagrama de níveis de energia esquemático indicando as transições envolvidas no processo de conversão ascendente de energia no verde e no vermelho mediante excitação em 980 nm. AEE1 e AEE2 correspondem a absorções de estado excitado

É interessante notar que a medida em que a potência é aumentada, a intensidade do pico em 555 nm aumenta em relação a do pico em 530 nm. Isto se dá devido ao aquecimento da amostra que resulta em acoplamento térmico dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ como descrito em (DE CAMARGO et al., 2006). Embora, de acordo com o esquema na Fig. 5.25, o nível excitado final via absorção de dois fótons seja o $^4F_{7/2}$, a partir do qual os níveis emissores $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ podem ser igualmente populados, a pequena diferença em energia entre os baricentros destes últimos níveis ($\Delta E \sim 680 \text{ cm}^{-1}$) permite que um ligeiro aquecimento da amostra resulte

em maior população do nível superior $^4S_{3/2}$ como pode ser comprovado pelas maiores intensidades em torno de 530 nm, mesmo para amostras excitadas com 100 mW. Este resultado é corroborado pela comparação dos espectros obtidos para a amostra 15Er4 em que a fibra de excitação foi posicionada próxima (5 mm) e distante (5 cm) da amostra (Fig. 5.26(a)). Para o caso da fibra estar distante da amostra (que é menos aquecida) o espectro é bastante parecido com aquele obtido com excitação em 377 nm (Fig. 5.26(b)).

Figura 5.25: (a) Espectros de conversão ascendente ($\lambda_{exc} = 980$ nm) para a amostra 15Er4 obtidos com a fibra de excitação próxima da amostra (5 mm) e longe de amostra (5 cm). (b) Espectro de emissão da mesma amostra excitado diretamente em 377 nm

5.3.2. Amostras dopadas com Yb^{3+}

Na Fig. 5.27 apresenta-se o espectro de absorção de estado fundamental do Yb^{3+} medido na amostra 15Yb3 cujas formas de linha e posições espectrais são representativas para todas as demais amostras, inclusive da série 20Yb. No detalhe da Fig. estão as dependências das áreas integradas da banda em torno de 980 nm (transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) com a concentração de dopante, para as duas séries ($x = 15$ e $x = 20$). Assim como observado no caso das amostras dopadas unicamente com Er^{3+} , as dependências lineares indicam que a incorporação progressiva do dopante foi bem sucedida para ambas as séries.

Figura 5.26: Espectro de absorção do estado fundamental da amostra 15Yb3, representativa para as demais da séries 15Yb e 20Yb. O detalhe apresenta a dependência da área integrada em função da concentração de dopante para ambas as séries

Os espectros de emissão (transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) e de excitação (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$) de todas as amostras das séries 15Yb e 20Yb são apresentados nas Figuras 5.28 e 5.29, respectivamente. Observa-se em ambos os casos que os espectros são bastante parecidos quanto as formas de linha e posições espectrais e que os espectros de excitação se assemelham aos de absorção como esperado.

Figura 5.27: Espectros de emissão (EM) e de excitação (EXC) para as amostras da série 15Yb

Figura 5.28: Espectros de emissão (EM) e de excitação (EXC) para as amostras da série 20Yb

O efeito de reabsorção característico de sistemas de dois níveis como é o caso dos íons Yb^{3+} (SANTOS et al., 2013) e sua dependência com a concentração do dopante é perceptível nos espectros de emissão das Figs. 5.28 e 5.29 e pode ser melhor analisado a partir da Figura 5.30. Um significativo decréscimo em intensidade da componente da banda em mais alta energia (980 nm) é observado mesmo para amostras dopadas com baixas concentrações de dopante e excitadas com feixes de baixa potência. Durante as medidas dos espectros de emissão não foram tomadas precauções para evitar a reabsorção por não se tratar de um foco particular deste trabalho, contudo, se necessário o efeito pode ser minimizado em amostras com altas concentrações de dopante, empregando-se amostras finas (para que o caminho óptico viajado pela luz emitida pela amostra seja mais curto e consequentemente menor a probabilidade de reabsorção).

Figura 5.29: Efeito de reabsorção em espectros de emissão normalizados das amostras das séries 15Yb e 20Yb, excitadas em 910 nm

A menos que haja alta concentração de defeitos estruturais que podem participar de processos de supressão da luminescência devido a migração de energia entre íons, não se espera grandes alterações no tempo de vida de amostras dopadas unicamente com Yb^{3+} . Por esta razão, e ao verificarmos que isto se aplica em nossos sistemas, as medidas de decaimento da luminescência no tempo foram registradas para três amostras com 1,0, 3,0 e 5,0% Yb^{3+} em ambas as séries de amostras. Uma vez que a teoria de Judd Ofelt não se aplica a sistemas de dois níveis, o tempo de vida radiativo do Yb^{3+} foi calculado como descrito em (WEBER et al., 1983). Para a série 15Yb $\tau_0 = 1,79$ ms e para a série 20Yb $\tau_0 = 2,4$ ms. A Figura 5.31 mostra as curvas de decaimento que foram todas ajustadas com funções exponenciais simples e resultaram nos tempos de vida listados na Tab. 5.6. Os valores de eficiência quântica η também são apresentados na Tabela e são bastante altos (acima de 80% para 20Yb e ~70% para 15Yb).

Figura 5.30: Curvas de decaimento da luminescência de amostras da série 15Yb e 20Yb dopadas com 1,0, 3,0 e 5,0 mol% Yb^{3+} . Em ambos os casos, a excitação foi feita em 910 nm e a emissão fixada em 1030 nm

Tabela 5.6 - Tempos de vida do Yb^{3+} obtidos a partir de ajuste exponencial das curvas de decaimento da luminescência no tempo para as séries 15Yb e 20Yb

Amostras	τ_{exp} (ms)	$\eta(\tau_{\text{exp}}/\tau_0)$
15Yb1	1,45	0,81
15Yb3	1,5	0,84
15Yb5	1,53	0,85
20Yb1	1,70	0,71
20Yb3	1,69	0,70
20Yb5	1,58	0,66

Como se pode observar, os tempos de vida das amostras 15Yb estão em torno de 1,5 ms e para as amostras 20Yb em torno de 1,7 ms. Assim com no caso das amostras dopadas com Er^{3+} assume-se que estes longos tempos são atribuídos a ausência (ou significativo decréscimo) de grupos OH^- nas composições fluorofosfatos. Os valores são comparáveis aos de outros vidros fluorofosfatos dopados com Yb^{3+} (CHOI et al., 2005; WANG et al., 2012). Uma vez determinados os tempos de vida do Yb^{3+} nas séries 15Yb e 20Yb um estudo de amostras co-dopadas foi realizado.

5.3.3. Amostras co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+}

Para estudar a possível melhora em eficiências quânticas de fluorescência em vidros co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, foram preparadas amostras com ambas composições de matrizes ($x = 15$ e 20) co-dopadas com uma concentração fixa de YbF_3 (4,0 mol%) e concentrações variáveis de ErF_3 ($z = 0,25, 1,0$ e $2,0$ mol%). A Figura 5.32 apresenta os espectros de absorção das amostras 20Yb4Erz, representativos para as 15Yb4Erz. Nestes, observa-se que com exceção da banda em torno de 980 nm que é composta de uma superposição da absorção do Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) e do Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$), as demais transições correspondem somente ao Er^{3+} e são idênticas as já identificadas nas Figs. 5.18 e 5.19.

Figura 5.31: Espectros de absorção de amostras co-dopadas 20Yb4Erz em que $z = 0,25, 1,0$ e $2,0$ mol% ErF_3 . Exceto pela banda em torno de 980 nm que é composta da sobreposição de transições do Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) e do Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) todas as demais correspondem a absorções a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} .

Como as escalas de intensidade em espectros de emissão não são calibradas, é difícil inferir informações a partir da análise dos espectros de emissão do Er^{3+} medidos nas amostras co-dopadas, que são idênticos àqueles em amostras dopadas unicamente com Er^{3+} . Porém, ao se comparar as intensidades relativas em espectros de excitação de amostras dopada e co-dopada com a mesma concentração de Er^{3+} (Figura 5.33) observa-se claramente o efeito

benéfico da co-dopagem, isto é, a emissão do Er^{3+} em 1532 nm é favorecida não somente por excitação a partir do Er^{3+} mas também a partir da transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (ver Fig. 2.9). A banda de excitação em torno de 950 nm na amostra co-dopada tem intensidade 8 vezes maior do que na amostra unicamente dopada por conter contribuições de ambos os íons. A comparação é feita mediante normalização das linhas de excitação do Er^{3+} no pico mais intenso em 377 nm.

Figura 5.32: Espectros de excitação das amostras 15Er2 e 15Yb4Er2 obtidos fixando-se a emissão em 1532 nm. Para efeito de comparação os espectros foram normalizados pelo pico de excitação mais intenso do Er^{3+} em 377 nm

Outra maneira confiável para se avaliar a eficiência da transferência $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e também a possível transferência reversa $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ é através da análise dos tempos de vida de estados excitados. A Figura 5.34 apresenta a dependência dos tempos de vida do Yb^{3+} com o aumento da concentração de Er^{3+} em amostras co-dopadas das duas séries. Observa-se, de maneira geral, que o tempo de vida do Yb^{3+} decresce na presença de Er^{3+} o que é mais um indicativo da transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. O decréscimo é mais significativo para baixas concentrações de Er^{3+} chegando a 57% para o caso da amostra 20Yb4Er0,25. Porém, não há alteração quando a concentração de Er^{3+} é aumentada para 1% sugerindo que esta pode ser uma região de concentrações na qual a transferência reversa $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ possa também estar sendo ativada. Finalmente, quando a concentração de Er^{3+} aumenta para 2% um decréscimo adicional em torno de 40% é medido para o tempo de vida do Yb^{3+} .

Figura 5.33: Dependência dos tempos de vida do Yb^{3+} com a concentração de Er^{3+} em amostras co-dopadas 15Yb4Erz e 20Yb4Erz ($z = 0,25, 1,0$ e $2,0\%$)

Os tempos de vida e eficiência quântica de fluorescência do estado $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} também sofrem alterações nas amostras co-dopadas (ver Tabela 5.7). Para as amostras co-dopadas observa-se que a medida que τ e η do suposto doador (Yb^{3+}) diminui, τ e η do suposto aceitador (Er^{3+}) aumentam para as amostras mais concentradas em ErF_3 , especialmente para o caso da série 20Yb4Erz. Esta é outra evidência de que o processo $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ está ativo. Porém, como as taxas de variação dos tempos de vida não são constantes, não se pode descartar a presença da transferência reversa $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, como sugerido anteriormente. Esta consideração é reforçada pelo fato de que nos vidros fluorofosfatos de ambas as séries, os tempos de vida do suposto nível doador ($^2\text{F}_{5/2}$) são quase uma ordem de magnitude menor que os do nível aceitador ($^4\text{I}_{11/2}$). Sabe-se que além da condição de ressonância (ou quase ressonância) a transferência é mais eficiente quando parte de um estado excitado com tempo de vida mais longo do que o do estado aceitador. Os resultados obtidos neste trabalho não são suficientes para realizar uma análise quantitativa das probabilidades de transferência de energia mas certamente dão indicativos palpáveis de que ambos os processos direto e reverso estejam ativos. Uma abordagem mais aprofundada deste problema requer a preparação de mais amostras variando-se a concentração de Yb e de Er em uma faixa maior.

Tabela 5.7 - Valores de tempos de vida de estado excitado e eficiência quântica de fluorescência para o Er^{3+} e o Yb^{3+} em amostras co-dopadas comparativamente as amostras equivalentes dopadas com um íon ou o outro.

Amostras	TR = Er^{3+}		TR = Yb^{3+}	
	τ_{exp} (ms)	$\eta(\tau_{\text{exp}}/\tau_0)$	τ_{exp} (ms)	$\eta(\tau_{\text{exp}}/\tau_0)$
15Yb4	—	—	1,5	0,84
15Er0,25	8,55	0,77	—	—
15Yb4Er0,25	8,18	0,73	0,9	0,50
15Er1	8,56	0,77	—	—
15Yb4Er1	8,83	0,79	0,91	0,51
15Er2	9,13	0,82	—	—
15Yb4Er2	9,22	0,83	0,48	0,27
20Yb4	—	—	1,7	0,70
20Er0,25	8,55	0,77	—	—
20Yb4Er0,25	10,16	0,85	0,88	0,37
20Er1	9,02	0,75	—	—
20Yb4Er1	9,21	0,77	0,9	0,37
20Er2	8,36	0,7	—	—
20Yb4Er2	8,98	0,75	0,49	0,20

6. CONCLUSÕES

Foram obtidas duas composições vítreas de novos vidros fluorofosfatos. A partir dessas, tratamentos térmicos foram realizados e propriedades térmicas, estruturais e espectroscópicas das amostras foram investigadas. Amostras com boa estabilidade química e alta transparência foram obtidas. A análise térmica forneceu as temperaturas características das transições (T_g , T_x e T_p) das amostras e averiguou que a amostra que apresentou maior estabilidade térmica foi a com 15% de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Utilizou-se a técnica de DRX para verificar a formação vítrea.

Os resultados de espalhamento Raman e RMN em estado sólido sugerem que a estrutura da cadeia polimérica $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, que deveria ser puramente formada por unidades $Q^{(2)}$, sofre uma despolimerização significativa devido à adição de íons alcalinos terrosos e fluoretos de alumínio ao material fundido. Efeito similar foi observado por Karmakar et al. em experimentos de ^{31}P MAS-RMN em vidros $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ modificados com uma mistura não

especificada de $\text{CaF}_2 + \text{MgF}_2 + \text{AlF}_3$ (KARMARKAR; KUNDU; DWIVEDI, 2002). Por outro lado, o efeito não foi observado em vidros $\text{NaPO}_3\text{-AlF}_3$ (BROW; OSBORNE; KIRKPATRIK, 1992; MÖNCKE, 2007). A resolução para os desvios químicos de ^{31}P é insuficiente para que se possa discriminar entre espécies $Q^{(1)}$ ligadas a F ou O. Desta forma, com base neste parâmetro, não podem ser realizadas afirmações definitivas a respeito da fração de ligações P-F ocorrendo na matriz. Esta informação poderia a princípio ser obtida por meio de experimentos de REDOR $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$, que infelizmente não puderam ser realizados devido à limitações do equipamento. No entanto, a ausência de uma ressonância por volta de -75 ppm nos espectros de ^{19}F sugere que esta espécie ocorre em fração pouco significativa na matriz vítrea. Conclui-se então que a despolimerização da cadeia fosfato-metálica $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, observada nos dados de Raman e RMN, provém do efeito de troca fluoreto/óxido entre o material e a atmosfera do forno em temperaturas por volta do ponto de fusão. Baseando-se na quantificação da perda de fluoreto, pode-se esperar que a maioria dos átomos P estejam em um estado despolimerizado $Q^{(1)}$.

De particular interesse é o particionamento dos íons fluoreto e fosfato na primeira esfera de coordenação dos compostos metálicos Ba, Sr, Al e Y. De acordo com os resultados de REDOR, a razão P/F no ambiente de coordenação local do Al é 0,37. Este valor é significativamente maior do que a razão P/F satisfatoriamente esperada de 0,14 (ou 0,17) considerando-se a concentração nominal (ou restante) de íons fluoreto nos vidros. Portanto, o conjunto de dados obtidos fornece forte evidência para uma associação preferencial entre fosfatos e espécies Al. Experimentos de ressonância dupla de passagem adiabática de ecos rotacionais (rotational echo adiabatic passage double resonance – REAPDOR) $^{31}\text{P}\{^{27}\text{Al}\}$ podem fornecer uma quantificação mais precisa destas preferências de ligação, e estão sendo considerados na continuação do trabalho. Devido à preferência de ligação Al/fosfato observada, pode-se concluir que o ambiente de coordenação local dos íons alcalinos terrosos e terras-raras é dominado por uma preferência de ligação análoga com íons fluoreto. Este cenário corresponderia exatamente ao efeito desejado, ou seja, o posicionamento dos íons terras-raras luminescentes no ambiente local dos íons fluoretos, de forma a otimizar as propriedades de emissão do material, ao mesmo tempo em que este ambiente é hospedado em uma matriz que confere estabilidade mecânica, química e térmica devido à conectividade dominante por meio de átomos O. Experimentos de REDOR $^{89}\text{Y}\{^{31}\text{P}\}$ e $^{89}\text{Y}\{^{19}\text{F}\}$, ou $^{45}\text{Sc}\{^{31}\text{P}\}$ e $^{45}\text{Sc}\{^{19}\text{F}\}$ fornecerão evidências mais diretas a respeito da preferência de ligação para os íons terras-raras. Estes experimentos serão realizados na continuação deste trabalho.

A partir dos espectros de absorção das amostras dopadas, determinamos os níveis de

energia dos estados excitados do Érbio (Er^{+3}) em todos os sistemas estudados e observamos um aumento linear do coeficiente de absorção em função do aumento da concentração de dopante. Para o Yb^{+3} , vale a mesma observação. Para as amostras co-dopadas, o aumento da absorção em torno do nível $^4\text{I}_{11/2}$ aumenta significativamente.

As amostras dopadas apresentam tempos de vida longos para o Er^{+3} e curtos para Yb^{+3} , os tempos de vida obtidos em nosso trabalho são maiores que os encontrados na literatura. A co-dopagem apresenta tempos de vida no infravermelho maiores, evidenciando a existência da transferência de energia do $\text{Yb}^{+3} \rightarrow \text{Er}^{+3}$. Uma possível desvantagem da co-dopagem é que como os tempos de vida do Yb^{+3} são bem menores que do Er^{+3} e os níveis estão em ressonância, podemos ter transferências de energia por conversão de energia reversa, ou seja, do Er^{+3} para Yb^{+3} , esse processo pode ser verificado através da variação da concentração de Yb^{+3} para uma quantidade fixa de Er^{+3} . Encontramos os parâmetros de Judd Ofelt e parâmetros espectroscópicos e através dos cálculos encontramos uma boa eficiência quântica para nossas matrizes.

Perspectivas

- Variar a concentração de Yb na matriz e fixar a de Er, para verificar se a codopagem é eficiente para esse sistema.
- Variar a concentração de fosfatos.
- Fazer uma análise por RMN e EPR das amostras dopadas, para entender o ambiente ao redor do terra rara.
- Preparar vitroceramicas derivadas das amostras vítreas (via tratamento térmico controlado) e caracterizar do ponto de vista estrutural e espectroscópicos.
- Realizar dopagem com outros íons terras raras como Nd e Tm (outras series de amostras).

Referencias bibliográficas

- ALVES, O. L.; GIMENEZ, L. F.; MAZALI, I. O. (2001). Vidros. Cadernos temáticos. **Química nova na escola**, v.2, p.13-24.
- AMOUREUX, J. P. et al. (1996). Z Filtering in MQMAS NMR. **Journal Magnetic Resonance**. v.123. p.116-118.
- ATKINS, P.W.; DE PAULA, J. (2006). **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC. v.2.
- AUZEL, F. (1991). Advances in Non-Radiative Processes in Solid State Laser Materials. **Advances in nonradiative processes in solids**. v.249. p.135-173.
- AUZEL, F. (1992). Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials. **Radiationless Processes**. v.28. n.3. p.65-69.
- AUZEL, F. (1966). Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Academic Science**. v.262. p.1016-1019.
- AUZEL, F. (2004). Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Review**, v.104, n.1, p.139-173.
- BAHAA E. A., TEICH M. C. (1991). **Fundamentals of photonics**, John Wiley & Sons.
- BERTMER, M.; ECKERT, H. (1999). Dephasing of Spin Echoes by Multiple Heteronuclear Dipolar Interactions in Rotational Echo Double Resonance NMR Experiments. **Solid State Nuclear. Magnetic Resonance**. v.15. p.139-152.
- BLOEMBERGEN, N. (1959). Solid State Infrared Quantum Counters. **Physical Review Letters**. v.2. n.3. p.84-85.
- BONAR, J.R., et al. (1998). Fluorescence lifetime measurements of aerosol doped erbium in phosphosilicate planar waveguides . **Optics Communications**. v.149. n.1-3. p.27-32.
- BROW R. K., et al. (1997). The Effect of Fluorine on the Structure of Phosphate Glass. **Journal Non Crystalline Solids**. v.222. p.396.
- BROW R. K., OSBORNE Z. A., KIRKPATRICK, R. J. (1992). A Multinuclear MAS-NMR Study of the short-range Structure of Fluorophosphate Glass. **Journal Materials Resonance**. v.7. p.1892-1899.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. (2002). Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. LTC: Rio de Janeiro.

- CARNALL W. T., CROSSWHITE H., CROSSWHITE H. M. (1977). Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 , Apostila **Argonne National Laboratory**: USA.
- CATTANEO et al. 2008. Structural Role of Fluoride in the Ion-Conducting Glass System B_2O_3 - PbO - LiF Studied by Single- and Double Resonance NMR. **Journal Physics Chemical**. v.112. p.10462-10471.
- CHAN, J. C. C.; ECKERT, H. (2000). Dipolar Coupling Information in Multispin Systems: Application of a Compensated REDOR NMR Approach to Inorganic Phosphates. **Journal Magnetic Resonance**. v.147. p. 170-178.
- CHAN, J.C.C.; ECKERT, H. (2001). High-Resolution ^{27}Al - ^{19}F solid state double resonance NMR studies of AlF_3 - BaF_2 - CaF_2 glasses. **Journal Non-Crystalline Solids**. v.284. p.16-21.
- CHOI, J. H. et al. (2005). Fluorescence and Nonradiative Properties of Nd^{3+} in Novel Heavy Metal Contained Fluorophosphate Glass. **Materials Research Bulletin**. v.40. p.2189-2197.
- CONNELLY, N. G. et al. (2005). **Nomenclature of Inorganic Chemistry**. Cambridge : Royal Society of Chemistry. P. 51.
- DANGOISE D., HENNEQUIN D., ZEHNLE V. (2004) .**Les Lasers**. Dunod, Paris.
- DE CAMARGO, A. S. S. et al. (2013). Cooperative Upconversion, Radiation Trapping, and Self-Quenching Effects in Highly Yb^{3+} -Doped Oxyfluoride Glasses .**Science Advanced Materials**. v.5. n. 12. p.1948-1953.
- DE CAMARGO, A. S. S. et al. (2006). Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er^{3+} -doped PLZT transparent ceramics. **Solid State Communication**. v.137. n.1-2. p.1-5.
- DE CAMARGO, A. S. S. (2003). **Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}** . Tese (Doutorado) - Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- DELUCA: J. (1980). An introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**. v.57. n.8. p.541.
- DE QUEIROZ T. B. (2009). Caracterizações estruturais e espectroscópicas de cerâmicas ferroelétricas de PLZT dopadas com íons terras raras trivalentes. Dissertação (mestrado). Instituto de física de São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2009.

- DESURVIRE E. (1994). **Erbium doped fiber amplifiers, Principles and Applications**. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- DETERS, H. et al. (2009). Structural Characterization of Rare-Earth Doped Yttrium Alumino-borate Laser Glasses Using Solid State NMR. **Journal Physical Chemical C**. v.113. n.36. p.16216-16225.
- DEXTER, D.L. (1953). A Theory of Sensitized Luminescence. **Solids Journal Chemical Physics**. v.21. n.5. p.836-850.
- DIEKE G. H., CROSSWHITE H. M. (1963). The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **Applied Optics**. v.2. n.7. p.675.
- DIETZEL, A. (1942) **Zeitschrift für Elektrochemie**. v.48, p.9.
- DING et al. (2003). The properties and structure of Sn–Ca–P–O–F glasses. **Chemical Physics Mater**. v.82. p.61.
- DUER, M. J. (2004). Introduction to solid-state NMR spectroscopy. Blackwell, 2004. cap. 3.
- EBENDORFF-Heidepriem H, EHRT D, Bettinelli M and SPEGHINI A. (1998). Effect of glass composition on Judd–Ofelt parameters and radiative decay rates of Er^{3+} in fluoride phosphate and phosphate glasses. **Journal Non Crystalline Solids**. v.240. n.1-3. P.66-78.
- ECKERT, H. (1992). Structural characterization of non-crystalline solids and glasses using solid state NMR. **Progress in NMR Spectroscopy**. v.24. n.3. p. 159-293.
- EHRT D. (2003). Fluoroaluminate glasses for lasers and amplifiers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. v.7. n.2. p.135-141.
- EISBERG R. M., HESNICK R. (1979). **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**, Trad. P. C. Ribeiro, Campus, Rio de Janeiro – Brasil.
- FERNANDES R.G. (2012). Influencia de PbF_2 nas propriedades físicas e estruturais de vidros boratos contendo óxido de metais pesados. Dissertação (mestrado) - Instituto de física de São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2009.
- FLETCHER, J.P.; RISBUD, S. H.; KIRKPATRICK, R. J. (1990). MASS NMR Structural Analysis of Barium Aluminofluorophosphate Glasses with and without Nitridation. **Journal Materials Ressonance**. v.5. p.835-840.
- FORSTER, T. (1948). Intermolecular energy transference and fluorescence. **Annalen der Physik**. v.2. p. 55-75.
- GOLDBERG. (1966). **Luminescence of inorganic solids**. v.157. n.3787. p.414. Academic Press, New York.
- GULLION, T. (1998). Introduction to rotacional-echo, double resonance NMR. **Concepts in Magnetic Resonance**. v.10. n.5. p. 277-289.

- GULLION, T.; SCHAEFER, J. (1989). Rotational-Echo Double-Resonance NMR. **Journal Magnetic Resonance**. v.81, n.196-200.
- HAEBERLEN U., WAUGH J.S.. (1968). Coherent averaging effects in magnetic resonance, **Physical Review**. v.175. n.2. p.175-190.
- HEWAK et al. (1996). Spectral properties of Er^{3+} -doped gallium lanthanum sulphide glass. **Journal Non-Crystalline Solids**. v.208. p.56.
- HÜFNER S. (1978). **Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds**. Academic Press, New York.
- HYNES, M. J.; JONSON, B. (1997). Lead, glass and the environment. **Chemical Society Reviews**. v.26. n.2. p.133-146.
- IVANOVA, T.Y., MAN'SHINA A.A., and POVOLOTSKIY A.V. (2005). Cross-relaxation processes and structural modifications in Ga-Ge-S:Er^{3+} chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.351. n.16-17. p.1403-1409.
- JACINTO C. et al. (2005). Cross-relaxation processes and structural modifications in Ga-Ge-S:Er^{3+} chalcogenide glasses. **Applied Physics Letters**. v.86. n.7. p.071911-071911.
- JOUBERT M. F. (1999). Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. **Optical Materials**. v.11. n.2-3. p.181-203.
- JUDD B. R. (1962). Optical absorption intensities of rare earth ions. **Physical Review**. v.127. n.3. p.750-761.
- KAMINSKII A. A. (1981). **Laser Crystals**, Springer, Berlin.
- KICZENSKI, T. J., STEBBINS J. F. (2002). Fluorine Sites in Calcium and Barium Oxyfluorides: ^{19}F NMR on Crystalline Model Compounds and Glasses. **Journal Non-Crystalline Solids**. v.306. p.160-168.
- KLIMESZ B, DOMINIAK-DZIK G, RYBA-ROMANOWSKI W. (2010). Thermal and radiative characteristics of oxyfluoride glass singly doped with lanthanide ions. **Journal Rare Earths**. v.28. p.893
- KOUDELKA et al., (1986). Raman spectra and structure of fluorophosphate glasses of $(1-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - x\text{LiAlF}_6$. **Journal Non Crystalline Solids**. v.85. p.204.
- LAI B. et al. (2010). Optical transition and upconversion luminescence in Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped fluorophosphate glasses. **Optical Materials**. v.32 n.9. p.1154-1160.
- LANDAU L. D., LIFSHITZ E. M. Quantum mechanics: non-relativistic theory. Londres: Pergamon Press, 1977. P.186.
- LEBULLANGER R, NUNES L A O AND HERNANDES A C. (2001). Properties of glasses

- from fluoride to phosphate composition. **Journal Non-Crystalline Solids**. v.284. p.55.
- LEDEMI Y. et al. (2013). Infrared to Visible Up-Conversion Emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped Fluoro-Phosphate Glass-Ceramics. **Journal Ceramic Society**. v.96. n.3. p.825-832.
- LEVINE I. N. (1991). **Quantum chemistry**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- LI X et al. (2007). Energy Transfer and Frequency Upconversion in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth-germanate glasses. **Journal of alloys and Compounds**. v.454. p. 510-514.
- LIAO M. et al. (2007). Spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped fluorophosphate glasses. **Journal of Luminescence**. v.126. n.1. p.139-144.
- LIAO M. et al. (2007). Stability against crystallization and spectroscopic properties of Tm^{3+} doped fluorophosphate glasses. **Optical Materials**. v.29 n.7. p.867-872.
- MASSIOT et al. (2002). Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra. **Magnetic Resonance Chemical**. v. 40. p.70-76.
- MEARS R. J. et al. (1987). Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1,54 μm . **Electronics Letters**. v.23. n.19. p.1026-1028.
- MEDEK, A. et al. (1995). Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR: A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids. **Journal American Chemical Society**. v.117. p.12779-12787.
- MISOGUTI, Lino. (1999). Estudo das Propriedades Ópticas Lineares e Não-Lineares de Cristais de L-alanina, L-treonina e L-lisina. Tese (Doutorado) - Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. p. 31-32.
- MÖNCKE D. et al. (2007). Comparative Spectroscopic Investigation of Different Types of Fluoride Phosphate Glasses. **Journal Glass Science Technology B**. v.48. p.399-402.
- MOREIRA, F. J. (2006). Vidros fosfato contendo ferro por meio de aquecimento em fornos microondas. Dissertação (mestrado). Instituto de Pesquisa Técnicas e Nuclear- IPEN, São Paulo, 2006.
- MORTIER M et al. (2007). Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics and fluoride ceramics: synthesis and optical materials. **Optical Materials**. v.29. n.10. p.1263-1270.
- MYERS R.A., MUKHERJEE N., BRUECK S.R.J. (1991). Large second-order nonlinearity in poled fused silica. **Optical Letters**. v.16. n.22. p.1732-1734.
- OFELT, G. S. (1962). Intensities of spectra of rare-earth. **Journal Chemical Physical**. v.37. n.37. p.511-520.
- PAOLONI S. et al. (2004). Laser beam induced optical aberrations in phosphate and fluoride phosphate glasses. **Applied Physics B**. v.78 n.3-4. p.415-419.
- PARTLOW, W.D., MOOS, H.W. (1967). Multiphonon relaxation in $\text{LaCl}_3: \text{Nd}^{3+}$. **Physical**

Review. v.157. n.2. p. 252-256.

PETROV, el al. (1997). Femtosecond self mode locking of Yb: fluoride phosphate glass laser. **Optical Letters.** v.22. p.408-410.

PHILIPPS J F et al. (2001). Spectroscopic and lasing properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ -doped fluoride phosphate glasses. **Applied Physical B** v.72. p.399.

POIRIER, G et al. (2005). New Tungstate fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline solid.** p. 293-298.

PULFRICH, C. (1888) **Zeitschrift für Instrumentenkunde.** Engelmann, Leipzig.

QIAO X, Fan X, WANG J and WANG M. (2006). Judd-Ofelt analysis and luminescence behavior of Er^{3+} ions in glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals **Journal Applied Physics.** v.99. n.7. p.074302.

QIAO X, Fan X, WANG M and ZHANG X. (2004). Up-conversion luminescence and near infrared luminescence of Er^{3+} in transparent oxyfluoride glass-ceramics. **Optical Materials.** v.27. n.3. p.597-603.

RACAH G. (1942). Theory of complex spectra III. **Physical Review.** v.62. n.9-10. p.438-462.

RAMACHARI D. et al. (2014). Gain properties and concentration quenching of Er^{3+} doped niobium oxyfluorosilicate glasses for photonic applications. **Optical materials.** v.36. n.4. p.823-828.

REIFIELD R. et al. (1987). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.** Elsevier Science: North-Holland.

ROSAS, MÁRIO ARAÚJO. (2009). Conversão Ascendente de energia em pós de alumina dopado com Érbio e codopados com Érbio-Ítérbio. Dissertação (mestrado). Universidade do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2009.

SADOC, A. et al. (2011). NMR parameters in alkali, alkaline earth and rare earth fluorides from first principle calculations. **Physical Chemical.** v.13. p.18539-18550.

SAKURAI, J.J. (1994). **Modern Quantum Mechanics.** Addison-Wesley.

SHELBY, J. E. (1997). **Introduction to glass science and technology.** New York: The Royal Society of Chemistry.

SVELTO, O. (1998). **Principles of lasers.** Plenum press: New York and London.

TSUCHIDA J E. (2007). Estrutura de vidros fosfatos ternários no sistema Pb-Al metafosfato. Dissertação (mestrado) - Departamento de física. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

VAN VLECK J.H. (1937). The Puzzle of rare-earth spectra in solids. **Journal Physical Chemistry.** v.41. n.1. p.67-80.

- VÁSQUEZ R. M. et al. (2001). Er^{3+} doped $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals: determination of the refractive indices. **Optical Materials**. v.26. n.1-2. p.231-233.
- WANG, P. F. et al. (2012). Yb^{3+} doped fluorophosphate laser glasses with high gain coefficient and improved laser property. **Solid State Sciences**. v.14. p.550-553.
- WATTERICH A. et al. (2003). Optical and magnetic spectroscopy of rare-earth-doped yttrium aluminium borate ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$) single crystals. **Journal Physics: Condensed Matter**. v.15. n.19. p.3323-3342.
- WEBER M. J., MILAM D., SMITH W. L. (1978). Nonlinear refractive index of glasses and crystals. **Optical Engineering**. v.17. n.5. p.463.
- WEBER, M.J. (1968). Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y_2O_3 . **Physical Review**. v.171. n.2. p. 283.
- WEBER, M.J. et al. (1983). Dependence of the stimulated emission cross section of Yb^{3+} on host glass composition. **Journal of Quantum Electronics**. v.19. n.10. p.1600-1608.
- YAMARE M., YOSHIYUKE A. (2009). **Glasses for photonics**. Cambridge University Press.
- ZHACHARIASEN, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. **Journal American Society**. v.54. n.10. p.3841-3851.
- ZHANG L. et al. (2005). Special effects of YbF_3 on the structural changes for fluorophosphate glass. **Physica B**. v.367. n.1-4. p.1-5.
- ZHENG, A.; LIU, S. B.; DENG, F. (2009). ^{19}F Chemical Shift of Crystalline Metal Fluorides: Theoretical Predictions Based on Periodic Structure Models. **Journal Physical Chemical C**. v.113. p.15018-15023.