



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

**Efeitos da Atmosfera de Síntese e de Fluoretos nos Parâmetros
Espectroscópicos de Er^{3+} em Vidros Fosfatos**

Marlon Caetano

Uberlândia

2020

Marlon Caetano

***Efeitos da Atmosfera de Síntese e de Fluoretos nos Parâmetros
Espectroscópicos de Er³⁺ em Vidros Fosfatos***

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do Título de Doutor em Física, sob orientação do Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas e Co-orientação da Prof^a Dr.^a Anielle Christine Almeida Silva.

Uberlândia

Fevereiro de 2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C128 Caetano, Marlon, 1977-
2020 Efeitos da Atmosfera de Síntese e de Fluoretos nos Parâmetros
Espectroscópicos de Er³⁺ em Vidros Fosfatos [recurso eletrônico] /
Marlon Caetano. - 2020.

Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
Coorientadora: Anielle Christine Almeida Silva.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.88>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Dantas, Noelio Oliveira, 1961-, (Orient.). II. Silva,
Anielle Christine Almeida, 1989-, (Coorient.). III. Universidade
Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



MARLON CAETANO

Tese apresentada a coordenação do Programa de Pós-graduação em física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Doutor em Física.

Uberlândia, 20 de Fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas - Orientador
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. George Balster Martins
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. José Fernando Condeles
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

A Jesus Cristo, que me deu força para concluir o trabalho. "Tudo posso naquele me fortalece. Filipenses 4:13.

Aos meus pais, irmãos, esposa, filhas e
sobrinhas(os), pelo amor, paciência em todos
os momentos de minha vida.

Agradecimentos

Aos Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas e Prof.^a Dra. Anielle Christine Almeida Silva pela excelente orientação, paciência, dedicação (sábados, domingos e feriados), ensinamentos para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas, pela disponibilidade do equipamento para as medidas de Fotoluminescência e Fotoluminescência com Resolução Temporal. Aos alunos Wesley e Tasso pela realização das medidas.

Aos Professores do Instituto de Física da UFU, que participaram da minha formação na graduação e Pós-graduação.

Aos amigos conquistados na graduação: Ricardo, Djalma, Damaso, Hermes, Josafá, Cícero, Djair e outros.

Aos amigos (orientados) conquistados no LNMIS: Guilherme, Elisson, Rosinildo, Giovanni e Alessandra.

Aos amigos conquistados no Instituto de Física da UFU: Arnaldo, Gustavo, Renato, e tantos outros.

Aos Funcionários do Instituto de Física da UFU: Agrenor, Alessandro, Guilherme, Walter, André, Rui e outros.

Ao CNPq, Capes e FAPEMIG quanto à aprovação de projetos de pesquisa para o LNMIS.

SUMÁRIO

1	Introdução	15
1.1	Fibras Ópticas	15
1.2	Objetivos	17
1.3	Estrutura do Trabalho.....	18
1.4	Referências	19
2	Conceitos Fundamentais	21
2.1	Definição de vidro	21
2.2	Temperatura e Intervalo de Transição Vítreia (T_G)	22
2.3	Cristalização.....	24
2.4	Estabilidade térmica dos vidros.....	24
2.5	Vidros Fosfatos	25
2.6	Fibras Ópticas	27
2.7	Amplificador Óptico a Fibra Dopada	29
2.8	Funcionamento do EDFA (Erbium Doped Fiber Amplification)	30
2.9	Terras Raras ou Lantanídeos	31
2.10	O Elemento Érbio (Er).....	32
2.11	Transições radiativas e não radiativas	34
2.11.1.	Relaxação Cruzada.....	34
2.11.2.	Migração de energia	35
2.11.3.	Relaxação Multifônons.....	36
2.12	Referências	37
3	Fundamentação Teórica	41
3.1	Teoria de perturbação independente do tempo	41
3.2	Teoria da Perturbação Dependente do Tempo	44
3.2.1	Absorção.....	50
3.2.2	Emissão Estimulada.....	51
3.2.3	Emissão Espontânea	52
3.2.4	Perturbação Incoerente.....	52
3.2.5	Tempo de vida de um estado excitado	56
3.3	Regras de seleção	56
3.4	Modelo Proposto por Judd e Ofelt.....	58
3.4.1	Regras de transição em terras rara.....	58

3.4.2	Potencial do campo cristalino.....	60
3.4.3	Aplicação nos íons Terras Raras	66
3.4.4	Taxa de transição eletrônica	69
3.4.5	Tempo de vida	70
3.4.6	Razão de ramificação	70
3.4.7	Secção de emissão.....	71
3.4.8	Eficiência quântica	71
3.5	Referências	72
4	Procedimentos Experimentais	74
4.1.	Materiais e Métodos.....	74
4.2	Preparo das amostras.....	75
4.3	Síntese em atmosfera com ar (AN).....	76
4.4	Síntese em atmosfera controlada (AC).....	76
4.5	Composição nominal de cada amostra	76
4.6	Polimento óptico e Caracterizações.....	78
4.7	Etapas deste Presente Trabalho.....	78
4.7.1	Caracterizações das Matrizes Vítreas.....	78
4.8	Referências	79
5.	Técnicas de Caracterização.....	82
5.1	Densidade das Matrizes Vítreas	82
5.2	Índice de Refração (n).....	83
5.3	Análise Térmica Diferencial (DTA)	86
5.4	Absorção Óptica (AO)	87
5.5	Fotoluminescência (PL)	89
5.6.	Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT)	91
5.7	Espectroscopia Raman (ER).....	92
5.8	Referências	94
6	Resultados e Discussões.....	97
6.1.	Efeito da atmosfera de síntese e da adição de fluoretos na densidade de hidroxila em vidros fosfatos.....	97
6.1.1	Resumo.....	97
6.1.2	Resultados e Discussões.....	98
6.1.3	Conclusão	107
6.1.4	Referências	108

6.2	Efeito da atmosfera de síntese e da adição de fluoretos nos parâmetros espectroscópicos de íons Er^{3+} em vidros fosfatos.....	113
6.2.1	Resumo.....	113
6.2.2	Resultados e Discussões.....	113
6.2.3	Conclusão.....	122
6.2.4	Referências.....	123
7	Conclusões.....	129
7.1	Conclusão.....	129
7.2	Conclusão final.....	131
7.3	Trabalhos Futuros no pós-doutorado.....	132

Lista de Figuras

Figura 2.1 Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_5 ; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade [ZARZYCKI, 1991].	21
Figura 2.2 Definição de temperatura de transição vítrea T_G . Variação do volume específico V com a temperatura [ZARZYCKI, 1991].	22
Figura 2.3 Resfriamento de um líquido. Com resfriamento rápido, lento e super lento [ZARZYCKI, 1991].	23
Figura 2.4 Representação de um tetraedro PO_4 , onde os oxigênios são classificados como O_L , O_T e O_{NL} , oxigênios ligantes, terminais e não-ponteantes, respectivamente [ABE, 1983].	26
Figura 2.5 Diagrama de níveis de energia para íons do Er^{3+} [CARNALL et. al., 1965].	33
Figura 2.6 Diagrama esquemático dos processos de relaxação cruzada. Nas duas figuras à esquerda, temos um processo de excitação e nas duas últimas, um processo de transferência de energia. [MINISCALCO, 1993].	35
Figura 2.7 Migração de energia de um íon Er^{3+} no estado $^4I_{13/2}$ (excitado) para um íon no estado fundamental $^4I_{15/2}$, seguido por “quenching” em um OH^- [YEN, 1981].	36
Figura 2.8 Diagrama do processo de relaxação multifonons que reduz a população do nível “metaestável” $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} [COLTHUP, 1990].	37
Figura 3.1 Probabilidade de transição em função da frequência [GRIFFITHS, 2005].	50
Figura 3.2 Representação esquemática de uma absorção [GRIFFITHS, 2005].	50
Figura 3.3 Representação esquemática de uma emissão estimulada [GRIFFITHS, 2005].	51
Figura 3.4 Representação esquemática de uma emissão espontânea [GRIFFITHS, 2005].	52
Figura 3.5 Sistema de dois níveis [Modificado de BOCZAR, 1998].	54

Figura 3.6 Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon lantanídeo devido a repulsão intereletrônica, spin-órbita e do campo cristalino.....	59
Figura 3.7 Representação de uma transição de estado J para J'.	69
Figura 5.1 Aparato experimental para obter o índice de refração. A fonte de bombeio utilizada foi um laser de comprimento de onda 532 nm.....	84
Figura 5.2 Diagrama esquemático para o cálculo do índice de refração.....	84
Figura 5.3 Representação esquemática do equipamento DTA [HOLLER, 2009].....	86
Figura 5.4 Curva típica DTA de um vidro; T_G é a temperatura de transição; T_C a temperatura de cristalização máxima e T_F a temperatura de fusão [HOLLER, 2009].....	87
Figura 5.5 Diagrama de níveis ou estados de energia de um íon qualquer, contendo processos de excitação, transições radiativas por emissão espontânea e transições não radiativas através de fônons [HENDERSON, 2006].	90
Figura 5.6 Aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para obter dados espectrais. A fonte de bombeio foi um laser de diodo operando em 980 nm.....	91
Figura 5.7 Aparato experimental de PLRT. A fonte de bombeio foi um laser de diodo operando em 980 nm.....	92
Figura 5.8 Esquema do Espalhamento Raman. O termo Ω representa a frequência vibracional do sistema [Modificada de NETO, 2009].	93
Figura 6.1 Temperaturas características da Matriz Vítreas PAN: temperatura de transição vítrea (T_G); temperatura de cristalização (T_C) e estabilidade térmica ($T_C - T_G$).	98
Figura 6.2 Temperaturas características da Matriz Vítreas PANK: temperatura de transição vítrea (T_G); temperatura de cristalização (T_C) e estabilidade térmica ($T_C - T_G$).	99
Figura 6.3 Termogramas de DTA referentes às Matrizes Vítreas a) PAN e b) PANK, em função da atmosfera de síntese e da adição de fluoretos.....	99
Figura 6.4 Espectros de Transmitância no visível e infravermelho próximo das Matrizes Vítreas PAN e PANK.....	101
Figura 6.5 Concentrações de hidroxila N_{OH} (íons/cm ³) das Matrizes Vítreas PAN e PANK.....	103

Figura 6.6 Espectro Raman das Matrizes Vítreas PAN e PANK sintetizadas em atmosfera com ar (AN), controlada (AC) e dopadas com fluoretos.	106
Figura 6.7 Espectros de Absorção Óptica das Matrizes Vítreas dopadas com fluoretos e sintetizadas em atmosfera com ar e controlada: a) PANK; b) PAN.	114
Figura 6.8 Comportamento dos parâmetros $\Omega_{2,4,6}$ de Judd-Ofelt em função da atmosfera de síntese e da concentração de fluoretos nas Matrizes Vítreas: a) PANK; b) PAN.	116
Figura 6.9 Espectros de Absorção Óptica das Matrizes Vítreas PAN e PANK: a) dopadas com fluoretos e sintetizadas em atmosfera com ar (AN); b) sintetizadas em atmosfera com ar (AN) e atmosfera controlada (AC).....	118
Figura 6.10 Espectros de emissão das Matrizes Vítreas dopadas com fluoretos e sintetizada em atmosfera com ar e controlada: a) PANK; b) PAN.....	119
Figura 6.11 Variação do tempo de vida e eficiência quântica do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} inseridos na Matrizes Vítreas dopadas com fluoretos e sintetizada em atmosfera com ar e controlada: a) PAN; b) PANK.....	121

Listas de Tabelas

Tabela 3.1 Transições permitidas para um átomo de hidrogênio [SERQUEIRA, 2010].....	58
Tabela 4.1 Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítreas PAN e ponto de fusão de cada composto químico.....	74
Tabela 4.2 Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítreas PANK e ponto de fusão de cada composto químico.	75
Tabela 4.3 Concentrações de hidroxila (N_{OH}), tempo de vida (ζ) e eficiência quântica (η) das Matrizes Vítreas PAN e PANK sintetizadas em atmosfera normal.	75
Tabela 4.4 Pesagem e dopagem da Matriz Vítreas PAN com concentrações crescentes de fluoretos (LiF e CaF_2) e de Er_2O_3	77
Tabela 4.5 Pesagem e dopagem da Matriz Vítreas PANK com concentrações crescentes de fluoretos (LiF e CaF_2) e de Er_2O_3	77
Tabela 6.1 Termograma de DTA das Matrizes Vítreas PAN e PANK aquecida à taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	100
Tabela 6.2 Concentrações de hidroxila $N_{OH}(10^{18}\text{ íons}/\text{cm}^3)$ das Matrizes Vítreas PAN e PANK em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos.	103
Tabela 6.3 Concentrações de hidroxila $N_{OH}(10^{18}\text{ íons}/\text{cm}^3)$ das Matrizes Vítreas PAN e PANK comparadas com outros sistemas.....	104
Tabela 6.4 Comparação das energias de fônons com outros sistemas vítreos.	107
Tabela 6.5 Densidades (ρ) em g/cm^3 , concentrações (N) de Er_2O_3 ($10^{19}\text{ íons}/\text{cm}^3$) e índice de refração (n) das Matrizes Vítreas PAN e PANK.	115
Tabela 6.6 Comparação dos parâmetros de intensidade J-O ($\Omega_{2,4,6}$) com outros sistemas vítreos. Todos os parâmetros são expressos em 10^{-20} cm^2	117
Tabela 6.7 Largura da meia altura (FWHM) da banda de emissão das Matrizes Vítreas PAN1Er5LiF-AC e PANK1Er5LiF-AC comparadas com outros sistemas.	120
Tabela 6.8 Comparação dos tempos de vida do nível $^4I_{13/2}$ e eficiência quântica (η) com outros sistemas vítreos.	122

RESUMO

Neste trabalho, estudamos o efeito da atmosfera de síntese e/ou a adição de LiF ou de CaF₂ nos parâmetros espectroscópicos dos íons de Er³⁺ inseridos nas Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** com composições nominais 60P₂O₅ . 10Al₂O₃ . 30Na₂O (mol%) e 40P₂O₅ . 20Al₂O₃ . 35Na₂O . 5K₂O (mol%), respectivamente, dopadas com xEr₂O₃ (x = 0,0 e 1,0 wt%) e/ou yLiF (y = 0,0 e 5,0 wt%) e/ou zCaF₂ (z = 0,0 e 5,0 wt%), sintetizadas pelo método de fusão. Esse estudo foi realizado com base, principalmente, em espectros de Absorção Óptica (AO) em conjunto com a Teoria de Judd-Ofelt (JO), Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia Raman (ER), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência de Resolução Temporal (PLRT), bem como a determinação do Índice de Refração (n), da densidade (ρ_A em g/cm³) e das concentrações de íons Er³⁺ (N). A síntese das amostras em atmosfera controlada (AC), bem como a adição de LiF e CaF₂, separadamente, reduziram significativamente a densidade de hidroxila (OH) e conseqüentemente foi observado um aumento no tempo de vida do estado ⁴I_{13/2} e na eficiência quântica da transição ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} dos íons de Er³⁺. Isto em comparação com as amostras sintetizadas em atmosfera normal (AN) ou sem a adição de LiF ou CaF₂ nas amostras. Diante destes resultados, concluímos que a densidade de hidroxila (OH) é determinante quanto aos parâmetros espectroscópicos de Er³⁺ inseridos nas matrizes vítreas **PAN** e **PANK**, e que pode ser reduzida tanto sintetizadas em atmosfera controlada (AC) como ao adicionar LiF ou CaF₂.

PALAVRAS CHAVE: Vidros fosfatos, érbio, teoria de Judd-Ofelt, dopagem com fluoretos e atmosfera controlada.

ABSTRACT

In this work, we study the effect of the synthesis atmosphere and / or the addition of LiF or CaF₂ on the spectroscopic parameters of Er³⁺ ions inserted in **PAN** and **PANK** Glass Matrices with nominal compositions 60P₂O₅ . 10Al₂O₃ . 30Na₂O (mol%) e 40P₂O₅ . 20Al₂O₃ . 35Na₂O . 5K₂O (mol%), respectively, doped with xEr₂O₃ (x = 0,0 e 1,0 wt%) and/or yLiF (y = 0,0 e 5,0 wt%) and/or zCaF₂ (z = 0,0 e 5,0 wt%), synthesized by the fusion method. This study was based mainly on Optical Absorption (AO) spectra in conjunction with Judd-Ofelt Theory (JO), Differential Thermal Analysis (DTA), Raman Spectroscopy (ER), Photoluminescence (PL) and Photoluminescence of Time Resolution (PLRT), as well as the determination of the Refractive Index (n), the density (ρ_A in g / cm³) and the concentrations of Er³⁺ ions (N). Synthesis of controlled atmosphere (AC) samples as well as the addition of these fluorides significantly reduced hydroxyl (OH) density and consequently an increase in the ⁴I_{13/2} state lifetime and the quantum efficiency of the transition was observed ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} of the Er³⁺ ions. This compared to samples synthesized under normal atmosphere (AN) or without the addition of LiF or CaF₂ in the samples. Based on these results, we conclude that the hydroxyl density (OH) is determinant regarding the Er³⁺ spectroscopic parameters inserted in the **PAN** and **PANK** glass matrices, which can be reduced both in controlled atmosphere (AC) and by adding LiF or CaF₂.

KEY WORDS: Phosphate glasses, erbium, Judd-Ofelt theory, doping with fluorides and controlled atmosphere.

Capítulo 1

1 Introdução

1.1 Fibras Ópticas

As fibras ópticas utilizadas para transmitir ondas eletromagnéticas têm aplicações, por exemplo, na área médica e odontológica. Outra aplicação importante ocorre em telecomunicações, viabilizando um rápido crescimento tecnológico nessa área. Os sistemas de comunicações ópticas têm sido utilizados cada vez mais para transmissão de dados de som e vídeos, na região do Infravermelho Próximo (NIR), com taxas bastante elevadas. O sinal percorre a fibra óptica devido ao fenômeno da Reflexão Interna Total, sendo necessário que o índice de refração do núcleo seja maior que o da casca e o ângulo de incidência maior que o ângulo limite. Porém, o sinal é atenuado devido ao espalhamento Rayleigh e à absorção do próprio material ou de impurezas, como íons metálicos e/ou hidroxila [GIOZZA, 1991; AMANATH et. al., 2011; MOREA et. al., 2016]. Dessa forma, o sinal deve ser regenerado por um amplificador, que pode ser eletrônico ou óptico. Inicialmente era utilizado o amplificador eletrônico que apresentava um inconveniente no processo de amplificação, pois o sinal era trocado por um sinal elétrico mediante um receptor, posteriormente, amplificado por dispositivos eletrônicos e finalmente convertido em sinal óptico e voltava-se a introduzir na fibra óptica. Além de todo esse instrumental eletrônico ser bastante complexo, gerava um atraso devido à conversão óptico-elétrico-óptico e apresentava vulnerabilidade à variação de temperatura, à umidade e ainda limitações de operar com a mesma capacidade de transmissão que apresentam as fibras ópticas. Para eliminar todos esses problemas, a solução foi a substituição dos dispositivos eletrônicos por amplificadores ópticos, o que permitiu um aumento considerável na taxa de transmissão e da velocidade de processamento. [RIBEIRO, 2009; PERSONICK, 1981; CHEN et. al., 2009; LINGANA et. al., 2015; PISARKA et. al., 2015].

Os amplificadores ópticos são constituídos de vidros óxidos dopados com Terras Raras (TR) e são chamados de Amplificadores a Fibra Dopada (AFD). Os íons TR têm aplicações em laser de estado sólido e amplificadores ópticos porque

eles apresentam transições eletrônicas permitidas na região do visível e parte do infravermelho próximo do espectro eletromagnético. O princípio de funcionamento do amplificador óptico é o da emissão estimulada, em que os TR são os íons ativos nesse processo. O sinal, transmitido através do núcleo da fibra óptica, chega atenuado na parte dopada, em seguida interage com os íons TR, que se encontram no estado excitado por causa da fonte de bombeio, em seguida ocorre a emissão estimulada, ou seja, a amplificação do sinal. [JOSEPH, 1998; SAMPAIO et. al., 2005; KOECHNER et. al., 1996]. Porém, é sabido que a probabilidade de absorção é igual à probabilidade de emissão estimulada e, para que esta última prevaleça é necessário que o tempo de vida do estado excitado envolvido na transição eletrônica seja relativamente alto para favorecer a inversão de população entre os níveis de energia relativos à transição [GRIFFITHS, 2005]. Entre os TR, o íon Er^{3+} tem atraído significativa atenção, pois possui um estado excitado metaestável $^4I_{13/2}$ com tempo de vida relativamente alto ($\approx ms$), que é essencial para a inversão de população no processo de emissão estimulada. Além disso, apresenta uma emissão no infravermelho próximo, em torno de $1,55 \mu\text{m}$, correspondente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Essa transição corresponde à terceira janela óptica, que apresenta menor atenuação do sinal em telecomunicações [HALLEY, 1987; LIN et. al., 2006; JLIASSI et. al., 2010; PERETTI et. al., 2011].

Com a finalidade de aumentar a eficiência quântica (equação 3.138) desta transição, é importante reduzir processos que causam transições não radiativas, que reduzem o tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$. Esses processos são: relaxação cruzada, relaxação multifônons e transferência de energia do íon Er^{3+} para grupos hidroxila (OH). De acordo com a literatura, a presença de grupos OH é a principal causa das transições não radiativas, pois a energia da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (6519 cm^{-1}) corresponde ao segundo harmônico de vibração de grupos OH. Assim, para ocorrer o decaimento não radiativo são necessários apenas 2 fônons, tornando esse processo mais favorável do que os outros. Nas últimas décadas, foram estudados métodos para reduzir a densidade de grupos OH, tais como: a síntese com atmosfera controlada, cuja quantidade de hidrogênio e oxigênio é pequena; a adição de fluoretos, pois o flúor faz ligações com o hidrogênio porque é mais eletronegativo

que o oxigênio, formando o gás fluoreto de hidrogênio (HF) [YEN, 1981; MOREA et. al., 2016; NAZABAL et. al., 2003; DESIRENA et. al., 2006; HOPPE et. al., 2005].

No entanto, a Matriz Vítreas, em que os íons TR estão inseridos, pode afetar as propriedades térmicas e ópticas do dispositivo óptico. Os amplificadores ópticos convencionais são feitos de vidros silicatos, que apresentam baixa solubilidade para os íons TR e exibem uma largura de banda relativamente estreita (~34 nm), que limita a transmissão de dados. Para resolver esses problemas, diferentes tipos de vidros foram estudados, tais como: teluretos, germanatos, fosfatos, etc. Assim, é importante uma matriz hospedeira para os íons Er^{3+} , que proporcione, além de boas propriedades térmicas e ópticas, uma largura de banda relativamente alta, permitindo a aplicação da multiplexação de muitos canais de comunicação [SERGE, 1990; SENESCHAL et. al., 2005; YANG et. al., 2006; MASSERA et. al., 2014]. Os vidros fosfatos têm sido bastante estudados, pois apresentam uma grande largura de banda de emissão quando dopados com íons TR, elevada estabilidade térmica e mecânica, transparência na região entre o Ultravioleta (UV) e Infravermelho próximo (NIR), onde ocorrem as principais transições eletrônicas permitidas para os íons Er^{3+} . Além disso, apresenta uma maior solubilidade de íons TR^{3+} e energia de fônons da rede relativamente maior, reduzindo a probabilidade de ocorrer *upconversion* (conversão ascendente, ou seja, quando a onda eletromagnética é absorvida e em seguida ocorre emissão com maior energia da luz incidente), que provoca a redução do tempo de vida do estado excitado metaestável $^4I_{13/2}$ [JOSEPH, 1998; MOREA et. al., 2016; JHA et. al., 2012; MADDEN et. al., 2012].

1.2 Objetivos

Nesse contexto, foi proposta uma pesquisa experimental em que foram sintetizadas Matrizes Vítreas a base de fosfato PAN e PANK com composições nominais $60\text{P}_2\text{O}_5.10\text{Al}_2\text{O}_3.30\text{Na}_2$ (mol%) e $40\text{P}_2\text{O}_5.20\text{Al}_2\text{O}_3.35\text{Na}_2\text{O}.5\text{K}_2\text{O}$ (mol%), respectivamente, dopadas com $x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0$ e 1wt%) e/ou $y\text{LiF}$ ($y = 0$ e 5wt%) e/ou $z\text{CaF}_2$ ($z = 0$ e 5wt%), com o objetivo geral de estudar as propriedades espectroscópicas dos íons de Er^{3+} em função da atmosfera de síntese e da adição de fluoretos (LiF e CaF_2), utilizando a teoria de Judd-Ofelt [JUDD, 1962; OFELT, 1962]. Para isso, visando o fortalecimento e a consolidação da pesquisa-científica e

da formação de recursos humanos qualificados em nível de Doutorado no âmbito do LNMIS, tem-se os seguintes objetivos específicos quanto às sínteses, caracterizações e estudos de Sistemas Vítreos:

- Sintetizar as amostras vítreas a base de vidros fosfatos, modificadas com fluoretos e dopadas com íons Er^{3+} , utilizando o Método de Fusão em atmosfera controlada (fusão a vácuo), visando diminuir a quantidade de hidroxila (OH);
- Realizar caracterizações térmicas das amostras vítreas por Análise Térmica Diferencial (DTA), para determinar as temperaturas relacionadas às transições de fase (endotérmica ou exotérmica);
- Determinar o índice de refração (n) das amostras utilizando o método de ângulo de Brewster;
- Determinar a densidade das amostras vítreas pelo método de Arquimedes;
- Realizar caracterizações ópticas das amostras por Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT) e Espectroscopia Raman (ER);
- Aplicar a teoria de Judd-Ofelt [[JUDD, 1962](#); [OFELT, 1962](#)] para determinar os parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} inseridos nas matrizes vítreas;

1.3 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está organizado em cinco partes: Introdução, que mostra a importância da escolha da Matriz Vítreia hospedeira dos íons Terras Raras (TR) e da redução da densidade de hidroxila (OH); Conceitos Fundamentais, que apresenta a definição de vidros e o funcionamento do amplificador óptico; Fundamentos Teóricos, que apresenta a teoria necessária para um melhor entendimento da análise de dados; Resultados e Discussões, organizados no formato de artigos submetidos e/ou publicados, em que os resultados são analisados baseados na teoria; Conclusões, em que os resultados experimentais são potencializados, comparando-os com dados já existentes na literatura.

1.4 Referências

AMARNATH, S. SURENDRA, K. PRADEESH, C.J. OTTON, G, VIJAYA. Journal of Alloys and Compounds.509, 4047-4052, (2011).

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.016>

CHEN H., LIU Y. H., ZHOU Y. F., JIANG Z. H. Spectroscopic properties of Er³⁺ doped tellurite glass for 1,55 μm optical amplifier. Journal of Alloys and Compounds 397 (2005) 286-290.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.051>

FARIA, A. Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er:Yb. 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de física, Universidade Estadual de Maringá, Paraná.

GIOZZA W.F. Fibras opticas: tecnologia e projeto de sistemas, 1991.

GRIFFITHS, D, J. Introduction to Quantum Mechanics. ISBN: 0131911759. Londres: Personal Education International, 2005.

HALLEY P. Fibre optic systems, 1987.

JIN-JYH, CHIANG, C.C. J. Am. Ceram.Soc, 93, 2720-2725 (2010).

JOANNA PISARKA, WOJCIECH A. PISARKA, TOMASZ GORYCZKA, RADOSAW LISIECKI, WITOLD RYBA-ROMANOWDKI. Thermal analysis and near-infrared luminescence of Er³⁺ doped lead phosphate glasses modified by PbF₂. Journal of Luminescence, 160 (2015) 57-63.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.11.029>

JOSEPH C. Fiber optic communications, 4 ed, 1998.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physical Review, v. 127, p. 750, 1962.

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>

LIAO M., L. HU, Z. DUAN, L. ZHANG, L. WEN. Appl.Phys.B, 86, 83-89 (2007).

<https://doi.org/10.1007/s00340-006-2410-z>

LINGANNA, K. SURESH, S. JU, W.T. HAN, C.K. JAYASANKAR, V. VENKATRAMU. Optical properties of Er³⁺ doped K-Ca-Al fluorophosphates glasses for optical amplification at 1530 nm. Optical Materials Express 5 (2015).

<https://doi.org/10.1364/OME.5.001689>

LUO L., F. SONG, X. YU, W. WANG, C. MING, L. HAN, Y. YU, H. WU, J. TIAN. Journal of Applied Physics, 107, 033110 (2010).

<https://doi.org/10.1063/1.3294611>

MOREA, A. MIGUEL, T.T. FERNANDEZ, B. MATE, F.J. FERRER, C. MAFFIOTTE, J. FERNANDEZ, R. BALDA, J. GONZALO. Er₃₊ doped fluorellurite thin glasses with improved photoluminescence emission at 1530 nm. *Journal of Luminescence*, 170 (2016) 778-784.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.031>

OFELT, G.S.: Intensities of Crystal spectra of Rare-Earth Ions, *Journal of Chemical Physics*, 37, 1962, 511-520.

<https://doi.org/10.1063/1.1701366>

PERETTI R., A.M. JURDYC, B. JACQUIER, W. BLANC, B. DUSSARDIER. *Optical Materials*, 33, 835-838, (2011).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.01.005>

PERSONICK S.D. *Optical fiber transmission systems*, 1981.

<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2133-8>

PRADEESH K., C.J. OTON, V.K. AGOTIYA, M. RAGHAVENDRA, G. VIJAYA. K. Pradeesh et al. /*Optical Materials* 31, 155–160, (2008).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.02.007>

RAMAMOORTHY, A.K. BHATNAGAR, F. ROCCA, G. DALBA, M. MATTARELLI, M. MONTAGNA. Er₃₊ local structure and its optical properties in ZnO – PbOtellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 383 (2014) 153-156.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.066>

RIBEIRO. J.A. J. *Comunicações Ópticas*, 4 ed, 2009.

SANTOS C.C., I. GUEDES, C-K LOONG, L A BOATNER, A L MOURA, M T ARAUJO, C JACINTO, M V D VERMELHO. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 025102 (2010).

<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/2/025102>

SENESCHAL K., F. Smektala, B. Bureau, M. Le Floch, S. Jiang, J. Lucas, N. Peyghambarian. *Materials Research Bulletin* 40, 1433-1442 (2005).

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.05.004>

SERGE U. *Fibre optics: theory and applications*, 1990.

YEN, W.M.P.; SELZER, P.M. *Laser spectroscopy of solids*. Berlin: Springer-Verlag, 1981.

<https://doi.org/10.1007/978-3-662-12213-6>

Capítulo 2

2 Conceitos Fundamentais

Neste capítulo serão apresentados: a definição de vidros e a importância da estabilidade térmica, as características dos vidros fosfatos, o funcionamento do Amplificador Óptico a Fibra Dopada (AFD) e um breve histórico de fibras ópticas e dos Lantanídeos ou Terras Raras (TR).

2.1 Definição de vidro

Segundo Zarzycki [1991], o vidro é definido como um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea [ZARZYCKI, 1991]. Os vidros convencionais são obtidos tradicionalmente através do método de fusão/resfriamento, que consiste na fusão de uma mistura da composição química com estequiometria adequada geralmente em altas temperaturas, seguida de rápido resfriamento. Esta composição química fundida preserva a estrutura, energia e volume de um líquido. Entretanto, durante o resfriamento, o arranjo estrutural do material submetido ao processo de fusão pode seguir dois diferentes caminhos de acordo com a taxa de resfriamento utilizada e viscosidade do material, uma vez que as unidades formadoras podem se organizar de um modo ordenado ou desordenado, como mostra a figura 2.1 [ZARZYCKI, 1991].

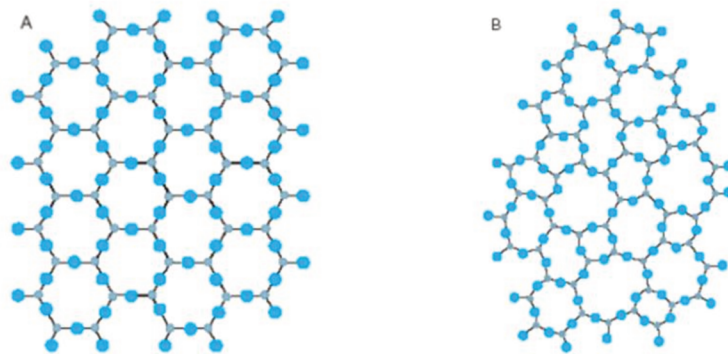


Figura 2.1 Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_5 ; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade [ZARZYCKI, 1991].

2.2 Temperatura e Intervalo de Transição Vítreo (T_G)

Na Figura 2.2, tem-se a variação do volume específico (V) de uma substância vitrificável com a temperatura (T).

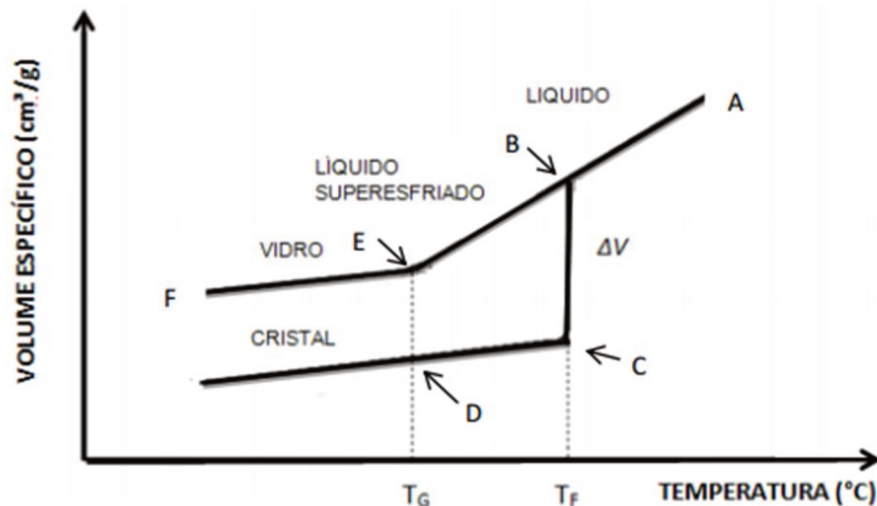


Figura 2.2 Definição de temperatura de transição vítrea T_G . Variação do volume específico V com a temperatura [ZARZYCKI, 1991].

Iniciando-se com um líquido superaquecido, de modo que sua temperatura é diminuída, este sofre uma contração e no ponto de fusão T_F (ponto B) dois fenômenos podem ocorrer:

- O líquido se cristaliza e a descontinuidade ΔV surge; ou
- O líquido passa para um estado super-resfriado, se a cristalização for evitada.

No primeiro caso (a), após completa cristalização (ponto c), à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva CD menor do que no estado líquido (AB). Isto ocorre devido à redução na agitação das suas moléculas e conseqüentemente, na diminuição do volume ou aumento de densidade.

No segundo caso (b) o líquido é resfriado abaixo do ponto de fusão T_F (ponto B), formando-se um líquido super-resfriado (com a mesma inclinação da reta AB). Dessa forma, a diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido super-resfriado. Abaixo de uma determinada temperatura T_G (ponto E) se

solidifica rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para aproximar ou igualar ao do sólido cristalino. Essa mudança na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido super-resfriado ao vidro, sendo caracterizada por uma temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea, T_G [ZARZYCKI, 1991].

A uma pressão constante a posição do ponto de transição T_G não é mais fixa como T_F , mas varia com a taxa de resfriamento do líquido. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_G para altas temperaturas. O contrário ocorre quando se resfria lentamente como observado na Figura 2.3 [ZARZYCKI, 1991].

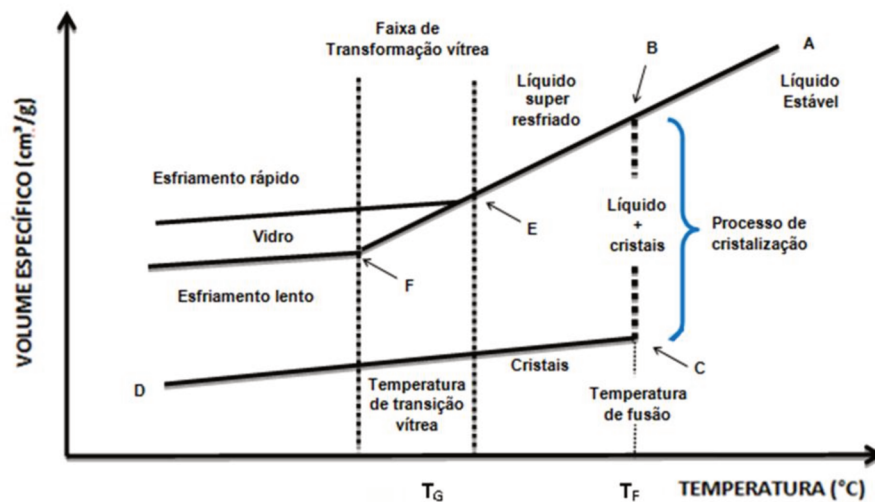


Figura 2.3 Resfriamento de um líquido. Com resfriamento rápido, lento e super lento [ZARZYCKI, 1991].

Na Figura 2.3, o líquido parte do ponto A, atingindo o ponto B, torna-se super-resfriado, onde inicia-se o arranjo dos átomos. Este comportamento do líquido super-resfriado cessa ao atingir a temperatura de transição vítrea T_G , que passa, então, a ser dependente não apenas do material, mas também de sua taxa de resfriamento. Um resfriamento rápido desloca T_G para maiores valores, enquanto que um resfriamento mais lento para valores menores. Então, quando se fala no valor de T_G , é necessário indicar o método utilizado e as condições em que foi obtido.

Na síntese de um vidro podem surgir tensões que são suficientes para quebrá-lo. Dessa forma, é possível eliminar ou ao menos reduzir esse inconveniente realizando o recozimento da composição química do vidro até a T_G (ponto E da

figura 2.3). Para a fabricação de uma fibra óptica, por exemplo, o material vítreo é reaquecido a uma temperatura entre a T_G e até a temperatura de cristalização (T_C), chamada temperatura de amolecimento (T_A) para realizar o estiramento da fibra. O intervalo entre T_G e T_C , deve ser relativamente longo para evitar a rápida cristalização da fibra óptica [ZARZYCKI, 1991].

2.3 Cristalização

A taxa de resfriamento influencia de forma significativa no processo de formação de um vidro, uma vez que este é devido à competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Formalmente, o termo cristalização se refere à combinação de dois processos: a taxa de crescimento e a de nucleação de cristais, sendo esta última essencial para que ocorra a cristalização. Por sua vez, o impedimento do crescimento pode resultar na existência de núcleos com tamanho muito reduzido, a ponto de não serem detectados, mas o material, ainda poderá ser considerado um vidro. A cristalização inicia-se por flutuações térmicas, que podem ser fontes potenciais para o desenvolvimento de regiões ordenadas, denominadas de embriões. Se estes atingirem um tamanho crítico, tornam-se estáveis e passam a ser chamados de núcleos, podendo desenvolver-se em partículas maiores. Este processo de flutuação é denominado nucleação e a velocidade com que ela ocorre de taxa de nucleação [UHLAMNN, 1977].

2.4 Estabilidade térmica dos vidros

Para a fabricação de uma fibra óptica de vidro, é necessário que o material seja aquecido até uma temperatura denominada “temperatura de amolecimento” (T_A) cujo valor está situado entre as temperaturas de transição vítrea (T_G) e a temperatura de início de cristalização (T_X). Dessa forma, após atingir essa temperatura T_A e, em seguida, realizar o estiramento da fibra óptica, pode ocorrer a nucleação e a cristalização do material (total ou parcialmente). Então, é importante a escolha de um material que resista à cristalização, ou seja, um material que apresente parâmetros térmicos não favoráveis à devitrificação.

O parâmetro de estabilidade vítrea (“glass stability”) ou GS é o mais simples e prático, pois envolve apenas medidas de fácil obtenção como T_G , T_X (temperatura de início de cristalização), T_C (temperatura de cristalização) e T_F (temperatura de fusão), que podem ser medidas através da técnica de DTA (Análise Térmica Diferencial). Existem vários critérios de parâmetros GS envolvendo as temperaturas citadas anteriormente, porém o parâmetro de Angell dado pela equação 2.1, fornece um melhor entendimento desse parâmetro [ZARZYCKI, 1991].

$$GS = T_X - T_G. \quad (2.1)$$

Portanto, para a fabricação da fibra óptica, por exemplo, devem ser evitados materiais cujo parâmetro GS seja pequeno, pois quanto menor a diferença $T_X - T_G$, maior a facilidade de iniciar a cristalização.

2.5 Vidros Fosfatos

A escolha da Matriz Vítrea hospedeira para íons Terras Raras (TR) visando aplicação em fibras e amplificadores ópticos é importante, pois a mesma tem influência sobre as características das transições eletrônicas desses elementos dopantes.

Os vidros fosfatos são bons candidatos para aplicação em fibras ópticas comparados com outros vidros (como vidros teluretos, por exemplo), pois apresentam boas propriedades térmicas e resistência à cristalização. Esses vidros também possuem um elevado número de oxigênio não-ponteáveis (non-bridging oxygen), o que resulta em uma maior aceitação de íons TR [RAPP, 1986; SENESCHAL et. al, 2005; PERETTI et. al, 2011]. Isto caracteriza o vidro fosfato com temperatura de fusão (T_F), temperatura de transição vítrea (T_G) e de amolecimento (T_A) relativamente baixas, podendo ser obtido com baixo custo. A temperatura de aquecimento (T_A) encontra-se entre as temperaturas de transição vítrea (T_G) e a temperatura de início de cristalização (T_X), em que nesse intervalo é realizado o estiramento da fibra óptica. Para vidros fosfatos esse intervalo é relativamente grande [DOREMUS, 1994; AKERMAN, 2000; CHAVES et al., 2007], que os tornam excelentes candidatos para o estiramento da fibra óptica de alta qualidade. Outra consequência relacionada ao elevado número de oxigênio não-

ponteáveis é a possibilidade de uma maior incorporação de íons TR, podendo assim obter, por exemplo, melhores resultados para um amplificador óptico, mais compacto com uma quantidade maior de íons TR [ABE, 1983; SUGIMOTO et. al, 2001; SENESCHAL et. al, 2005; CHEN et. al, 2009].

A unidade básica dos vidros fosfatos Figura 2.4 é o tetraedro PO_4 , uma ligação covalente entre um átomo de fósforo e quatro de oxigênio. Um tetraedro é conectado com outros por compartilhamento de no máximo 3 de seus vértices. Os oxigênios de um grupo PO_4 são definidos como: oxigênios terminais (O_T), que fazem a ligação $\text{P} = \text{O}$; oxigênios ligantes (O_L), que fazem a ponte $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ e os oxigênios não-ponteáveis (O_{NL}) que fazem ligação $\text{O} - \text{M}^+$ com qualquer cátion que não o fósforo.

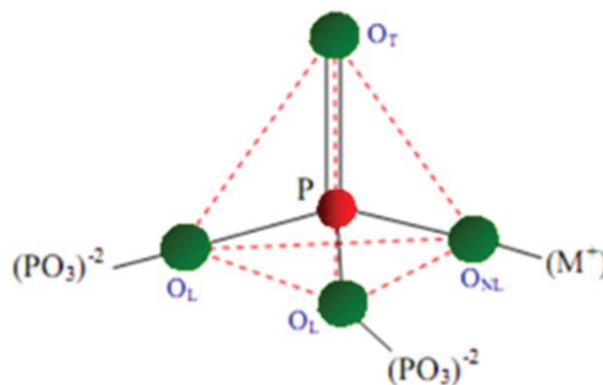


Figura 2.4 Representação de um tetraedro PO_4 , onde os oxigênios são classificados como O_L , O_T e O_{NL} , oxigênios ligantes, terminais e não-ponteantes, respectivamente [ABE, 1983].

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

Os vidros fosfatos puros podem formar vidros facilmente, mas combinados com óxidos metálicos (agentes modificadores) têm suas propriedades estruturais modificadas e, que podem ser controladas para obter vidros com características desejadas [DOREMUS, 1994; NANDI et al., 2006; CHOI et al., 2008]. Para conseguir vidros fosfatos com melhor estabilidade à cristalização e durabilidade

química, é necessário que sejam submetidos ao processo de fusão juntamente com outras substâncias denominadas de elementos modificadores. Por exemplo, o Al_2O_3 e WO_3 são incorporados nos vidros fosfatos para aumentar a durabilidade química e mecânica e resistência à cristalização [ZARZYCKI, 1991; SILVA et al, 2009].

Neste trabalho, vidros fosfatos serão sintetizados pelo método de fusão em atmosfera controlada, refundidos com concentrações constantes de Er_2O_3 , como já mencionado anteriormente e caracterizados térmica e opticamente para verificar qual desses vidros apresentam as melhores propriedades térmicas e ópticas, visando uma possível aplicação em fibras ópticas e amplificadores ópticos.

2.6 Fibras Ópticas

As fibras ópticas tem revolucionado cada vez mais o mundo das telecomunicações como a internet e telefonia, por exemplo. A sociedade atual tem buscado um sistema que ofereça maior velocidade e capacidade de transmissão de dados. Dessa forma, várias pesquisas são realizadas para atingir esse objetivo [RIBEIRO, 2009]. Mas os experimentos com fibras ópticas começaram por volta de 1930. Em 1950, já eram utilizadas na medicina. Na década de 60, a transmissão de dados era considerada quase impossível, devido aos grandes níveis de perdas da intensidade luminosas, denominada de atenuação, dada em decibéis por quilômetros (dB/Km). Porém, a partir de 1966, os pesquisadores Kao e Hockman descobriram que as ocorrências das atenuações eram devidas principalmente à presença de impurezas. Posteriormente, descobriu-se também que o espalhamento da luz contribuía para essas perdas. Dessa forma, em 1979, foi descoberto no Japão uma fibra com atenuação com cerca de 0,2 dB/Km na região de 1550 nm (região espectral de menor atenuação para as fibras ópticas) [JOSEPH, 1998].

Juntamente com os estudos sobre fibras ópticas, na década de 60, foi conseguida a geração de luz coerente, o laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) e a partir dessa descoberta foram desenvolvidos transmissores ópticos, dispositivos chamados de LED (Light Emitting Diode) e posteriormente os LD's (Laser Diode), que possibilitaram a transmissão de dados nas fibras ópticas.

As fibras ópticas funcionam como um guia de onda para a luz em que operam em torno das regiões de comprimento de onda 850nm, 1300nm e 1550 nm, chamados de Primeira, Segunda e Terceira “Janelas Ópticas”, respectivamente. As fibras ópticas são formadas por uma região central chamada de núcleo e uma região ao redor do núcleo chamada de casca. O mecanismo de propagação da luz pela fibra óptica é governado por um fenômeno físico chamado de reflexão interna total. Para que isso ocorra, o índice de refração do núcleo deve ser maior que o da casca. Além disso, o ângulo de incidência Φ deve ser maior que o ângulo limite. [LAWRENCE, 2006; GUIMARÃES et. al., 2006; SANTOS et. al., 2010; SILVA et. al., 2010;]. Entretanto, a transmissão de uma onda luminosa ao longo da fibra óptica é atenuada, ou seja, ocorre uma perda da potência do sinal transmitido.

A atenuação pode ser definida como a diminuição da intensidade de energia de um sinal ao propagar-se através da fibra óptica, afetando o alcance máximo de transmissão do sinal luminoso. Nas fibras ópticas, a atenuação varia de acordo com o comprimento de onda a ser transmitido. As principais causas de atenuação em fibras ópticas são devido à absorção e espalhamento da luz [GIOZZA, 1991; PIERRE, 1987].

As perdas por absorção são causadas por mecanismos intrínsecos e extrínsecos ao material da fibra óptica. A absorção intrínseca depende do material usado na composição da fibra que ocasiona perdas devido à absorção no infravermelho próximo (NIR) e ultravioleta (UV). Ambas são caracterizadas pela absorção de energia pelo material (Matriz Vítrea) provocando transição estimulada de elétrons entre níveis de energia. A absorção extrínseca resulta da contaminação da fibra durante seu processo de fabricação que são íons metálicos (Fe, Cu, etc) que apresentam transições eletrônicas na região de 0,5 a 1,0 μm ou o radical OH^- , cuja vibração fundamental ocorre em torno de 2750 nm. [SERGE, 1990].

As perdas por espalhamento ocorrem principalmente devido ao espalhamento Rayleigh, que é um efeito causado por defeitos na estrutura do material da fibra durante a fabricação, provocando variações na densidade do material e pequenas bolhas. Para evitar isso, tem-se alcançado processos sofisticados para conseguir perdas mínimas em relação à atenuação [RIBEIRO, 2009].

2.7 Amplificador Óptico a Fibra Dopada

Na transmissão de sinais ópticos a longas distâncias, ocorre o fenômeno chamado de atenuação, definido anteriormente. Então, para regenerar o sinal transmitido, é necessário a utilização de amplificadores em intervalos de 60 a 90 Km [RIBEIRO, 2009]. Em um amplificador convencional (amplificador elétrico), o sinal óptico é convertido para elétrico em que é processado eletronicamente e amplificado e em seguida reconvertido novamente em sinal óptico. Esse longo processo resulta no atraso na transmissão do sinal. Além disso, existem outras desvantagens dos amplificadores convencionais como: a sensibilidade à umidade, variação de temperatura ambiente e principalmente limitação referente à capacidade de transmissão da fibra óptica. Diante dessa situação foi desenvolvido um amplificador que dispensa a conversão do sinal óptico-eletrônico-óptico, uma vez que pode ser amplificado diretamente tornando o sistema inteiramente óptico, denominado de amplificador a fibra dopada (amplificador óptico ou fotônico) [GERD, 1998; PERSONICK, 1981; GUIMARÃES et. al., 2006; SUGIMOTO et. al, 2001].

Nos amplificadores ópticos a fibra dopada (AFD), os elementos Terras Raras (TR) são utilizados na composição do núcleo como elemento dopante. Dessa forma, a fibra é denominada o “meio hospedeiro”. Os elementos mais utilizados em dopagem de fibras ópticas para telecomunicações são: o Érbio (Er), o Neodímio (Nd) e o Praseodímio (Pr). Esses elementos são os que tornam o núcleo da fibra óptica como meio ativo para amplificação do sinal óptico, uma vez que cada um desses têm suas propriedades ópticas distintas com diferentes faixas de frequências. O Neodímio, por exemplo, é utilizado na segunda janela óptica (1310 nm), o Érbio, na terceira janela (1550 nm). Esta última encontra-se na faixa de menor atenuação da fibra, sendo uma boa opção para sistemas de transmissão a longas distâncias [AGRAWAL, 2010; BJARKLEV et. al., 1993; SANTOS et. al, 2007]. Por isso, tem-se despertado grande atenção em relação às fibras ópticas dopadas com érbio, o EDFA (Erbium Doped Fiber Amplification).

O EDFA foi desenvolvido em 1987 pelo grupo de David N. Payne da Universidade de Southampton. Esse grupo obteve resultados que estimularam a pesquisa para o desenvolvimento desse tipo de fibra óptica, a qual tem sido uma das maiores contribuições para o avanço dos sistemas de telecomunicações. O EDFA possibilita, entre outras aplicações, a implementação de enlaces submarinos de

longa distância, com altas taxas de transmissão. Este amplificador tem uma banda de emissão em uma faixa de 1530 a 1560 nm do espectro eletromagnético. Outra vantagem do EDFA é que os íons érbio (Er^{+3}) exibem um decaimento radiativo, em que o tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ é suficientemente longo (nível metaestável), o que contribui para a amplificação do sinal [KAZOYSKY, 1996; BOCZAR, 1998; CHOI et al., 2008].

2.8 Funcionamento do EDFA (Erbium Doped Fiber Amplification)

O funcionamento do EDFA (Erbium Doped Fiber Amplification) consiste no fenômeno da emissão estimulada. No EDFA, algumas dezenas de metro da fibra é dopada com o érbio (elemento ativo do amplificador óptico), onde utiliza-se lasers semicondutores (fonte de bombeio) operando na região do visível e infravermelho próximo (NIR) para promover a inversão de população entre os níveis $^4I_{15/2}$ (fundamental) e o $^4I_{13/2}$ (metaestável). A escolha da fonte de bombeio está relacionada com o espectro de absorção óptica (AO) da Matriz Vítrea dopada com o elemento terra rara (TR) em que cada banda representa uma transição eletrônica permitida do íon TR. É importante levar em consideração a absorção do estado excitado (ESA), que é um processo no qual, a depender do comprimento de onda do bombeio, os átomos já no estado metaestável são re-excitados para um nível de maior energia, despovoando o nível metaestável e diminuindo o tempo de vida desse estado [JOHN, 1992; CHARLES, 1992; LIANG et al., 2000; CHIANG, et al., 2010;].

Para que o processo de amplificação do sinal ocorra, os elétrons do nível fundamental $^4I_{15/2}$ devem absorver a energia do bombeamento e atingir níveis eletrônicos de maior energia $^4I_{13/2}$ (nível metaestável, chamado assim porque possui um longo tempo de vida, da ordem de 10 ms) até que seja estabelecido a inversão de população entre esses níveis, ou seja, a população do nível metaestável maior que a do fundamental. A transição do nível $^4I_{13/2}$ para o nível $^4I_{15/2}$ é a que efetivamente produz ganho no amplificador, pois o ganho depende do tempo de permanência do elétron no nível metaestável. Existem dois processos que promovem à emissão na região de 1550 nm: emissão estimulada e emissão espontânea. Na presença do sinal óptico, ambos os processos de emissão ocorrem

simultaneamente no amplificador. A passagem do sinal óptico pelo meio dopado com érbio e já previamente excitado com bombeio estimula a transição dos elétrons do nível $^4I_{13/2}$ para o nível $^4I_{15/2}$, levando à emissão de luz cujos fótons são coerentes, ou seja, mesma frequência, plano de polarização, direção de propagação e fase do sinal óptico. Esta é a chamada emissão estimulada [CHARLES, 1992; BINH, 2010; AGRAWAL, 2010]. Estes fótons gerados irão estimular novos decaimentos por toda a fibra óptica dopada, amplificando o sinal. Entretanto, parte dos elétrons decai espontaneamente, gerando fótons não coerentes com o sinal óptico. Esta é a emissão espontânea que se propaga ao longo da fibra e é também amplificada, gerando ruído na saída do amplificador. Este ruído é chamado de emissão espontânea amplificada (“Amplified Spontaneous Emission”). Mas esse processo pode ser reduzido se o tempo de vida no nível metaestável $^4I_{13/2}$ for relativamente “grande” (da ordem de ms, já que a maioria das transições são da ordem de μ s). Desse modo, um amplificador óptico funcionará com maior eficiência quanto maior o tempo de vida do nível “metaestável” [ROGERS, 2001].

2.9 Terras Raras ou Lantanídeos

Em 1794, Johan Gadolin descobriu um minério de cor preta e elevado peso atômico em que deste extraiu-se a gadolinita, que ficou conhecida como uma nova “terra rara”. Alguns anos depois, em 1803, um outro óxido foi extraído de outro minério por Jons Jacob e Wilhelm Hisinger, conhecido como cerita. Com o tratamento da gadolinita, chegou-se ao isolamento dos elementos: Gadolínio (Gd), Itérbio (Yb), Érbio (Er), Lutécio (Lu), Túlio (Tm), Hólmio (Ho) e Disprósio (Dy). Na análise da cerita resultou em: Cério (Ce), Lantânio (La), Samário (Sm), Európio (Eu), Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd). Apesar do nome Terra Rara (TR), os mesmos não são escassos na natureza. Por exemplo, a prata é encontrada a 0,00002 % na crosta terrestre e os TR com uma quantidade de 0,02 %. O grande problema é a dificuldade da separação dos TR a partir desses minerais que os contém. Os TR são elementos que formam cátions trivalentes TR^{3+} , sendo os mais estáveis e, há alguns que apresentam estados divalentes TR^{2+} e tetravalentes TR^{4+} . Os elétrons opticamente ativos encontram-se no orbital 4f e, esses são blindados pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, pois estes últimos estão em uma camada mais

externa. Tal blindagem é importante, pois implica que o campo cristalino da matriz hospedeira promova pouca influência neste orbital 4f. As transições eletrônicas dos TR ocorrem entre os estados de configuração 4f, sendo que a maioria dessas transições é devido ao mecanismo de dipolo elétrico (DE). A estrutura dos níveis de energia das configurações 4f é devido à quebra da degenerescência por dois efeitos que aparecem no íon livre, que são a interação Coulombiana e o acoplamento spin-órbita. Um terceiro efeito é a interação com o campo cristalino (potencial perturbativo) que ocorre quando o íon TR é incorporado em uma matriz sólida, removendo a degenerescência dos níveis STARK, promovendo o alargamento espectral das linhas de energia dos íons TR [OFELT, 1962; JUDD, 1962].

Na matriz vítrea dopada, os lantanídeos geralmente atuam como cátions trivalentes TR³⁺. Estes apresentam luminescência numa região entre o infravermelho próximo (NIR), passando pelo visível (VIS) até o ultravioleta (UV), quando excitados por fontes apropriadas. Por isso, são interessantes para aplicação em dispositivos ópticos, considerando que fibras ópticas operam nessas regiões do espectro eletromagnético.

2.10 O Elemento Érbio (Er)

O érbio é um elemento Terra Rara (TR) da família dos lantanídeos que apresenta número atômico 68 e distribuição eletrônica [Xe] 4f¹² 6s². Quando um material é dopado com érbio o mesmo atua na forma mais estável como íon Er³⁺, perdendo dois elétrons no orbital 6s² e um elétron no orbital 4f¹². Os elétrons ativos deste orbital são responsáveis pelas transições nas regiões do infravermelho próximo (NIR) ao ultravioleta (UV). Este orbital incompleto é blindado pelos orbitais 5s²5p⁶ e, com isso, os elétrons do orbital 4f¹¹ são somente fracamente perturbados pelo campo cristalino. Este efeito remove um certo grau da degenerescência do orbital 4f¹¹, produzindo modificações no espectro de energia do TR.

O referido elemento TR apresenta uma transição de grande interesse em telecomunicações com uma emissão na região do infravermelho em torno de 1550 nm (região de menor atenuação para as fibras ópticas), relativa à transição ⁴I_{13/2} (nível metaestável) para ⁴I_{15/2} (nível fundamental). O nível “metaestável” encontra-se no orbital incompleto 4f^N e apresenta um tempo de vida relativamente longo da

ordem de 10 ms, enquanto que nos outros níveis são da ordem de microssegundos (μs). A emissão em torno de 1550 nm e o longo tempo de vida do nível “metaestável” que permite uma alta inversão de população torna o érbio muito desejável como elemento ativador para amplificadores ópticos [OFELT, 1962; JUDD, 1962].

Os níveis de energia referentes ao érbio são mostrados na Figura 2.5, sendo que cada estado excitado é representado pelos números à direita (comprimento de onda em nanômetros) e as setas indicam as transições radiativas.

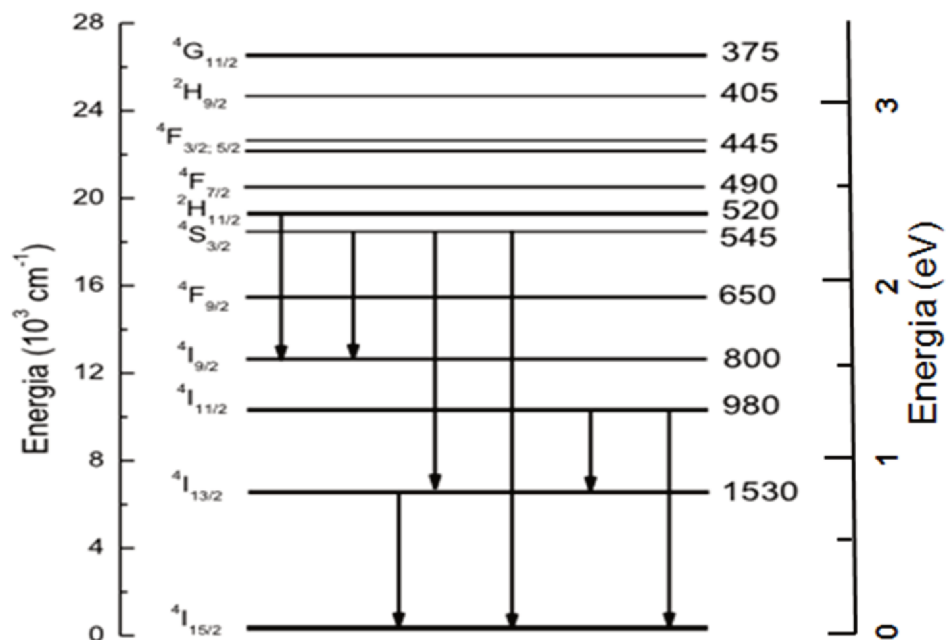


Figura 2.5 Diagrama de níveis de energia para íons do Er^{3+} [CARNALL et. al., 1965].

A concentração de íons Er^{3+} na fibra pode interferir no desempenho do amplificador, sendo que para uma baixa concentração não ocorrerá uma amplificação desejada, já para altas concentrações, a distância entre os íons diminui surgindo a probabilidade de ocorrer o processo de Relaxação Cruzada (RC). Esta é uma das causas de transições não radiativas, que diminuem a tempo de vida do estado excitado, desfavorecendo a emissão estimulada e, conseqüentemente, o bom funcionamento de um amplificador óptico.

2.11 Transições radiativas e não radiativas

Uma radiação eletromagnética externa pode interagir com os elétrons presentes no material e após a absorção dessa energia, realizar uma transição para estados eletrônicos excitados e, em seguida, decair para níveis de energia inferiores, na qual é emitida uma radiação, caracterizado como transição radiativa. Mas essa não é a única possibilidade para um sistema excitado voltar ao estado fundamental. Transições não radiativas, que competem com as radiativas, podem ocorrer. Esses processos não radiativos podem envolver a assistência de fônons do material, sendo que o sistema cria fônons quando uma determinada transição necessita dissipar uma quantidade de energia que está em excesso ou absorve fônons quando a matriz fornece uma quantidade de energia necessária para que ocorra uma transição. Para um material produzir luminescência, é importante buscar materiais cuja probabilidade de processos radiativos seja maior do que os processos não radiativos.

Num processo comum de relaxação, por exemplo, de um nível excitado metaestável $^4I_{13/2}$ para o fundamental $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} inserido em uma Matriz Vítrea, onde ocorrem processos radiativos e não radiativos, o tempo de vida total do estado excitado τ_T é dado por:

$$\frac{1}{\tau_T} = \frac{1}{\tau_R} + W_{RC} + W_{OH} + W_{MP}, \quad (2.2)$$

onde τ_R é o tempo de vida radiativo do estado excitado, dado por 2.85; W_{RC} , W_{OH} e W_{MP} são as taxas de transições não radiativas devido ao processos de Relaxação Cruzada, Migração de energia e Relaxação Multifônons, respectivamente.

2.11.1. Relaxação Cruzada

A Relaxação Cruzada (RC) é um processo de transferência de energia não radiativa e não ressonante entre íons vizinhos, onde um íon doador transfere parte da sua energia para um íon aceitador com assistência de fônons, ou seja, ocorre uma interação com a matriz. Esse processo aumenta com a redução da distância

entre eles. Portanto, quanto maior a concentração de íons maior a probabilidade de ocorrer a RC [MINISCALCO, 1993].

A relaxação cruzada pode ser explicada da seguinte forma: seja um íon “a” no seu estado fundamental 1 que ao absorver um fóton sofre uma transição para um nível 3 “metaestável” (figura 2.6). A partir da interação com um íon vizinho “b” no estado fundamental, transfere parte da sua energia para esse íon, migrando ambos para o estado 2. Assim, os dois íons decaem do nível 2 para o fundamental não-radiativamente e parte da energia de excitação é convertida em calor. Quando ocorre relaxação cruzada, o tempo de vida da emissão de uma transição do estado metaestável torna-se menor.

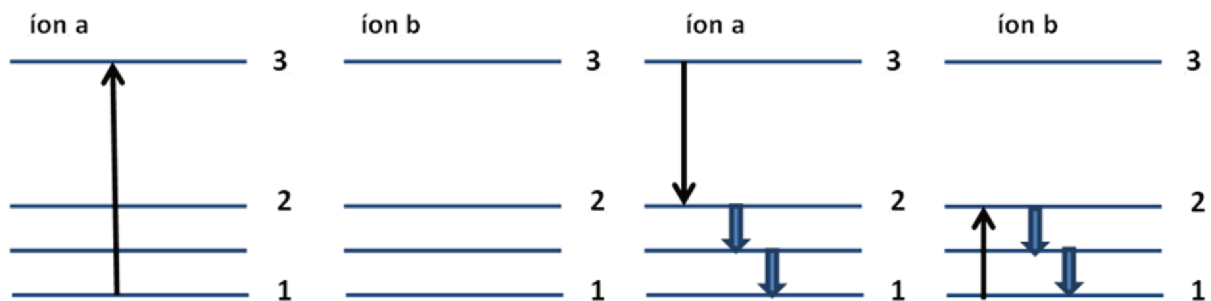


Figura 2.6 Diagrama esquemático dos processos de relaxação cruzada. Nas duas figuras à esquerda, temos um processo de excitação e nas duas últimas, um processo de transferência de energia. [MINISCALCO, 1993].

2.11.2. Migração de energia

A migração de energia (ME) é um processo de transferência de energia não radiativa e ressonante entre íons vizinhos e/ou entre íons e grupos hidroxila (OH), onde um íon doador transfere toda a sua energia para um íon aceitador ou para a hidroxila (OH). Para o radical OH^\cdot são verificadas frequências vibracionais que ocorrem tipicamente em torno de 2750 nm. A energia de transição $^4\text{I}_{13/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ (1534 nm; 6519 cm^{-1}), do íon de Er^{3+} corresponde à do segundo harmônico de vibração da hidroxila. Segundo a literatura, esse radical é considerado uma das principais fontes de “quenching” nos vidros dopados com íons Terras Raras [WRIGHT, 1976; RISEBERG, 1976; PETER et al, 1998; AMARNATH et al, 2011; YONG et al, 2012].

O processo de migração de energia de um íon Er^{3+} no estado ${}^4I_{13/2}$ (excitado) para um íon no estado fundamental ${}^4I_{15/2}$, seguido por “quenching” em um OH^- , é apresentado na Figura 2.7.

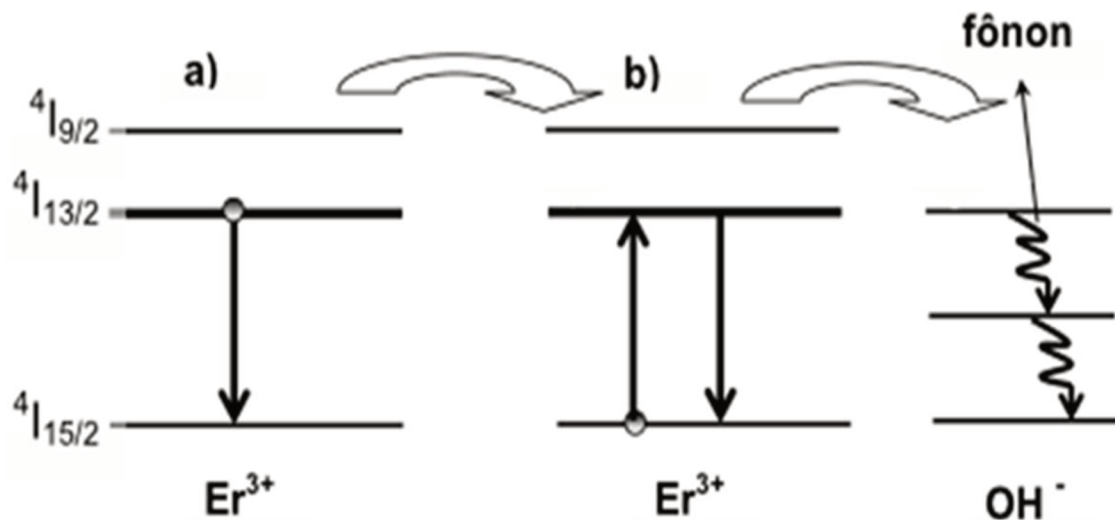


Figura 2.7 Migração de energia de um íon Er^{3+} no estado ${}^4I_{13/2}$ (excitado) para um íon no estado fundamental ${}^4I_{15/2}$, seguido por “quenching” em um OH^- [YEN, 1981].

De acordo com a Figura 2.7, observa-se que o íon doador Er^{3+} em a) sofre uma transição não radiativa e ressonante para o nível fundamental e transfere toda a sua energia para o íon aceitador Er^{3+} ; em b) onde é excitado para o nível ${}^4I_{13/2}$ e, a seguir sofre uma transição não radiativa transferindo toda a energia que é absorvida por um radical OH^- e como resultado, apenas 2 fônons são necessários para ocorrer a transição não-radiativa, tornando esse processo mais favorável de ocorrer do que a relaxação multifônons e a transferência de energia entre íons vizinhos.

2.11.3. Relaxação Multifônons

A interação dos elétrons dos íons Er^{3+} com modos de vibração da Matriz Vítreia permite que os níveis eletrônicos excitados relaxem através de vibrações da rede do vidro, onde os modos quantizados são chamados fônons [COLTHUP, 1990]. Quando um íon sofre uma transição de um nível para o outro e a diferença de energia é maior que a energia máxima de fônons, são necessários mais de um fônons,

portanto esta transição é conhecida como multifônica. As propriedades de emissão como: eficiência quântica e taxa de decaimento não radiativo são influenciadas pela máxima energia de fônons de um material hospedeiro. A energia de fônons para o vidro fosfato, por exemplo, é 1300 cm^{-1} (7692 nm) [SIDNEY, 1993; DEREK, 2002; JLASSI et al, 2010; LOSQ et al, 2012]. Portanto, para os vidros fosfatos, a transição do estado ${}^4I_{13/2}$ para o ${}^4I_{15/2}$, com energia 6519 cm^{-1} (1534 nm) seriam necessários 5 fônons como mostra a figura 2.8.

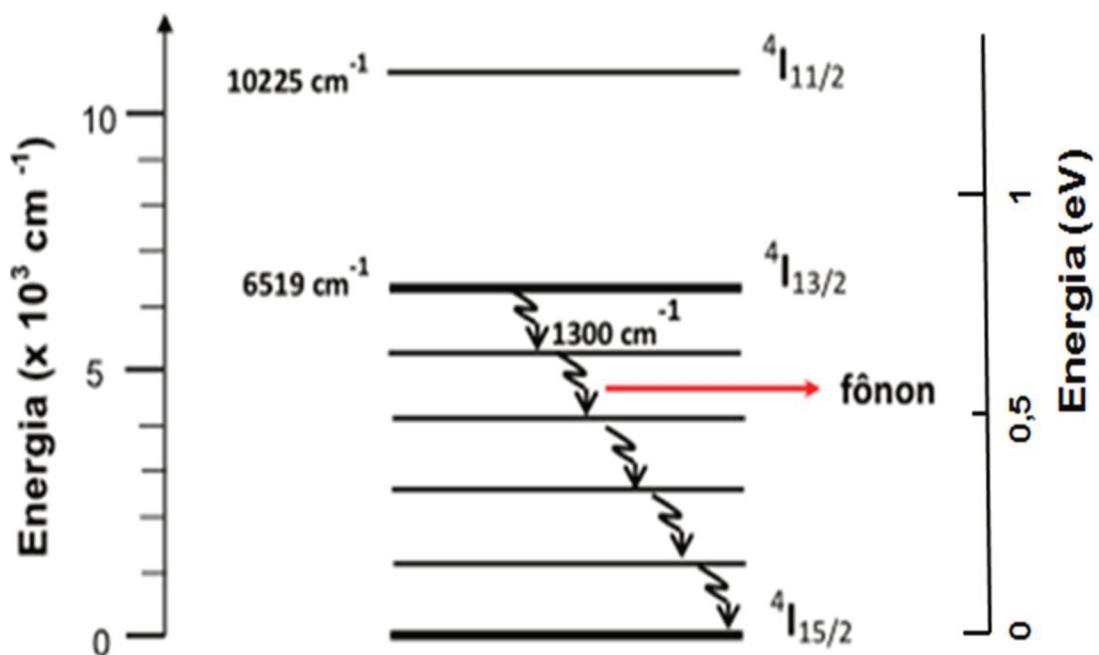


Figura 2.8 Diagrama do processo de relaxação multifonons que reduz a população do nível “metaestável” ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} [COLTHUP, 1990].

2.12 Referências

ABE, Y. Topics in Phosphorus Chemistry, New York, Wiley, 1983. V. 11

AKERMAN, M. A elaboração do vidro. Apostila: Saint-Gobain Vidros Brasil, Centro Técnico de Elaboração do Vidro, 2000.

AMARNATH, S. SURENDRA, K. PRADEESH, C.J. OTTON, G, VIJAYA. Journal of Alloys and Compounds. 509, 4047-4052, (2011).

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.016>

BJARKLIV, A. Optical Amplifiers Design and System Applications Artech House, Boston-London, 1993.

BOCZAR, O. Estudo de Amplificadores Ópticos a Fibra Dopada com Érbio para Aplicação em Sistemas WDM. 1998. 117 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia elétrica e de computação, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

CARNALL, W. T.: Argonne National Lab. Report. ANL, 78 –XX – 95, 1978.

CARNALL, W. T.; Fields, P. R.; Wybourne, B.G. “Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution.I.” J. Chem. Phys. 42, 1965, 3797.

<https://doi.org/10.1063/1.1695840>

CHAVES D.R., DELBEN J.R.J., COELHO M.B., Vidros de fluoreto dopados com óxido de praseodímio, Congresso Brasileiro e Ciências dos Materiais, 2006.

CHEN, D., YU, Y., HUANG, P., WENG, F., LIN, H., WANG, Y., Appl. Phys. Lett, (2009) 041909.

<https://doi.org/10.1063/1.3076111>

CHIANG Y.J., HSIAO C.S., WANG L. Optimization of erbium-doped fiber MOPA laser. Optics Communications 283 (2010) 1055–1058.

<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2009.11.001>

CHOI J., SHI F., MARGARYAN A., MARGARYAN A., VEER W. Novel alkaline-free Er³⁺ doped fluorephosphate glasses for broadand optical fiber lasers and amplifiers. Journal of Alloys and Compounds 450 (2008) 540–545.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.094>

GIOZZA W.F. Fibras ópticas: tecnologia e projeto de sistemas, 1991.

GUIMARÃES, G. Amplificador e Conversos de Comprimento de Onda Híbrido TDFa/FOPA para Comunicações Ópticas. 2006. 115 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física de Pernambuco, Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

JOSEPH C. Fiber optic communications, 4 ed, 1998.

JLASSI I., ELHOUCHEH H. FERID M. BARTHOUC. Judd-Ofelt analysis and improvement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding P₂O₅, Journal of Luminescence 130 (2010) 2394–2401.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.026>

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physical Review, v. 127, p. 750, 1962.

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>

LIANG T., CHEN Y., SU J., TZENG W., HU C., LIN Y. M, LAI Y. Optimum configuration and design of 1480 nm pumped L-band gain-flattened EDFA using conventional erbium-doped fiber. Optics Communications 183 2000 51–63.

[https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00873-7](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00873-7)

LIU, Z.; Qi, C.; Dai, S.; Jiang, Y.; Hu, L.. "Spectra And Laser Properties Of Er³⁺, Yb³⁺: Phosphate Glasses". *Optical Materials* 21 (2003) 789-794.

[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00100-3)

LOSQ C., NEUVILLE D.R. Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, *Chemical Geology* xxx (2012) xxx-xxx

NANDI P., JOSE G. Erbium doped phospho-tellurite glasses for 1500 nm optical amplifiers. *Optics Communications* 265 (2006) 588–593.

<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2006.03.045>

OFELT, G.S.: Intensities of Crystal spectra of Rare-Earth Ions, *Journal of Chemical Physics*, 37, 1962, 511-520.

<https://doi.org/10.1063/1.1701366>

PERETTI R., JURDYS A.M., JACQUIER B., BLANC W., DUSSARDIER B., Spectroscopic signature of phosphate crystallization in erbium-doped optical fibre preforms. *Optical Materials* 33 (2011) 835–838.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.01.005>

PERSONICK S.D. *Optical fiber transmission systems*, 1981.

<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2133-8>

PETERS P.M., HOUDE-WALTER S.N. Local structure of Er³⁺ in multicomponent glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 239 (1998) 162-169.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00733-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00733-9)

DOREMUS R.H., *Glass Science*, John Wiley & Sons, New York, 1994.

RAPP C.F., *Handbook of Laser Science and Technology*, vol. 4, CRC Press, 1986.

RIBEIRO, J. A. J. *Comunicações Ópticas*. São Paulo: Ed. Érica Ltda., 2003, p. 367-387.

SANTOS E.A., COURROL L.C., KASSAB L.R.P., GOMES L., WETTER N.U., VIEIRA N.D., RIBEIRO S.J.L., MESSADDEQ Y. Evaluation of laser level populations of erbium-doped glasses. *Journal of Luminescence* 124 (2007) 200–206.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.03.003>

SANTOS C.C., I. GUEDES, C-K LOONG, L A BOATNER, A L MOURA, M T ARAUJO, C JACINTO, M V D VERMELHO. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 025102 (2010).

<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/2/025102>

SENESCHAL K., F. Smektala, B. Bureau, M. Le Floch, S. Jiang, J. Lucas, N. Peyghambarian. *Materials Research Bulletin* 40, 1433-1442 (2005).

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.05.004>

SILVA D. F. Estudo dos efeitos fotoinduzidos por Raio – X em filmes vítreos do sistema $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ dopados com CuO, 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia dos materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos.

SILVA, L. Vidros Oxifluoretos Dopados com Íons Terras Raras para Aplicação em Fotônica. 2010. f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SUGIMOTO N. Optical amplifier materials. 5 (2001) 471–473 Current Opinion in Solid State and Materials Science.

[https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00041-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00041-9)

UHLMANN, D. R. A kinetic treatment of glass formation. J. Non-Cryst. Solids 7 (1972) 337-348.

[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90269-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90269-4)

UHLMANN, D. R. Glass formation. J. Non-Cryst. Solids 25 (1977) 42-85.

[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(77\)90090-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(77)90090-4)

XU, S.; Yang, Z.; Dai, S.; Yang, J.; Hu, L.; Jiang, Z.. “Spectral Properties And Stability Of Er^{3+} - Doped Oxyfluoride Silicate Glasses For Broadband Optical Amplifier”. Journal of Alloys and Compounds 361 (2003) 313-319.

[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00447-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00447-X)

YAN Y., FABER A.J., WAAL H. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 181 (1995) 283-290.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(94\)00528-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(94)00528-1)

YANG G. F., ZHANG Q.Y., ZHAO S.Y., DENG Z.D., YANG Z. M., JIANG Z.H. Dehydration of Er^{3+} doped phosphate glasses using reactive agent bubble flow method. Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 827–831.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.020>

YONG H.X., DAQIN C., LIN L., WANG Y., FENG Z. Concentration quenching in transparent glass ceramics containing Er^{3+} : NaYF_4 nanocrystals. July 2012 Vol.55 No.7: 1148–1151.

<https://doi.org/10.1007/s11433-012-4783-9>

ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. J. Am. Chem. Soc. v. 54, p. 3841-3851, 1932.

<https://doi.org/10.1021/ja01349a006>

ZARZYCKI, I. J. Glasses and Vitreous State. Cambridge University Press, 1991.

SERGE U. Fibre optics: theory and applications, 1990.

Capítulo 3

3 Fundamentação Teórica

O estudo da teoria da perturbação independente do tempo é importante para a compreensão do efeito do campo cristalino (potencial perturbativo gerado pelos íons vizinhos dos Terras Raras) gerado pela Matriz Vítreia hospedeira.

3.1 Teoria de perturbação independente do tempo

Resolvendo a equação de Schrödinger (independente do tempo), por exemplo, para um potencial de poço quadrado infinito, temos:

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 , \quad (3.1)$$

onde E_n^0 são os autovalores correspondentes e o conjunto de autofunções ortonormais, são:

$$\langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \rangle = \delta_{nm} . \quad (3.2)$$

Com uma pequena perturbação no potencial, podemos encontrar as novas autofunções e os novos autovalores da equação [GRIFFITHS, 2005]:

$$H \psi_n = E_n \psi_n . \quad (3.3)$$

Com o intuito de obter soluções aproximadas para o potencial perturbado, utilizamos a teoria de perturbação. O novo Hamiltoniano é dado por:

$$H = H^0 + \lambda H' , \quad (3.4)$$

em que H' é a perturbação. Escrevendo ψ_n e E_n como série de potências em λ :

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots , \quad (3.5)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots , \quad (3.6)$$

onde E_n^1 é a correção de primeira ordem para o n-ésimo autovalor e ψ_n^1 é a correção de primeira ordem para a n-ésima autofunção. Adicionando as equações 3.5 e 3.6 na equação 3.3, temos:

$$\begin{aligned} & H^0 \psi_n^0 + \lambda(H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0) + \lambda^2(H^0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1) + \dots \\ &= E_n^0 \psi_n^0 + \lambda(E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0) + \lambda^2(E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0) + \dots \end{aligned}$$

Para a menor ordem, temos:

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0, \quad (3.7)$$

e para a primeira ordem:

$$H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0, \quad (3.8)$$

e assim por diante.

Para obter a correção de primeira ordem para o n-ésimo autovalor, fazemos o produto interno da equação 3.8 com ψ_n^0 ,

$$\langle \psi_n^0 | H^0 | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle, \quad (3.9)$$

mas,

$$\langle \psi_n^0 | H^0 | \psi_n^1 \rangle = \langle H^0 \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle = \langle E_n^0 \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle,$$

então, obtemos a correção de primeira ordem para o n-ésimo autovalor [[GRIFFITHS, 2005](#)]:

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle. \quad (3.10)$$

Para obter a correção de primeira ordem para a n-ésima autofunção, a equação 3.8 deve ser reescrita da seguinte maneira:

$$(H^0 - E_n^0) \psi_n^1 = - (H' - E_n^1) \psi_n^0. \quad (3.11)$$

A função ψ_n^1 pode ser expressa como uma combinação linear das funções de onda não perturbadas:

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} C_m^n \psi_m^0 . \quad (3.12)$$

Utilizando as equações 3.12 e 3.11, temos:

$$\sum_{m \neq n} (E_m^0 - E_n^0) C_m^n \psi_m^0 = -(H' - E_n^1) \psi_n^0 . \quad (3.13)$$

Tomando o produto interno com ψ_l^0 ,

$$\sum_{m \neq n} (E_m^0 - E_n^0) C_m^n \langle \psi_l^0 | \psi_m^0 \rangle = -\langle \psi_l^0 | H' | \psi_n^0 \rangle + E_n^1 \langle \psi_l^0 | \psi_n^0 \rangle . \quad (3.14)$$

Se $l = n$, obtemos a equação 3.10, mas se $l \neq n$, temos [GRIFFITHS, 2005]:

$$(E_m^0 - E_n^0) C_m^n = -\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle , \quad (3.15)$$

$$C_m^n = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} , \quad (3.16)$$

então, obtemos a correção de primeira ordem para a n -ésima autofunção:

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 . \quad (3.17)$$

A equação 3.17 é útil para ser aplicada na teoria de Judd-Ofelt [JUDD, 1962; OFELT, 1962], onde o campo cristalino (potencial perturbativo) é responsável pela mistura das funções de onda (equações 3.95 e 3.96) com a função de onda (equação 3.97) para obter as equações 3.98 e 3.99 (funções de onda com paridade indefinida), com a finalidade de explicar as transições eletrônicas que ocorrem para os Terras Raras e calcular a probabilidade de transição (equação 3.129).

3.2 Teoria da Perturbação Dependente do Tempo

O estudo da interação da radiação com a matéria é essencial para a compreensão do comportamento dos átomos ou moléculas na presença de campos eletromagnéticos, bem como um melhor entendimento dos mecanismos de absorção, emissão estimulada, emissão espontânea e transições eletrônicas permitidas para os íons Terras Raras (TR).

Considere a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$H\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt}, \quad (3.18)$$

que pode ser resolvida pelo método da separação de variáveis

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}}, \quad (3.19)$$

em que $\Psi(\vec{r})$ deve satisfazer a equação de Schrödinger independente do tempo, dada por:

$$H\Psi = E\Psi. \quad (3.20)$$

As soluções separáveis têm dependência temporal pelo fator exponencial $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$, o qual se cancela quando a quantidade $|\Psi|^2$ é determinada. Então, todas as probabilidades e valores esperados são constantes no tempo. Para ocorrer transição entre um nível de energia e outro, deve-se introduzir um potencial dependente do tempo. Entretanto, se a parte dependente do tempo do Hamiltoniano for pequena quando comparada à parte independente do tempo ela pode ser tratada como uma perturbação. Então, o Hamiltoniano pode ser dividido em uma parte perturbada e outra não perturbada, dado por [GRIFFITHS, 2005]:

$$H = H_0 + H'(t), \quad (3.21)$$

onde H_0 é independente do tempo e $H'(t)$ é a perturbação dependente do tempo.

Para determinar a probabilidade de transição, considere que existam apenas dois estados do sistema (não perturbado) Ψ_a e Ψ_b , que são autoestados do Hamiltoniano não perturbado, H^0 :

$$H^0\Psi_a = E_a\Psi_a \text{ e } H^0\Psi_b = E_b\Psi_b, \quad (3.22)$$

os quais são ortonormais:

$$\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (3.23)$$

Sendo que qualquer estado pode ser expresso como uma combinação linear desses, temos:

$$\Psi(0) = C_a \Psi_a + C_b \Psi_b. \quad (3.24)$$

Na falta de qualquer perturbação, cada componente evolui com seu fator exponencial [SAKURAI, 1993]:

$$\Psi(t) = C_a \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}}. \quad (3.25)$$

Sendo que $|C_a|^2$ é a probabilidade de que a partícula esteja no estado Ψ_a com energia E_a . A normalização de $\Psi(t)$ requer que:

$$|C_a|^2 + |C_b|^2 = 1. \quad (3.26)$$

Para uma perturbação dependente do tempo $H'(t)$, a função de onda $\Psi(t)$ pode ainda ser expressa como uma combinação linear dos estados Ψ_a e Ψ_b , mas agora, C_a e C_b são funções de t .

$$\Psi(t) = C_a(t) \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b(t) \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}}. \quad (3.27)$$

Agora, C_a e C_b devem ser calculados como funções do tempo. Se a partícula estivesse no estado Ψ_a [$C_a(0) = 1$ e $C_b(0) = 0$] e em algum tempo t_1 tivéssemos $C_a(t_1) = 0$ e $C_b(t_1) = 1$, seria possível saber se o sistema sofreu uma transição de Ψ_a para Ψ_b .

Para calcular $C_a(t)$ e $C_b(t)$, a função de onda $\Psi(t)$ deve satisfazer a equação de Schrödinger dependente do tempo [GRIFFITHS, 2005]:

$$H\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt}, \quad (3.28)$$

em que

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + H'(t). \quad (3.29)$$

Comparando as equações 3.27, 3.28 e 3.29, tem-se:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 + H'(t) \left[C_a(t) \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b(t) \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] &= i\hbar \left[\frac{dC_a(t)}{dt} \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_a(t) \left(\frac{-iE_a t}{\hbar} \right) \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + \right. \\ &+ \left. \frac{dC_b(t)}{dt} \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} + C_b(t) \left(\frac{-iE_b t}{\hbar} \right) \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right]. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Resolvendo entre os colchetes e substituindo a equação 3.22 em 3.30, tem-se:

$$\begin{aligned} E_a \Psi_a C_a(t) e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_a(t) H'(t) \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + E_b \Psi_b C_b(t) e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} + C_b(t) H'(t) \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \\ = \\ = i\hbar \frac{dC_a(t)}{dt} \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + E_a \Psi_a C_a(t) e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + i\hbar \frac{dC_b(t)}{dt} \Psi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} + \\ + E_b \Psi_b C_b(t) e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Cancelando alguns termos, multiplicando a equação 3.31 por $\langle \Psi_a |$ e verificando também a ortogonalidade de Ψ_a e Ψ_b , tem-se:

$$\left[C_a(t) \langle \Psi_a | H'(t) | \Psi_a \rangle e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b(t) \langle \Psi_a | H'(t) | \Psi_b \rangle e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] = i\hbar \frac{dC_a(t)}{dt} \Psi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \quad (3.32)$$

Pode-se reescrevê-la como:

$$\frac{1}{i\hbar} \left[C_a(t) H'_{aa} e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + C_b(t) H'_{ab} e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] e^{\frac{iE_a t}{\hbar}} = \frac{dC_a(t)}{dt}, \quad (3.33)$$

onde $H'_{ij} = \langle \Psi_i | H'(t) | \Psi_j \rangle$ é o elemento de matriz, então:

$$\frac{dC_a(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[C_a(t) H'_{aa} + C_b(t) H'_{ab} e^{-\frac{i(E_b - E_a)t}{\hbar}} \right]. \quad (3.34)$$

Analogamente, para o estado Ψ_b :

$$\frac{dC_b(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[C_b(t) H'_{bb} + C_a(t) H'_{ba} e^{\frac{i(E_b - E_a)t}{\hbar}} \right]. \quad (3.35)$$

As equações 3.34 e 3.35 determinam os coeficientes $C_a(t)$ e $C_b(t)$, e são completamente equivalentes à equação de Schrodinger dependente do tempo para uma situação de dois níveis. Tipicamente, os elementos diagonais das matrizes H'_{aa} e H'_{bb} são nulos.

$$H'_{aa} = H'_{bb} = 0. \quad (3.36)$$

Portanto, as equações 3.34 e 3.35, ficam [GRIFFITHS, 2005]:

$$\frac{dC_a(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [C_b(t)H'_{ab}e^{-i\omega_0 t}], \quad (3.37)$$

e

$$\frac{dC_b(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [C_a(t)H'_{ba}e^{i\omega_0 t}], \quad (3.38)$$

onde $\omega_0 = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ é a frequência de transição.

Suponha que uma partícula se encontre inicialmente no estado mais baixo

Ψ_a :

$$C_a(0) = 1 \text{ e } C_b(0) = 0. \quad (3.39)$$

Considerando um sistema não perturbado, neste caso não ocorre transição.

Assim temos:

$$C_a^0(t) = 1 \text{ e } C_b^0(t) = 0. \quad (3.40)$$

Para uma perturbação de primeira ordem, insere-se os valores de ordem zero nas equações 3.37 e 3.38:

$$\frac{dC_a^1(t)}{dt} = 0 \quad C_a^1(t) = 1 \quad (3.41)$$

e

$$\frac{dC_b^1(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H'_{ba}e^{i\omega_0 t}]; \quad C_b^1(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{ba}e^{i\omega_0 t'} dt'. \quad (3.42)$$

Uma onda eletromagnética consiste de campos elétricos e magnéticos transversais oscilantes (e mutuamente perpendiculares). Um átomo na presença de uma onda eletromagnética responde principalmente à componente elétrica. Se o comprimento de onda é longo comparado ao tamanho do átomo, pode-se desprezar a variação espacial do campo e ao átomo fica exposto a um campo elétrico oscilante:

$$\vec{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \hat{K} \quad , \quad (3.43)$$

onde a luz é monocromática e polarizada na direção Z. O Hamiltoniano perturbado é:

$$H'(t) = -qrE_0 \cos(\omega t), \quad (3.44)$$

onde q é a carga do elétron. Por definição:

$$H'(t) = -pE_0 \cos(\omega t) \quad , \quad (3.45)$$

em que $p = qr$ é o momento de dipolo elétrico.

O termo H'_{ba} da equação 3.42 é dado por $H'_{ba} = \langle \Psi_b | -pE_0 \cos(\omega t) | \Psi_a \rangle = -qE_0 \cos(\omega t) \langle \Psi_b | r | \Psi_a \rangle$ onde $p = q \langle \Psi_b | r | \Psi_a \rangle$

Se um átomo encontra-se no estado de menor energia Ψ_a e é irradiado por uma luz polarizada e monocromática, a probabilidade de ser promovido para um estado superior Ψ_b é dado por:

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \left| C_b^{(1)} \right|^2 \quad . \quad (3.46)$$

Para encontrar uma expressão para a probabilidade, deve-se substituir a equação 3.45 em 3.42:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{iqE_0}{\hbar} \int_0^t \cos(\omega t') \langle \Psi_b | r | \Psi_a \rangle e^{i\omega_0 t'} dt' \quad (3.47)$$

Tem-se:

$$\cos(\omega t) = \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}. \quad (3.48)$$

Então:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{i p E_0}{\hbar} \int_0^t (e^{i(\omega_0 + \omega)t} + e^{i(\omega_0 - \omega)t}) dt. \quad (3.49)$$

Resolvendo a integral:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{i p E_0}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_0 + \omega)t} - 1}{i(\omega_0 + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{i(\omega_0 - \omega)} \right]. \quad (3.50)$$

Para uma situação em que a frequência de perturbação ω se aproxima da frequência de transição ω_0 entre os níveis $|\Psi_a\rangle$ e $|\Psi_b\rangle$, tem-se que:

$$(\omega_0 + \omega) \gg (\omega_0 - \omega). \quad (3.51)$$

Dessa forma, o segundo termo da equação 3.34 é predominante:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{i p E_0}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{i(\omega_0 - \omega)} \right]. \quad (3.52)$$

Mas:

$$e^{i\theta} - 1 = e^{i\theta/2} (e^{i\theta/2} - e^{-i\theta/2}) = e^{i\theta/2} \left[2i \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \right]. \quad (3.53)$$

Substituindo a equação 3.53 na 3.54, tem-se [GRIFFITHS, 2005]:

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{p E_0}{\hbar} e^{i(\omega_0 - \omega)t/2} \left[\operatorname{isen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \right]. \quad (3.54)$$

Voltando à equação 3.46 [GRIFFITHS, 2005]:

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \frac{|p|^2 E_0^2}{\hbar^2} \left[\frac{\operatorname{sen}^2(\omega_0 - \omega)t/2}{(\omega_0 - \omega)^2} \right]. \quad (3.55)$$

A equação 3.55 fornece a probabilidade de uma transição do estado Ψ_a para Ψ_b , que aumenta quando a frequência da onda incidente Ω é próxima da frequência de transição ω_0 , como mostra a figura 3.1.

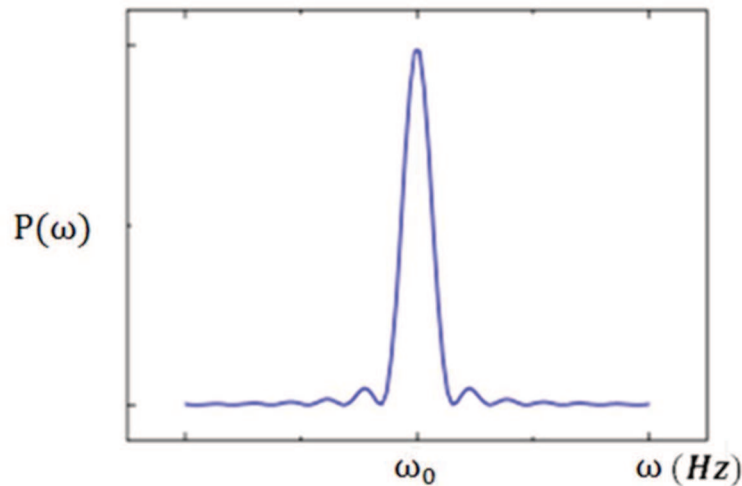


Figura 3.1 Probabilidade de transição em função da frequência [GRIFFITHS, 2005].

3.2.1 Absorção

Considere um átomo em um estado de menor energia $|\Psi_a\rangle$ que é submetido a uma radiação eletromagnética polarizada e monocromática. A probabilidade de ocorrer uma transição para um estado de maior energia $|\Psi_b\rangle$ é dada pela equação 3.55.

Neste caso, o átomo absorve energia $E_b - E_a = \hbar\omega_0$ da radiação eletromagnética, ocorrendo a transição eletromagnética representada pela figura 3.2, a seguir:

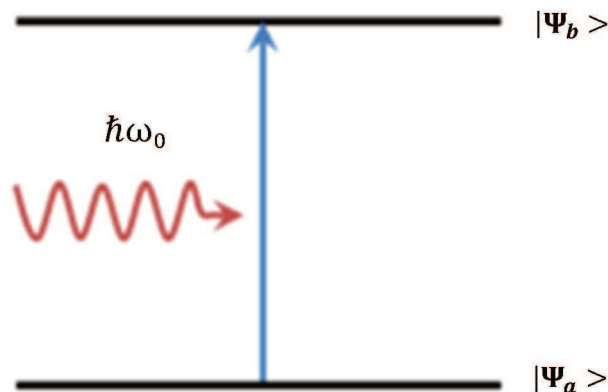


Figura 3.2 Representação esquemática de uma absorção [GRIFFITHS, 2005].

3.2.2 Emissão Estimulada

Considere o átomo em um estado de maior energia $|\Psi_b\rangle$ onde $[C_a(0) = 0$ e $C_b(0) = 1]$. A perturbação causada por um fóton sobre o átomo provoca a emissão de outro fóton com as mesmas características (mesma energia, fase e polarização) daquele que o perturbou. Este processo é semelhante ao de absorção, exceto pelo fato de que a probabilidade de transição é [GRIFFITHS, 2005]:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = |C_a^{(1)}|^2. \quad (3.56)$$

Então,

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{|p|^2 E_0^2}{\hbar^2} \left[\frac{\text{sen}^2(\omega_0 - \omega)t/2}{(\omega_0 - \omega)^2} \right]. \quad (3.57)$$

A Figura 3.3 representa um esquema de uma emissão estimulada. Nesse processo, incide um fóton no sistema já excitado e obtém-se dois fótons em que o incidente causa a transição descendente $|\Psi_b\rangle$ para $|\Psi_a\rangle$ e outro que foi gerado quando o elétron retorna ao estado de menor energia $|\Psi_a\rangle$. Isso aumenta a amplificação, de modo que se todos os átomos estivessem no estado $|\Psi_b\rangle$ e os perturbassem com um único fóton incidente, uma reação em cadeia poderia ocorrer, o primeiro fóton produzindo dois, esses dois produzindo quatro e assim sucessivamente. Assim, teria-se um grande número de fótons saindo com as mesmas características do fóton incidente. Este é o princípio de funcionamento do laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Para a ação do laser é muito importante que a maioria dos átomos esteja no estado superior (inversão de população), porque a absorção compete com a emissão estimulada.

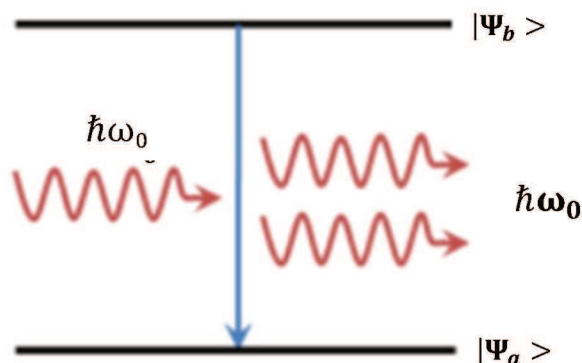


Figura 3.3 Representação esquemática de uma emissão estimulada [GRIFFITHS, 2005].

3.2.3 Emissão Espontânea

No processo de emissão espontânea, o átomo (ou molécula) que encontra-se no estado de maior energia $|\Psi_b\rangle$, faz uma transição para o estado de menor energia $|\Psi_a\rangle$ com a emissão de um fóton, mas sem qualquer campo eletromagnético aplicado para ocorrer a transição como mostra a figura 3.4.

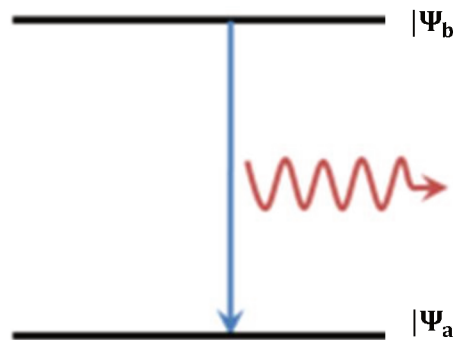


Figura 3.4 Representação esquemática de uma emissão espontânea [GRIFFITHS, 2005].

3.2.4 Perturbação Incoerente

A probabilidade de transição é proporcional à densidade de energia do campo eletromagnético:

$$u = \frac{\epsilon_0}{2} E_0^2 \quad , \quad (3.58)$$

onde u é a densidade de energia; E_0 é a amplitude do campo elétrico. Podemos substituir a equação 3.58 na 3.57:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2u|p|^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left[\frac{\text{sen}^2(\omega_0 - \omega)t/2}{(\omega_0 - \omega)^2} \right] \quad . \quad (3.59)$$

Porém, esse caso é para uma onda monocromática e uma única frequência Ω . Para um sistema exposto às diferentes frequências a densidade de energia é:

$$u = \xi(\omega)d\omega. \quad (3.60)$$

Em que $\xi(\omega)d\omega$ é a densidade de energia no intervalo de freqüência $d\omega$ e a probabilidade de transição é:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2|p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \int_0^\infty \xi(\omega) \left[\frac{\text{sen}^2(\omega_0 - \omega)t/2}{(\omega_0 - \omega)^2} \right] d\omega. \quad (3.61)$$

Como o termo entre colchete é posicionado em ω_0 (figura 3.1), podemos substituir $\xi(\omega)$ por $\xi(\omega_0)$, que ficará fora da integral:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2|p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \xi(\omega_0) \int_0^\infty \left[\frac{\text{sen}^2(\omega_0 - \omega)t/2}{(\omega_0 - \omega)^2} \right] d\omega. \quad (3.62)$$

Para resolver a integral, multiplicamos por $t^2/4$ no denominador e numerador na equação 3.62:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2|p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \xi(\omega_0) \frac{t^2}{4} \int_0^\infty \left[\frac{\text{sen}^2(\omega_0 - \omega)t/2}{[(\omega_0 - \omega)t/2]^2} \right] d\omega. \quad (3.63)$$

A integral resulta em $2\pi/t$, então:

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{\pi|p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \xi(\omega_0)t. \quad (3.64)$$

Temos que a probabilidade é proporcional a t . Sabe-se que a taxa de transição R é dada pela probabilidade de transição em um intervalo de tempo [GRIFFITHS, 2005]:

$$R_{b \rightarrow a} = \frac{dP_{b \rightarrow a}}{dt}. \quad (3.65)$$

Então:

$$R_{b \rightarrow a} = \frac{\pi|p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \xi(\omega_0). \quad (3.66)$$

Posteriormente, as transições entre os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ serão estudadas com base nos coeficientes de Einstein \mathbf{A} e \mathbf{B} , onde:

- (i) \mathbf{A} é a taxa de emissão espontânea;
- (ii) \mathbf{B}_{ba} é a taxa de emissão estimulada;

(iii) B_{ab} é a taxa de absorção;

Considere um sistema de dois níveis (figura 3.5), em que N_a é o número de partículas no estado Ψ_a ; N_b é o número de partículas no estado Ψ_b . O número de partículas deixando o estado Ψ_b é $N_b A$. A taxa de emissão estimulada é proporcional à densidade de energia $B_{ba}\xi(\omega_0)$ e, o número de partículas que saem do estado Ψ_b por esse processo é $N_b B_{ba}\xi(\omega_0)$. A taxa de absorção é também proporcional à densidade de energia $B_{ab}\xi(\omega_0)$, então, o número de partículas que saem do estado Ψ_a por esse processo é $N_a B_{ab}\xi(\omega_0)$.

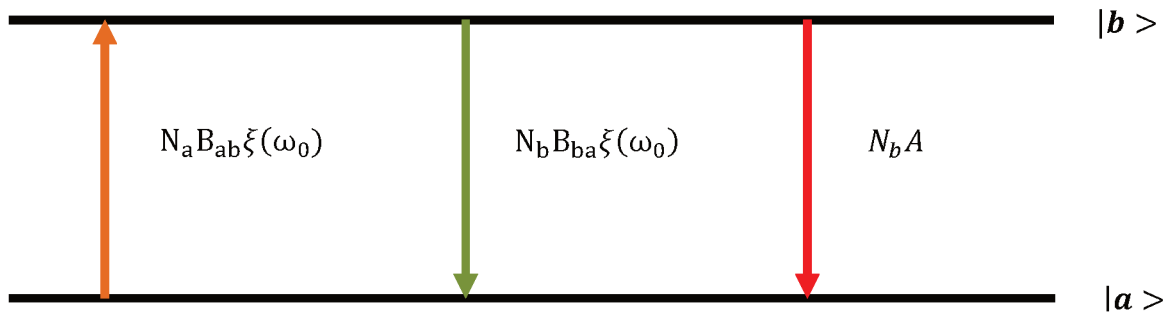


Figura 3.5 Sistema de dois níveis [Modificado de BOCZAR,1998].

A equação da taxa de variação populacional do estado $|b\rangle$ é:

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A - N_b B_{ba}\xi(\omega_0) + N_a B_{ab}\xi(\omega_0). \quad (3.67)$$

Suponha o sistema no equilíbrio térmico com o ambiente, assim, o número de elétrons em cada nível é constante:

$$\frac{dN_b}{dt} = 0. \quad (3.68)$$

Substituindo a equação 3.68 na 3.67, tem-se:

$$\xi(\omega_0) = \frac{A}{\frac{N_a}{N_b} B_{ab} - B_{ba}}. \quad (3.69)$$

Sabendo que no equilíbrio térmico, a uma temperatura T o número de partículas em um estado com energia E é proporcional ao fator de

Boltzman $\exp(-E/K_B T)$. Assim, a razão entre o número de partículas que se encontram nos estados Ψ_a e Ψ_b é [GRIFFITHS, 2005]:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{e^{-E_a/K_B T}}{e^{-E_b/K_B T}} = e^{\hbar\omega_0/K_B T}, \quad (3.70)$$

onde $\omega_0 = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ é a frequência de transição. Substituindo a equação 3.70 em 3.69:

$$\xi(\omega_0) = \frac{A}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{K_B T}\right) B_{ab} - B_{ba}}. \quad (3.71)$$

Porém, a expressão para radiação de corpo negro de Planck afirma que a densidade de energia da radiação térmica é:

$$\xi(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1}. \quad (3.72)$$

Comparando as equações 3.72 e 3.71, tem-se:

$$B_{ab} = B_{ba}, \quad (3.73)$$

e

$$A = \frac{\omega_0^3}{\pi^2 c^3} B_{ba}. \quad (3.74)$$

A equação 3.73 confirma o que já foi demonstrado anteriormente, que a taxa de emissão estimulada é a mesma para a absorção. Podemos substituir a equação 3.66 na 3.74, e obtém-se a taxa de emissão espontânea (probabilidade de transição) [GRIFFITHS, 2005]:

$$A = \frac{\omega_0^3}{\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |p|^2. \quad (3.75)$$

onde A da equação 3.75, depende do valor esperado do momento de dipolo elétrico.

3.2.5 Tempo de vida de um estado excitado

Considerando que um estado excitado esteja ocupado por elétrons e como resultado da emissão espontânea, dada pela equação 3.75, a densidade populacional diminuirá com o passar do tempo. A taxa de variação populacional no tempo é dado por:

$$\frac{dN_b}{dt} = -AN_b. \quad (3.76)$$

Resolvendo, encontramos:

$$N_b(t) = N_b(0)e^{-At} . \quad (3.77)$$

O tempo de vida do estado excitado τ é dado por:

$$\tau = \frac{1}{A} . \quad (3.78)$$

A equação 3.78 representa o tempo que $N_b(t)$ leva para atingir $1/e$, ou seja, aproximadamente 37 % do seu valor inicial. Mas geralmente, um átomo pode ter um grande número de estados de menor energia, assim [GRIFFITHS, 2005]:

$$\tau = \frac{1}{A_1 + A_2 + A_3 + \dots} . \quad (3.79)$$

onde A é a probabilidade de transição.

A partir da teoria de Judd-Ofelt [JUDD, 1962; OFELT, 1962], pode ser calculada a probabilidade de transição (equação 3.129) e aplicando a equação 3.79, obtém-se o tempo de vida radiativo (tempo teórico, dada pela equação 3.134) para os íons Er^{3+} .

3.3 Regras de seleção

As transições eletrônicas não ocorrem de um estado para outro qualquer. Essas obedecem algumas regras de seleção. Pode-se citar a regra de seleção entre dois estados de um átomo $|a\rangle$ e $|b\rangle$ que está relacionada ao dipolo elétrico induzido

pela interação da radiação com a matéria. O elemento de matriz do momento de dipolo elétrico induzido na transição $|a\rangle$ para $|b\rangle$ é dado por:

$$\hat{p}_{ab} = \langle a|\hat{p}|b\rangle \quad , \quad (3.80)$$

onde \hat{p} é o operador de dipolo elétrico. Para um átomo monoatômico, o momento de dipolo elétrico é descrito por:

$$\hat{p} = (-q\vec{r}). \quad (3.81)$$

Se o valor do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico for nulo ($\hat{p}_{ba} = 0$), a transição é proibida. Caso o elemento de matriz diferente de zero ($\hat{p}_{ba} \neq 0$), a transição é permitida e a sua intensidade é proporcional ao módulo quadrático do elemento de matriz do dipolo. Para um dipolo orientado na direção z, tem-se:

$$p_{zab} = \int \Psi_b^*(\vec{r})(-qz)\Psi_a(\vec{r})d\tau \quad , \quad (3.82)$$

onde a coordenada $z = r\cos\theta = rY_1^0(\theta, \varphi)(\sqrt{4\pi/3})$, $\Psi_b^*(\vec{r}) = \langle b|\vec{r}\rangle$ e $\Psi_a(\vec{r}) = \langle \vec{r}|a\rangle$

Então, a equação 3.82 pode ser escrita como:

$$p_{zba} = -q\left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\right) \int_0^\infty R_{n_b, l_b}^* r R_{n_a, l_a} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_b}^{m_b} Y_1^0 Y_{l_a}^{m_a} \sin\theta d\theta d\varphi \quad (3.83)$$

As integrais relacionadas aos harmônicos esféricos serão nulas a menos que:

$$\begin{cases} l_b = l_a \pm 1 \\ m_b = m_a \end{cases} \quad (3.84)$$

Então,

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0 \end{cases} \quad (3.85)$$

A tabela 3.1 abaixo mostra possíveis transições para um átomo de hidrogênio.

Tabela 3.1 Transições permitidas para um átomo de hidrogênio [SERQUEIRA, 2010].

Orbital	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
<i>s</i>	---	Permitida	---	---
<i>p</i>	Permitida	---	Permitida	---
<i>d</i>	---	Permitida	---	Permitida
<i>f</i>	---	---	Permitida	---

De acordo com a tabela 3.1, as transições entre os estados de mesma paridade não são permitidas, pois a integral da equação 3.83 seria nula e o valor esperado do momento de dipolo elétrico seria nulo também. Assim, a probabilidade de transição, conforme a equação 3.75 seria igual a zero. Porém, as transições para os Terras Raras (TR) ocorrem entre os estados 4f de mesma paridade. A teoria de Judd-Ofelt [JUDD, 1962; OFELT, 1962] foi elaborada para explicar essas transições (item 3.4). Esses pesquisadores tiveram que calcular uma nova expressão para a probabilidade de transição (equação 3.129).

3.4 Modelo Proposto por Judd e Ofelt

3.4.1 Regras de transição em terras rara

De acordo com as regras de seleção de Laporte, as transições entre estados com funções de onda que apresentam a mesma paridade, são proibidas. Dessa forma, as transições entre os estados de configuração 4f dos TR, também seriam proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico (DE). Porém, verificou-se experimentalmente que essas transições entre estados 4f eram possíveis. Assim em 1962, dois pesquisadores B. R. Judd e G. S. Ofelt elaboraram separadamente uma teoria para explicar essas transições observadas experimentalmente.

Esses pesquisadores consideraram contribuições dos termos ímpares da expansão do potencial cristalino, gerado pelo campo cristalino do material hospedeiro. Estes termos, misturam os estados de configuração 4f com estados de

configuração oposta do tipo $4f^{N-1}5d$ e $4f^{N-1}5g$. Desse modo, os estados ficariam com paridade indefinida [OFELT, 1962; JUDD, 1962].

A quebra da degenerescência da configuração $4f$ é devido a três efeitos. Os dois primeiros efeitos que aparecem no íon livre são: a interação Coulombiana e o acoplamento spin-órbita. Uma terceira interação aparece quando o TR é incorporado em uma matriz vítrea, que é a interação com o campo cristalino. Tem-se na Figura 3.6, a representação dos três efeitos na quebra da degenerescência $4f^N$ de um íon TR^{3+} .

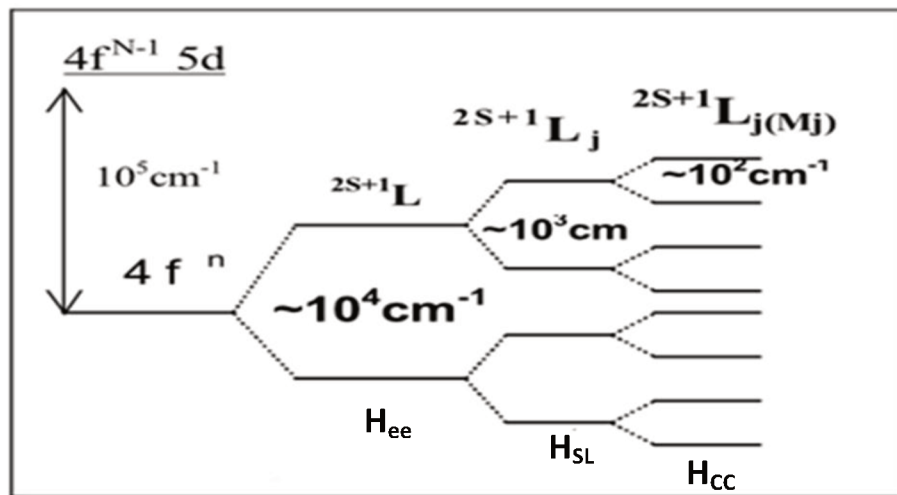


Figura 3.6 Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon lantanídeo devido a repulsão intereletrônica, spin-órbita e do campo cristalino.

A interação elétron-elétron resulta em termos ^{2S+1}L separados por energias da ordem de 10^4 cm^{-1} ; a interação spin-órbita desdobra os termos ^{2S+1}L em níveis $^{2S+1}L_J$, separados por energias da ordem de 10^3 cm^{-1} e o campo cristalino quebra a degenerescência dos estados J em $2J+1$ (se J for inteiro) ou $J+1/2$ (se J semi-inteiro) níveis Stark [OFELT, 1962; JUDD, 1962].

O Hamiltoniano dos íons TR na matriz é dado por:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SL} + H_{CC}, \quad (3.86)$$

Onde H_0 é a interação de cada elétron com o núcleo; H_{ee} é a interação entre os pares de elétrons dos próprios íons TR chamada de interação Coulombiana; H_{SL} é a

interação spin-órbita, devido ao acoplamento entre o momento angular de spin e o momento angular orbital e, H_{CC} é a interação do campo cristalino, que é a interação dos íons circundantes em uma posição \vec{R}_j com os elétrons dos íons TR.

3.4.2 Potencial do campo cristalino

Considere um íon TR inserido em uma matriz, de modo que o potencial cristalino possa ser escrito em uma série de harmônicos esféricos [OFELT, 1962; JUDD, 1962].

$$V_{CC} = \sum_{t,p} A_{tp} \sum_i r_i^t (C_p^t)_i, \quad (3.87)$$

O potencial cristalino ainda pode ser escrito na forma:

$$V_{CC} = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^t, \quad (3.88)$$

onde D_p^t é o operador deslocamento atômico, dado por:

$$D_p^t = \sum_i r_i^t (C_p^t)_i, \quad (3.89)$$

onde A_{tp} são os parâmetros do campo ligante, que fornecem informações sobre as ligações dos íons TR com o campo cristalino; r_i^t é a coordenada radial do i -ésimo elétron e C_p^t são componentes de tensores escritos na forma de harmônicos esféricos.

O potencial cristalino em 3.87 pode ser separado em dois componentes, um de paridade par, responsável pela quebra da degenerescência dos estados Stark, o outro de paridade ímpar, responsável pela mistura dos estados de configuração 4f com estados de paridade oposta. Então, tem-se:

$$V_{CC} = V_{par} + V_{impar} \quad (3.90)$$

e ainda

$$V_{CC} = \sum_{t,p,i}^{t=par} A_{tp} r_i^t (C_p^t)_i + \sum_{t,p,i}^{t=impar} A_{tp} r_i^t (C_p^t)_i \quad (3.91)$$

Os operadores associados à essa transição são devido aos mecanismos de dipolo elétrico (DE) e dipolo magnético (DM). Porém a grande maioria das transições observadas no espectro de um íon TR^{3+} , ou seja, no interior da configuração $4f$, é de caráter DE.

O novo operador momento de dipolo elétrico pode ser expresso em termos de harmônicos esféricos, como sendo [OFELT, 1962; JUDD, 1962]:

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i (C_q^1)_i, \quad (3.92)$$

onde e é a carga do elétron; C_q^1 é o operador tensor representado em termos de harmônicos esféricos.

A equação 3.92, ainda pode ser na forma:

$$\vec{P} = -e \sum_i D_q^1. \quad (3.93)$$

em que

$$D_q^1 = \sum_i r_i^1 (C_q^1)_i, \quad (3.94)$$

onde D_q^1 é o operador deslocamento atômico; C_q^1 são componentes de tensores escritos na forma de harmônicos esféricos.

Para obter uma nova expressão para a probabilidade de transição, é necessário definir dois estados de configuração $4f^N$:

$$|A\rangle = \sum |4f^N, \Psi, J, M\rangle \quad (3.95)$$

e

$$|B\rangle = \sum |4f^N, \Psi', J', M'\rangle, \quad (3.96)$$

onde $4f^N$ indica a configuração; Ψ e Ψ' são números quânticos adicionais; J o momento angular total; M a projeção J_Z de J .

Um fato interessante é que os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ têm a mesma paridade, assim, o elemento de matriz $\langle A|D_q^1|B\rangle$ (elemento de matriz do operador momento de dipolo elétrico entre os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$) é nulo, pois o operador do momento de dipolo elétrico D_q^1 é ímpar e conecta apenas estados de paridade oposta. Se os estados são de mesma paridade, o integrando da equação 3.82 será zero conforme já demonstrado na regra de seleção.

Considere um estado de paridade oposta, com configuração $4f^{N-1}$, representado por:

$$|K\rangle = \sum_k |4f^{N-1}, \Psi'', J'', M''\rangle, \quad (3.97)$$

onde o índice k do somatório indica soma sobre os números quânticos Ψ'', J'', M'' .

Aplicando a teoria de perturbação aos estados de paridade misturada $|A^*\rangle$ e $|B^*\rangle$, temos:

$$|A^*\rangle = |A\rangle + \sum_k \frac{\langle K|V_{cc}|A\rangle}{E_A - E_K} |K\rangle, \quad (3.98)$$

e

$$|B^*\rangle = |B\rangle + \sum_k \frac{\langle K|V_{cc}|B\rangle}{E_B - E_K} |K\rangle, \quad (3.99)$$

onde E_A , E_B e E_K são os valores de energia dos estados $|A\rangle$, $|B\rangle$ e $|K\rangle$, respectivamente.

Para encontrar uma nova expressão para a probabilidade de transição, devemos encontrar o elemento de matriz do operador dipolo elétrico entre dois estados de paridade misturada $|A^*\rangle$ e $|B^*\rangle$. Então:

$$\langle A^*|D_q^1|B^*\rangle = \left(\langle A| + \sum_k \frac{\langle A|V_{cc}|K\rangle}{E_A - E_K} \langle K| \right) D_q^1 \left(|B\rangle + \sum_k \frac{\langle K|V_{cc}|B\rangle}{E_B - E_K} |K\rangle \right) \quad (3.100)$$

$$\begin{aligned}
\langle A^*|D_q^1|B^* \rangle = & \langle A|D_q^1|B \rangle + \sum_k \frac{\langle A|V_{cc}|K \rangle \langle K|V_{cc}|B \rangle}{E_A - E_K} \langle K|D_q^1|K \rangle + \\
& + \sum_k \frac{\langle A|V_{cc}|K \rangle \langle K|D_q^1|B \rangle}{E_A - E_K} + \sum_k \frac{\langle A|D_q^1|K \rangle \langle K|V_{cc}|B \rangle}{E_B - E_K} \quad (3.101)
\end{aligned}$$

Os dois primeiros termos do lado direito da equação desaparecem, pois os estados em $\langle A|D_q^1|B \rangle$ e $\langle K|D_q^1|K \rangle$ têm a mesma paridade. Então:

$$\langle A^*|D_q^1|B^* \rangle = \sum_k \frac{\langle A|V_{cc}|K \rangle \langle K|D_q^1|B \rangle}{E_A - E_K} + \sum_k \frac{\langle A|D_q^1|K \rangle \langle K|V_{cc}|B \rangle}{E_B - E_K} \quad (3.102)$$

Para simplificar os cálculos, Judd e Ofelt propuseram algumas aproximações:

- A troca $D_p^t|K \rangle \langle K|D_q^1$ pelo operador tensorial U_{p+q}^{1+t} ;
- Considerando que a diferença de energia entre os diversos níveis $4f^N$ ou entre os diversos níveis de uma configuração excitada $4f^{N-1}$ são bem menores que a diferença de energia de um estado qualquer $4f^{N-1}$ para um estado $4f^N$, ou seja:

$$E_A - E_K = E_B - E_K = \Delta E(n'l') \quad (3.103)$$

Então, a equação 3.102, fica:

$$\begin{aligned}
\langle A^*|D_q^1|B^* \rangle = & \sum_{t,p,k} \frac{A_{tp}}{\Delta E(n'l')} [\langle 4f^N, \Psi, J, M|D_p^t|4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' \rangle \times \\
& \times \langle 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M''|D_q^1|4f^N, \Psi', J', M' \rangle + \langle 4f^N, \Psi, J, M|D_q^1|4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' \rangle \times \\
& \times \langle 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M''|D_p^t|4f^N, \Psi', J', M' \rangle] \quad (3.104)
\end{aligned}$$

Pode-se utilizar uma relação de fechamento dada por Judd na equação 3.105 [BRANDÃO, 2003].

$$\sum_{\Psi'', J'', M''} \langle 4f^N, \Psi, J, M | D_p^t | 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' \rangle \langle 4f^{N-1}, \Psi'', J'', M'' | D_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (3.105)$$

Utilizando as equações 3.89 e 3.94, temos:

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | D_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle 4f^N, \Psi, J, M | r^t C_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (3.106)$$

e

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | D_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle 4f^N, \Psi, J, M | r^1 C_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (3.107)$$

e ainda

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | r^t C_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle nl | r^t | n'l' \rangle \langle 4f^N, \Psi, J, M | C_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (3.108)$$

e

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | r^1 C_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle nl | r^1 | n'l' \rangle \langle 4f^N, \Psi, J, M | C_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (3.109)$$

em que $\langle nl | r^t | n'l' \rangle$ e $\langle nl | r^1 | n'l' \rangle$ estão relacionados com as integrais radiais; C_p^t e C_q^1 são os operadores tensores associados ao potencial cristalino e momento de dipolo elétrico, respectivamente [OFELT, 1962; JUDD, 1962],

onde

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | C_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle l || C^t || l' \rangle \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_p^t | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle, \quad (3.110)$$

e

$$\langle 4f^N, \Psi, J, M | C_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle = \langle l || C^1 || l' \rangle \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_q^1 | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle. \quad (3.111)$$

Tem-se:

$$U_p^t U_q^1 = \sum_{\lambda} (-1)^{t+1+\lambda+p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & Q & q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \quad (3.112)$$

onde as expressões entre $\begin{pmatrix} \end{pmatrix}$ e $\begin{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ são respectivamente os símbolos 3j e 6j; os valores de n e l , referem-se ao subnível $4f$, ou seja, $n = 4$ e $l = 3$; os termos $\langle l || C^t || l' \rangle$ e $\langle l || C^1 || l' \rangle$ são resultantes de operações tensoriais que envolvem os operadores D_p^t e D_q^1 ; o termo $Q = -(p+q)$ e $\lambda = 1+t$; o termo $\langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle$ é o elemento de matriz do operador tensor unitário que conecta os estados $|4f^N, \Psi, J, M \rangle$ e $|4f^N, \Psi', J', M' \rangle$. Os valores destes elementos de matriz foram tabelados por W. T. Carnall e são invariáveis com a mudança de hospedeiro, devido à blindagem dos orbitais $5s$ e $5p$ sobre o orbital $4f$ [CARNALL, 1978; SERQUEIRA, 2010].

A equação 3.113 pode ser usada para simplificar o primeiro produto do lado direito da equação 3.104. Analogamente, a equação 3.113, pode ser utilizada no segundo produto do lado direito da equação 3.104, de acordo com:

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & Q & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & Q & q \end{pmatrix}, \quad (3.113)$$

Tem-se que as duas partes da soma da equação 3.104 cancelam-se quando $1 + \lambda + t$ é ímpar. Para que isso não aconteça, λ deve ser par, já que t é ímpar.

Sabendo que:

$$\langle l || C^k || l' \rangle = (-1)^{\frac{l+l'}{2}} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.114)$$

Então, a expressão 3.104, fica [OFELT, 1962; JUDD, 1962]:

$$\begin{aligned} \langle A^* | D_q^1 | B^* \rangle &= \sum_{\lambda, t, p} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & Q & p \end{pmatrix} x \\ x &= \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \Xi(t, \lambda), \end{aligned} \quad (3.115)$$

Onde

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n'l'} (-1)^{l+l'} (2l+1)(2l'+1) \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} x \frac{\langle n'l|r|n'l' \rangle \langle n'l|r^t|n'l' \rangle}{\Delta E(n'l)}. \quad (3.116)$$

3.4.3 Aplicação nos íons Terras Raras

No caso dos íons terras raras, a transição do nível fundamental para um nível excitado, corresponde à linha de absorção. A medida da força de tal linha é a soma das forças de oscilador de cada componente de linha.

Considerando que:

$$\langle A^* | D_q^1 | B^* \rangle = \langle i | D_q^1 | f \rangle. \quad (3.117)$$

Assim, a força de oscilador teórico é dado por [OFELT, 1962; JUDD, 1962]:

$$f_{cal}^{DE}(i, f) = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} \sum_Q |\langle i | D_Q^1 | f \rangle|^2, \quad (3.118)$$

onde a soma exerce sobre todos os componentes i e f do estado fundamental e excitado; m é a massa do elétron; h é a constante de Planck; ν a frequência; χ é o fator de correção, considera mudanças do campo de radiação externo e $\chi = (n^2 + 1)^2 / 9n$, onde n é o índice de refração; D_q^1 é o operador deslocamento e está relacionado com o momento de dipolo.

Substituindo a equação 3.115 em 3.118, temos:

$$f_{cal}^{DE}(i, f) = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} \sum_{\lambda} \left[\sum_{t,p} |A_{tp}|^2 (2\lambda+1)^2 \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & Q & p \end{pmatrix} \Xi^2(t, \lambda) \right] x |\langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle|^2, \quad (3.119)$$

e ainda

$$f_{cal}^{DE}(i, f) = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \right|^2, \quad (3.120)$$

onde

$$\Omega_{\lambda} = \sum_{t,p} |A_{tp}|^2 (2\lambda + 1)^2 \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & Q & p \end{pmatrix} \Xi^2(t, \lambda). \quad (3.121)$$

A teoria de Judd-Ofelt descreve as transições radiativas por dipolo elétrico (DE) dos íons terras raras (TR), relacionando-se a força de oscilador teórico f_{cal}^{DE} com a força de oscilador experimental f_{exp}^{DE} . Esta última pode ser obtida a partir do espectro de absorção óptica (AO), dado por [OFELT, 1962; JUDD, 1962]:

$$f_{exp}^{DE}(J, J') = \frac{mc}{\pi N e^2} \int \alpha(\nu) d\nu. \quad (3.122)$$

onde m é a massa do elétron ($9,106 \cdot 10^{-28} g$); c a velocidade da luz no vácuo ($2,9979 \cdot 10^{10} cm/s$); e a carga do elétron ($4,8 \cdot 10^{-10} stc, stc^2 = gcm^3/J^2$); N é a concentração de íons/cm³ e a integral da curva do coeficiente de absorção óptica $\alpha(\nu)$ em cm^{-1} em função da freqüência ν (s^{-1}); J, J' o momento angular total dos estados inicial e final.

Para calcular os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt (Ω 's), é preciso obter a linha de força calculada e a experimental.

Podemos reescrever a equação 3.120 como:

$$f_{cal}^{DE}(i, f) = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} S_{cal}^{DE}(J, J'). \quad (3.123)$$

onde a linha de força calculada é:

$$S_{cal}^{DE}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \right|^2 \quad (3.124)$$

A teoria de Judd-Ofelt permite fazer a igualdade entre as forças de oscilador calculada e experimental, então, igualando as equações 3.122 e 3.123, temos:

$$\frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{\chi}{2J+1} S_{cal}^{DE}(J, J') = \frac{mc}{\pi N e^2} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (3.125)$$

Dessa forma, obtém-se a expressão para a linha de força experimental:

$$S_{exp}^{DE}(J, J') = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2} \cdot \frac{1}{\chi} \cdot \frac{2J+1}{\nu \chi} \int \alpha(\nu) d\nu. \quad (3.126)$$

E finalmente, utilizando o método dos mínimos quadrados a partir da seguinte equação:

$$\frac{d}{d\Omega_\lambda} \sum_J [S_{exp}^{DE}(J; J') - S_{cal}^{DE}(J, J')]^2 = 0. \quad (3.127)$$

Assim, calcula-se os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt(Ω 's). Podemos verificar a partir da equação 3.121 que esses parâmetros fornecem informações da matriz através dos termos A_{tp} e $E(t, \lambda)$, onde o primeiro traz informações sobre a ligação dos íons TR com o campo cristalino e o segundo traz informações sobre a distribuição eletrônica dentro do íon [OFELT, 1962; JUDD, 1962].

Pode-se verificar a precisão dos resultados calculados utilizando o desvio padrão, dado por:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_J [f_{exp}^{DE}(J, J') - f_{cal}^{DE}(J, J')]^2}{N_0 - 3}}, \quad (3.128)$$

onde N_0 é o número de bandas do espectro de absorção óptica.

Calcula-se os parâmetros $\Omega_\lambda = (\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6)$, pois somente os valores de 1, 3 e 5 para t são utilizados ($\lambda = t + 1$). Para todos os outros valores do símbolo $3j$ na equação 3.116 se anulam. Esses parâmetros fornecem informações do íon TR e da matriz hospedeira desses íons e são específicos para cada meio. O parâmetro Ω_2 é definido como o mais sensível ao ambiente em que o íon TR se encontra. A adição de outros elementos modificadores na matriz, por exemplo, causam mudanças no

meio que são observadas pela variação deste parâmetro. Os íons TR apresentam transições hipersensíveis, que apresentam uma relação entre o parâmetro Ω_2 e a ligação entre os íons TR e os íons da matriz hospedeira. Em geral, Ω_2 está relacionado com a simetria local em torno do TR enquanto que Ω_6 é inversamente proporcional à rigidez do hospedeiro e Ω_4 é proporcional às interações entre os íons TR [REISEFELD, 1984; JORGENSEN, 1983; XU et. al., 2003; LIU et. al., 2009; CHOI et. al., 2008].

A partir dos parâmetros Ω_4, Ω_6 , pode-se calcular a razão Ω_4/Ω_6 que é denominada de fator de qualidade espectroscópico Q_f . Este fator possibilita avaliar o comportamento de determinada transição. De acordo com REISEFELD [1984], a intensidade de emissão do íon Er^{3+} pode ser caracterizada pelo fator Q_f . Quanto menor o valor desse parâmetro, mais intensa é a luminescência correspondente à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Ao obter os valores dos parâmetros Ω 's, pode-se determinar as propriedades espectroscópicas dos íons TR, que são: probabilidade de emissão espontânea por unidade de tempo ou taxa de transição $A(J, J')$, tempo de vida radiativo τ_{rad} , secção de emissão σ_E , razão de ramificação β e a eficiência quântica η , dada pela razão entre o tempo de vida experimental τ_{exp} e o radiativo τ_{rad} .

3.4.4 Taxa de transição eletrônica

Considere um elétron em um estado excitado J onde esse pode relaxar radiativamente para um estado J' de menor energia. Esse processo é chamado de transição eletrônica, como mostra a Figura 3.7. A quantidade de transição por unidade de tempo é chamada de taxa de transição.

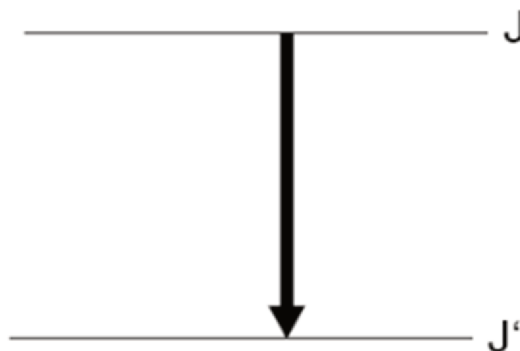


Figura 3.7 Representação de uma transição de estado J para J'.

A taxa de transição do estado $|4f^N\Psi J\rangle$ para $|4f^N\Psi'J'\rangle$ é dada por:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \cdot \frac{v^3}{2J+1} [\chi_{DE} S_{cal}^{DE}(J, J') + \chi_{DM} S_{cal}^{DM}(J, J')], \quad (3.129)$$

onde

$$\chi_{DE} = \frac{(n^2+2)^2}{9n} \quad (3.130)$$

e

$$\chi_{DM} = n^3, \quad (3.131)$$

A linha de força para dipolo elétrico (DE):

$$S_{cal}^{DE}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle 4f^N, \Psi, J, M | U_{p+q}^{1+t} | 4f^N, \Psi', J', M' \rangle \right|^2 \quad (3.132)$$

a linha de força para dipolo elétrico (DM):

$$S_{cal}^{DM}(J, J') = \left(\frac{eh}{2mc} \right)^2 \left| \langle 4f^N SLJM | \vec{L} + 2\vec{S} | 4f^N S'L'J'M' \rangle \right|^2. \quad (3.133)$$

É interessante mencionar que a maioria das transições nos TR por DM são proibidas e, as que são permitidas, têm intensidade 10 a 100 vezes menos que as de DE [OFELT, 1962; JUDD, 1962].

3.4.5 Tempo de vida

O tempo de permanência em um estado excitado até que o elétron decai, emitindo um fóton, é chamado de tempo de vida. O tempo de vida radiativo (τ_{rad}) dos íons terras raras é o tempo de vida teórico (não são considerados processos que causam transições não radiativas) podendo ser até da ordem de milissegundos (ms) dependendo do terra rara. Como um estado excitado pode ter vários modos de relaxamento radiativo, o tempo de vida é dado pelo inverso do somatório da taxa de transição (já demonstrado na equação 3.79), dado por:

$$\tau(J) = \frac{1}{\sum_J A(J, J')}. \quad (3.134)$$

3.4.6 Razão de ramificação

A razão de ramificação é dada por:

$$\beta(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_J A(J, J')} \quad (3.135)$$

A partir dessa expressão, pode-se verificar qual transição é mais favorável para a emissão do elemento TR inserido na matriz vítrea, uma vez que é de extrema importância conhecer qual das emissões é mais favorável para um material dopado com TR para aplicação de lasers ou amplificadores ópticos.

3.4.7 Secção de emissão

Baseado nos resultados obtidos relativos à taxa de transição e espectros de emissão (PL), pode ser calculada a secção de emissão, dada por:

$$\sigma_E = \frac{\lambda^4 A(J, J')}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{efe}}, \quad (3.136)$$

onde σ_E é dado em cm^2 ; λ (em cm) é o comprimento de onda do pico da emissão (PL); $A(J, J')$ é a taxa de transição; c é a velocidade da luz no vácuo (em cm/s); n é o índice de refração e $\Delta\lambda_{efe}$ a largura da linha efetiva (em cm), dada por:

$$\Delta\lambda_{efe} = \frac{\text{área da banda de emissão (PL)}}{\text{intensidade da banda de emissão (PL)}} \quad (3.137)$$

O parâmetro σ_E indica o quanto o material é eficiente no meio ativo para emissão laser.

3.4.8 Eficiência quântica

No cálculo de tempo de vida experimental são considerados todos os processos: radiativos e não-radiativos. Este último está relacionado com processos de perda de energia na transição na forma de fônons ou de transferência de energia entre os íons TR, conhecido como relaxação cruzada. Já para os cálculos do tempo radiativo consideram-se apenas os processos radiativos [OFELT, 1962; JUDD, 1962].

A razão entre o tempo de vida experimental (τ_{exp}) e o radiativo dada pela equação 3.134 (τ_{rad}), é chamada de eficiência quântica dada por:

$$\eta(J) = \frac{\tau_{exp}(J)}{\tau_{rad}(J)}. \quad (3.138)$$

Quanto maior a eficiência quântica, menores serão os processos não-radiativos e conseqüentemente, menores as perdas de energia. Na utilização desse material, como por exemplo, em um amplificador óptico, menores serão as perdas do sinal a ser transmitido.

3.5 Referências

BRANDÃO M.J.S. Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com Tm^{3+} e Nd^{3+} , Dissertação (Mestrado em Física), 2003. 82 f. Departamento de Física da Universidade Federal De Pernambuco, Recife.

CARNALL, W. T.: Argonne National Lab. Report. ANL, 78 –XX – 95, 1978.

CARNALL, W. T.; Fields, P. R.; Wybourne, B.G. "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution.I." J. Chem. Phys. 42, 1965, 3797.

<https://doi.org/10.1063/1.1695840>

CHEN, D., YU, Y., HUANG, P., WENG, F., LIN, H., WANG, Y., Appl. Phys. Lett, (2009) 041909.

<https://doi.org/10.1063/1.3076111>

CHOI J., SHI F., MARGARYAN A., MARGARYAN A., VEER W. Novel alkaline-free Er^{3+} doped fluorephosphate glasses for broadand optical fiber lasers and amplifiers. Journal of Alloys and Compounds 450 (2008) 540–545.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.094>

GRIFFITHS, D, J. Introductionto Quantum Mechanics. ISBN: 0131911759. Londres: Personal Education International, 2005.

JLASSI I., ELHOUCHEH H. FERID M. BARTHOUC. Judd-Ofelt analysis and improvement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding P_2O_5 , Journal of Luminescence 130 (2010) 2394–2401.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.026>

LIANG T., CHEN Y., SU J., TZENG W., HU C., LIN Y. M., LAI Y. Optimum configuration and design of 1480 nm pumped L-band gain-flattened EDFA using conventional erbium-doped fiber. *Optics Communications* 183 2000 51–63.

[https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00873-7](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00873-7)

JORGENSEN, C.K. *Less Common Meth*, 1983.

LIU, Z.; Qi, C.; Dai, S.; Jiang, Y.; Hu, L.. “Spectra And Laser Properties Of Er^{3+} , Yb^{3+} : Phosphate Glasses”. *Optical Materials* 21 (2003) 789-794.

[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00100-3)

REISFELD, R.A, JORGENSEN C.K. *Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed K A. North Holland, Amsterdam, 1984.

DOREMUS R.H., *Glass Science*, John Wiley & Sons, New York, 1994.

RIBEIRO, J. A. J. *Comunicações Ópticas*. São Paulo: Ed. Érica Ltda., 2003, p. 367-387.

SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. ISBN: 9780201539295. Nova Iorque:

SENESCHAL K., F. Smektala, B. Bureau, M. Le Floch, S. Jiang, J. Lucas, N. Peyghambarian. *Materials Research Bulletin* 40, 1433-1442 (2005).

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.05.004>

SERQUEIRA, E. Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd^{3+} no Sistema Vítreo SNAB ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$) Nanoestruturado com Nanocristais de CdS. 2010. 217 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SUGIMOTO N. *Optical amplifier materials*. 5 (2001) 471–473 *Current Opinion in Solid State and Materials Science*.

[https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00041-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00041-9)

XU, S.; Yang, Z.; Dai, S.; Yang, J.; Hu, L.; Jiang, Z.. “Spectral Properties And Stability Of Er^{3+} - Doped Oxyfluoride Silicate Glasses For Broadband Optical Amplifier”. *Journal of Alloys and Compounds* 361 (2003) 313-319.

[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00447-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00447-X)

YAN Y., FABER A.J., WAAL H. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 181 (1995) 283-290.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(94\)00528-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(94)00528-1)

YANG G. F., ZHANG Q.Y., ZHAO S.Y., DENG Z.D., YANG Z. M., JIANG Z.H. Dehydration of Er^{3+} doped phosphate glasses using reactive agent bubble flow method. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 827–831.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.020>

Capítulo 4

4 Procedimentos Experimentais

Neste trabalho estudamos o efeito da atmosfera de síntese e/ou a adição de LiF ou de CaF₂ nos parâmetros espectroscópicos dos íons de Er³⁺ inseridos nas Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** com composições nominais 60P₂O₅ . 10Al₂O₃ . 30Na₂O (mol%) e 40P₂O₅ . 20Al₂O₃ . 35Na₂O . 5K₂O (mol%), respectivamente, dopadas com xEr₂O₃ (x = 0,0 e 1,0 wt%) e/ou yLiF (y = 0,0 e 5,0 wt%) e/ou zCaF₂ (z = 0,0 e 5,0 wt%).

4.1. Materiais e Métodos

Os cálculos efetuados para a obtenção de quantidades desejadas de cada composto químico presente nas Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK**, estão apresentados, respectivamente, nas tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítreas PAN e ponto de fusão de cada composto químico.

PAN: 60P₂O₅.10Al₂O₃.30Na₂O (mol%)					
Na₂O + CO₂(g) → Na₂CO₃					
Fórmula Química (mol%)		Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
60	P₂O₅	141,95	340	0,60 x141,94= 85,1640	11,74205 x 85,1640 = 999,9999
10	Al₂O₃	101,96	2072	0,10 x101,96= 10,1960	11,74205 x10,1960 = 119,7219
30	Na₂CO₃	105,99	851	0,30x105,99 = 31,7970	11,74205 x31,7970 = 373,3619
Massa Total Parcial (g)				127,1570 g	Fator = 11,74205
Massa Total Resultante (g)					1493,0838 g

Tabela 4.2 Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítreá PANK e ponto de fusão de cada composto químico.

PANK: 40P₂O₅ . 20Al₂O₃ . 35Na₂O . 5K₂O (mol%)					
Na₂O + CO₂(g) → Na₂CO₃ e k₂O + CO₂(g) → K₂CO₃					
Fórmula Química (mol%)		Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
40	P₂O₅	141,95	340	0,40 x141,94= 56,7760	17,6131 x 56,7760 = 1000,0013
20	Al₂O₃	101,96	2072	0,20 x101,96= 20,3920	17,6131 x20,3920 = 359,1663
35	Na₂CO₃	105,99	851	0,35x105,99 = 37,0965	17,6131 x37,0965 = 653,3843
5	K₂CO₃	138,21	891	0,05x138,21 = 6,9105	17,6131 x 6,9105= 121,7153
Massa Total Parcial (g)				121,1750 g	Fator = 17,6131
Massa Total Resultante (g)					2134,2658 g

4.2 Preparo das amostras

A seguir, serão apresentados os procedimentos para pesagem, sintetização, pulverização e polimento para obter as Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** não dopados e dopados com fluoretos (LiF e CaF₂) e com íons de Er³⁺, realizados no LNMIS/UFU. Essas Matrizes foram escolhidas com base nas propriedades físicas observadas no mestrado [CAETANO, 2013], em que a Matriz Vítreá **PAN** apresentou a maior densidade de hidroxila em comparação com a **PANK**, sintetizadas em atmosfera normal. A tabela 4.3 mostra as concentrações de hidroxila (N_{OH}) e parâmetros espectroscópicos dos íons Er³⁺.

Tabela 4.3 Concentrações de hidroxila (N_{OH}), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η) das Matrizes Vítreas PAN e PANK sintetizadas em atmosfera normal.

MATRIZ	N _{OH} (10 ¹⁹ íons/cm ³)	τ (ms)	η (%)
PAN – AN	117	2,92	37
PANK – AN	31,5	6,86	78

4.3 Síntese em atmosfera com ar (AN)

Os reagentes, na forma de pó, foram adequadamente pesados com uma balança de quatro casas decimais. Em seguida, foram misturados e homogeneizados garantindo uma fusão (em atmosfera com ar) completa. O pré-aquecimento ocorreu em um forno a 800°C durante 15 min e a seguir, a fusão foi realizada em atmosfera com ar a 1350°C durante 15 min em um forno especial de engenharia MEV-1700/V. Após a fusão, o *melt* foi entornado sobre uma chapa metálica a 5°C e o prensou com um material semelhante e mesma temperatura. Após esses procedimentos, todas as Matrizes Vítreas foram pulverizadas, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana. Após a pulverização, as Matrizes Vítreas na forma de pó foram adequadamente pesadas com uma balança de quatro casas decimais. Em seguida foi realizada a fusão utilizando o mesmo procedimento explicado acima. Os vidros obtidos foram colocados em um forno a 300°C durante 12 h para reduzir as tensões internas.

Para realizar as dopagens, as concentrações de LiF, CaF₂ e Er₂O₃ foram pesadas e colocadas separadamente em cadinhos de porcelana, onde foram adicionados 10 g de cada Matriz Vítreas pulverizada. Em seguida foram misturados e homogeneizados para garantir uma fusão completa. Os vidros obtidos foram colocados em um forno a 300°C durante 12 h para reduzir as tensões internas.

4.4 Síntese em atmosfera controlada (AC)

Todas as Matrizes Vítreas sintetizadas em atmosfera com ar (AN), descritas no item anterior, foram refundidas em um forno com atmosfera controlada (AC) a 1350°C durante 1 hora, obtendo assim, Matrizes Vítreas puras (sem dopagem) e dopadas com Fluoretos (LiF e/ou NaF₂) e Er₂O₃. As tensões internas foram reduzidas utilizando tratamento em um forno a 300°C durante 10h.

4.5 Composição nominal de cada amostra

As tabelas 4.4 e 4.5 são referentes à pesagem e dopagem das Matrizes Vítreas PAN e PANK com concentrações crescentes de Er₂O₃, LiF e CaF₂.

Tabela 4.4 Pesagem e dopagem da Matriz Vítreá PAN com concentrações crescentes de fluoretos (LiF e CaF₂) e de Er₂O₃.

PAN + xEr2O3 + yLiF + zCaF2 (wt%) x = 0,0 e 1,0 y = 0,0 e 5,0 z = 0,0 e 5,0					
AMOSTRAS	PAN(g)	Er2O3	LiF	CaF2	ATMOSFERA
PAN-AN	10	0,0	0,0	0,0	AR
PAN-AC	10	0,0	0,0	0,0	CONTROLADA
PAN5LiF-AN	10	0,0	5,0	0,0	AR
PAN5CaF-AN	10	0,0	0,0	5,0	AR
PAN5LiF-AC	10	0,0	5,0	0,0	CONTROLADA
PAN5CaF-AC	10	0,0	0,0	5,0	CONTROLADA
PAN1Er-AN	10	1,0	0,0	0,0	AR
PAN1Er-AC	10	1,0	0,0	0,0	CONTROLADA
PAN1Er5LiF-AN	10	1,0	5,0	0,0	AR
PAN1Er5CaF-AN	10	1,0	0,0	5,0	AR
PAN1Er5LiF-AC	10	1,0	5,0	0,0	CONTROLADA
PAN1Er5CaF-AC	10	1,0	0,0	5,0	CONTROLADA
QUANTIDADE DE AMOSTRAS	Massa Total de PAN (g)	Massa total de Er₂O₃(g)	Massa Total de LiF (g)	Massa Total de CaF₂(g)	
12	120,000	0,600	2,500	2,500	

Tabela 4.5 Pesagem e dopagem da Matriz Vítreá PANK com concentrações crescentes de fluoretos (LiF e CaF₂) e de Er₂O₃.

PANK + xEr2O3 + yLiF + zCaF2 (wt%) x = 0,0 e 1,0 y = 0,0 e 5,0 z = 0,0 e 5,0					
AMOSTRAS	PAN(g)	Er2O3	LiF	CaF2	ATMOSFERA
PANK-AN	10	0,0	0,0	0,0	AR
PANK-AC	10	0,0	0,0	0,0	CONTROLADA
PANK5LiF-AN	10	0,0	5,0	0,0	AR
PANK5CaF-AN	10	0,0	0,0	5,0	AR
PANK5LiF-AC	10	0,0	5,0	0,0	CONTROLADA
PANK5CaF-AC	10	0,0	0,0	5,0	CONTROLADA
PANK1Er-AN	10	1,0	5,0	0,0	AR
PANK1Er-AC	10	1,0	0,0	0,0	CONTROLADA
PANK1Er5LiF-AN	10	1,0	5,0	5,0	AR
PANK1Er5CaF-AN	10	1,0	0,0	5,0	AR
PANK1Er5LiF-AC	10	1,0	5,0	0,0	CONTROLADA
PANK1Er5CaF-AC	10	1,0	0,0	5,0	CONTROLADA
QUANTIDADE DE AMOSTRAS	Massa Total de PANK (g)	Massa total de Er₂O₃(g)	Massa Total de LiF (g)	Massa Total de CaF₂(g)	
12	120,000	0,600	2,500	2,500	

4.6 Polimento óptico e Caracterizações

Foram realizados polimentos ópticos nas amostras vítreas para minimizar as rugosidades utilizando lixas d'água com as seguintes numerações: 400, 600, 1200, 1500 e 2000. Após esse procedimento de pesagem, síntese pelo método de fusão, pulverização e polimento óptico das amostras Vítreas dopadas e não dopadas, são necessários os cálculos das densidades (ρ_A) e as concentrações (N) de íons de Er^{3+} (íons/cm³) inseridos nas Matrizes Vítreas. Em seguida, caracterizações térmicas a partir da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) e caracterizações ópticas pelas seguintes técnicas: Absorção Óptica (AO), Espalhamento Raman (ER), Índice de refração (n), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT). Após esses cálculos e caracterizações, a teoria de Judd-Ofelt (JO) será aplicada para obter as propriedades espectroscópicas dos íons Er^{3+} , como a eficiência quântica, em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos.

4.7 Etapas deste Presente Trabalho

As etapas descritas a seguir, foram realizadas em todas as Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK**, sintetizadas em atmosfera no ar (AN) e controlada (AC), não dopadas e dopadas com Er_2O_3 e fluoretos (LiF e CaF_2). Os resultados serão discutidos no capítulo 6.

4.7.1 Caracterizações das Matrizes Vítreas

Inicialmente foram obtidas as propriedades térmicas das Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** utilizando a técnica de DTA, com o intuito de obter as temperaturas de transição vítrea (T_G), temperatura de início de cristalização (T_X), temperatura de cristalização (T_C) e temperatura de fusão (T_F). A partir desses dados, calcular o parâmetro GS (estabilidade vítrea) que mede a resistência à cristalização durante o aquecimento para o “estiramento” da fibra óptica. Sabe-se que este parâmetro é dado pela diferença entre T_X e T_G , uma vez que quanto maior essa diferença melhor é a estabilidade térmica do vidro [ZARZYCKI, 1991; CAPANEMA et. al., 2011; MORAIS et. al., 2013], conforme já mencionado no item 2.4.

As medidas de absorvância, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu – 3600 UV-VIS-NIR Spectro photometer, são realizadas para os cálculos das concentrações de hidroxila (OH) e para verificar a transparência das Matrizes Vítreas não dopadas nas regiões onde operam as fibras ópticas. A partir dos dados de absorvância das Matrizes dopadas com Er_2O_3 podemos identificar as transições eletrônicas dos íons Er^{3+} . As áreas dessas bandas são utilizadas nos cálculos de Judd-Ofelt. Para calcular o índice de refração foi utilizado o método do ângulo de Brewster [GERTHSEN, 1971; TIPLER, 1982; GRIFFITHS, 1981]. Outra técnica utilizada foi a Espectroscopia Raman (ER), para identificar os possíveis modos vibracionais das Matrizes Vítreas, uma vez que perdas energéticas durante as transições podem estar associadas à processos de relaxação multifônons, causando transições não radiativas que diminuem a eficiência quântica do dispositivo óptico [SIDNEY, 1993; DEREK, 2002; WEI et. al., 2014; RAMAMOORTHY et. al., 2014; ZHANG et. al., 2015]. Essas medidas foram realizadas no LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) da UFU.

Outras caracterizações foram realizadas, como: Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT) para, respectivamente, determinar a largura da meia altura da banda de emissão e o tempo de vida do nível metaestável do Er^{3+} . Esses dados também são importante nos cálculos de Judd-Ofelt. Essas medidas foram realizadas no instituto de física da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). A partir de todos esses dados foi utilizada a teoria de Judd-Ofelt [JUDD, 1962; OFELT, 1962] para determinar os parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos.

4.8 Referências

CAMARGO A.S.S. Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} , 2003. 193 f. Tese (Doutorado em ciências), Instituto de Física de São Carlos, São Carlos.

CAPANEMA W.A., YUDIMITU K., MORAES J.C.S., MEDINA A.N. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. *Optical Materials* 33 (2011) 1569-1572.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.03.053>

CHOI J., SHI F., MARGARYAN A., MARGARYAN A., VEER W. Novel alkaline-free Er³⁺ doped fluorephosphate glasses for broadand optical fiber lasers and amplifiers. *Journal of Alloys and Compounds* 450 (2008) 540–545.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.094>

DESIRENA H., ROSA E., KUMAR G.A., Concentration effect of Er³⁺ ion on the spectroscopic properties of Er³⁺ and Yb³⁺/Er³⁺ co-doped phosphate glasses, *Optical Materials* 28 (2006) 560–568.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.04.002>

GORVENIA, C. R. E. “Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados com Érbio e Túlio para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda”. Tese de Doutorado. UNICAMP (2004).

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, v. 127, p. 750, 1962.

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>

MORAIS R.F., SERQUEIRA E.O., DANTAS N.O. Effect of termal annealing on the spectroscopic parameters of Er³⁺ doped sodium silicate glass. *Optical Materials*, 35 (2013) 2122-2127.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.032>

OFELT, G.S.: Intensities of Crystal spectra of Rare-Earth Ions, *Journal of Chemical Physics*, 37, 1962, 511-520.

<https://doi.org/10.1063/1.1701366>

RAMAMOORTHY R.K., BHATNAGAR A.K., ROCCA F., MONTAGNA M. Er³⁺ local structure and its optical properties in ZnO-PbO tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 383 (2014) 153-156.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.066>

SANTOS, J. Estudos de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicação em Fibras Ópticas e Guias de Ondas Planares. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SERQUEIRA, E. Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd³⁺ no Sistema Vítreo SNAB (SiO₂ – Na₂CO₃ – Al₂O₃ – B₂O₃) Nanoestruturado com Nanocristais de CdS. 2010. 217 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SILVA, L. Vidros Oxifluoretos Dopados com Íons Terras Raras para Aplifacção em Fotônica. 2010. f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

WEI T., CHEN F., JING X., WANG F., TIAN Y., XU S. Structure and spectroscopic properties of Er³⁺ doped germinate glass for mid-infrared application. *Solid State Sciences*, 31 (2014) 54-61.

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.019>

ZHANG F., BI Z., CHEN Z., HUANG A., ZHU Y., CHEN B., XIAO Z. Spectroscopic investigation of Er³⁺ in fluorotellurite glasses for 2.7 μm luminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 649 (2015) 1191-1196.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.115>

Capítulo 5

5. Técnicas de Caracterização

Neste capítulo serão descritas as técnicas de caracterizações usadas neste presente trabalho. Estas consistem em Análise Térmica Diferencial (DTA), Índice de refração (n), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT) e Espectroscopia Raman (ER).

5.1 Densidade das Matrizes Vítreas

As medidas de densidades das amostras dopadas com concentrações de Er_2O_3 e fluoretos (LiF e CaF_2) foram realizadas utilizando o método de Arquimedes. Essas medidas são necessárias para a determinação das concentrações (N) de íons de Er^{3+} (íons/ cm^3) inseridos nas Matrizes Vítreas. Esses valores de (N) foram aplicados nos cálculos da teoria de Judd-Ofelt. Nas medidas foram utilizados: uma balança de precisão de quatro decimais da marca Shimadzu AY 220, água deionizada (ultra-pura) à temperatura ambiente, um termopar e um picnômetro de 10 ml. Primeiramente, foi medida a massa do picnômetro com a água deionizada (M_P). Em seguida, foram colocados sobre a balança o picnômetro com água e a amostra (fora do picnômetro) (M_F) e finalmente picnômetro com água e amostra (dentro do picnômetro) (M_D). A temperatura do ambiente foi medida com um termopar, obtendo assim, um valor já conhecido da densidade da água de acordo com essa temperatura.

A partir do princípio de Arquimedes pode-se relacionar a densidade da amostra ρ_A com a densidade do líquido de referência ρ_L , a partir da equação 5.1:

$$\rho_A = \left(\frac{M_F - M_P}{M_F - M_D} \right) \rho_L. \quad (5.1)$$

A concentração N de íons terras raras (íons/ cm^3) é determinada pela equação 5.2:

$$N = \left(\frac{n \cdot N_V}{P_M} \right) \rho_A. \quad (5.2)$$

onde N_V é o número de avogadro, n é o número de moles dado pela razão entre a massa de érbio (Er) pela sua massa molar (M), P_M é a massa molar na matriz e ρ_A , a densidade da matriz vítrea dopada.

5.2 Índice de Refração (n)

As medidas de índice de refração foram realizadas utilizando um laser com comprimento de onda de 532 nm. Essas medidas foram obtidas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) – INFIS – UFU. O índice de refração é um parâmetro fundamental a ser fornecido quando a Teoria de Judd-Ofelt é aplicada. Outra aplicação para este parâmetro está relacionada com a transmissão do sinal pela fibra óptica. Sabe-se que o núcleo deve apresentar maior índice de refração em relação à casca, para que ocorra a Reflexão Interna Total e, assim, o pulso de luz ser transmitido ao longo da fibra. Diante disto, foram obtidos os índices de refração das matrizes vítreas **PAN** e **PANK** não dopadas e dopadas com fluoretos e íons Er^{3+} .

Na Figura 5.1 é mostrado o aparato experimental para obter o índice de refração das matrizes vítreas não dopadas e dopadas. Este é composto por um laser de comprimento de onda 532 nm, um polarizador é utilizado para polarizar o laser na horizontal; as íris que focalizam o feixe incidindo sobre a amostra, um detector que gira livremente ao redor da amostra, por onde é projetada a parcela de luz refletida e um medidor de potência da luz, ligado ao detector.

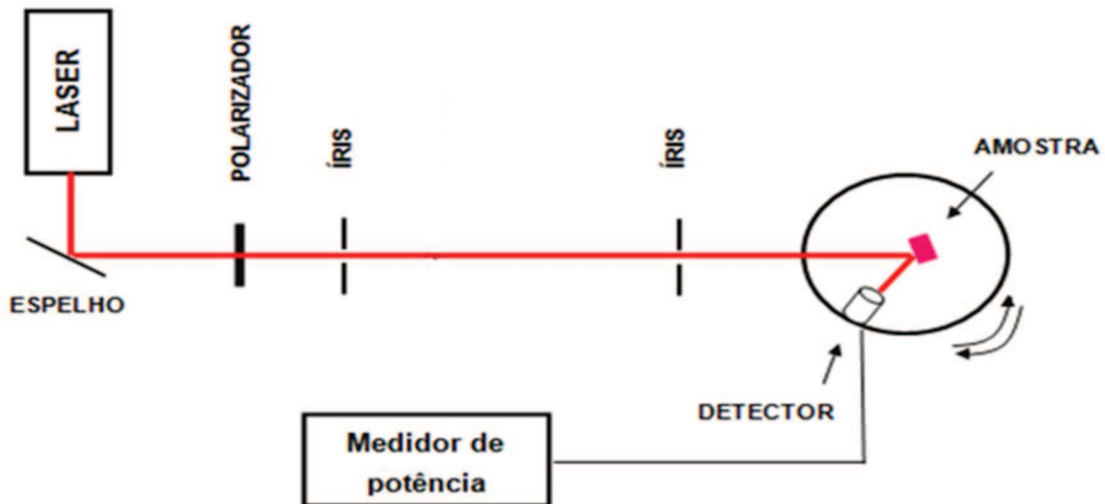


Figura 5.1 Aparato experimental para obter o índice de refração. A fonte de bombeio utilizada foi um laser de comprimento de onda 532 nm.

Para o cálculo do índice de refração, foi utilizado o método do ângulo de Brewster, em que os raios refratado e refletido formam um ângulo de 90° , como mostra a Figura 5.2. Neste caso, a intensidade do raio refletido é mínima, pois o mesmo é polarizado na direção perpendicular ao plano formado pelo raio incidente e a reta normal à superfície do vidro [GERTHSEN, 1998; TIPLER, 1982; HALLIDAY, 1993; PRADEESH et al., 2008; REDDY et al., 2011]. A mínima potência é calculada experimentalmente para um certo ângulo (ângulo de Brewster) e, a partir da lei de Snell, verifica-se que a tangente do ângulo incidente é igual ao índice de refração da amostra mostrada na equação 5.9.

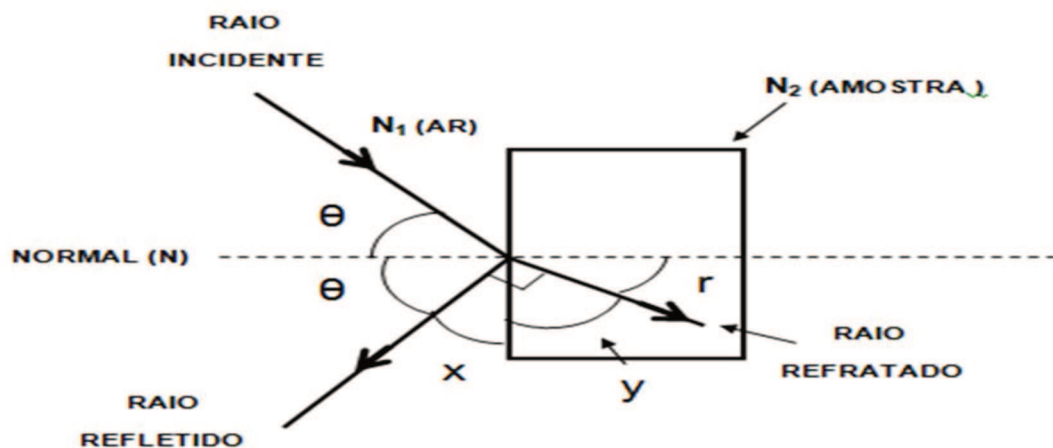


Figura 5.2 Diagrama esquemático para o cálculo do índice de refração.

Neste método, o raio incidente forma com a normal um ângulo θ (ângulo de Brewster), onde os raios refletido e refratado são perpendiculares, ou seja, $y + r = 90$; $x + y = 90$, então:

$$x = r \quad (5.3)$$

De acordo com a Figura 5.2, tem-se: $\Theta + r = 90$, então, $\theta = 90 - r$. Aplicando algumas regras de trigonometria, tem-se:

$$\text{sen } r = \cos(90 - r) \quad (5.4)$$

então

$$\text{sen } r = \cos \theta \quad (5.5)$$

Aplicando a Lei de Snell,

$$\text{sen} \theta n_1 = \text{sen } r n_2 \quad (5.6)$$

Substituindo a equação 5.5 na 5.6,

$$\text{sen} \theta n_1 = \cos \theta n_2 \quad , \quad (5.7)$$

onde $n_1 = 1,0$, então:

$$\frac{\text{sen} \theta}{\cos \theta} = n_2. \quad (5.8)$$

Finalmente,

$$n_2 = \text{tg} \theta. \quad (5.9)$$

5.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica é um método que visa estudar as diversas propriedades de um material em função da variação de sua temperatura. As transformações físicas de um material, como uma mudança de fase, podem liberar (exotérmica) ou absorver calor (endotérmica) e, conseqüentemente, ocorre uma mudança no comportamento da temperatura do material. A DTA é capaz de determinar essas mudanças de temperatura registrando esses processos de mudanças de fase [IONASHIRO, 2004].

Na técnica de DTA, a diferença de temperatura entre uma amostra (objeto de estudo) e um material de referência é medida em função da temperatura ou do tempo. Amostra e referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura (aquecimento ou resfriamento) [SILVA, 2011].

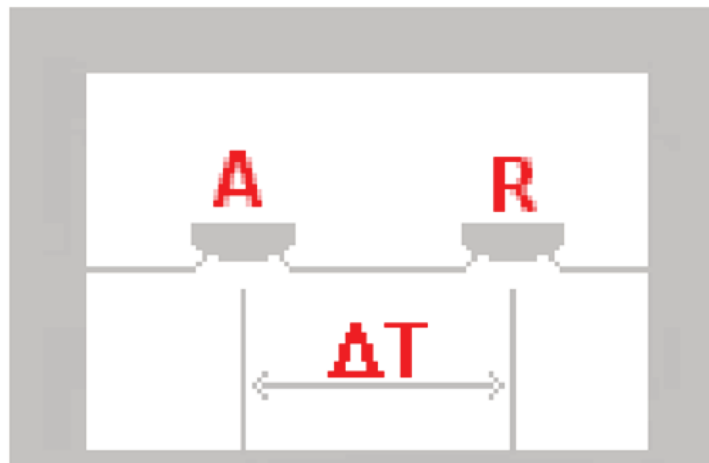


Figura 5.3 Representação esquemática do equipamento DTA [HOLLER, 2009].

A Figura 5.3 mostra o compartimento do DTA no qual são colocados dois cadinhos de porcelana, alumina ou platina (da amostra (A) a ser analisada e do material de referência (R)) e dois sensores (termopares) de temperatura (um em cada cadinho), em um sistema onde a taxa de aquecimento é controlada por resistências. As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas pelos sensores e quando a amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta não varia, enquanto a temperatura da referência segue a taxa de aquecimento programada. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma temperatura maior que a da referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente

menor que a da referência. Ocorre, assim, uma variação da diferença entre as temperaturas da amostra e referência $\Delta T = T_A - T_R$ registradas pelo DTA. A curva de DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa e μV ordenadas. A diferença de temperatura é dada em μV , é devida ao uso de termopares em sua medição. Essas mudanças na amostra, tais como: fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos (como mostrado na figura 5.4) sobre uma linha de base. A temperatura de transição vítrea (T_G) é registrada no termograma de DTA como uma mudança de fase endotérmica na linha de base [HOLLER, 2009; PETER, 2002].

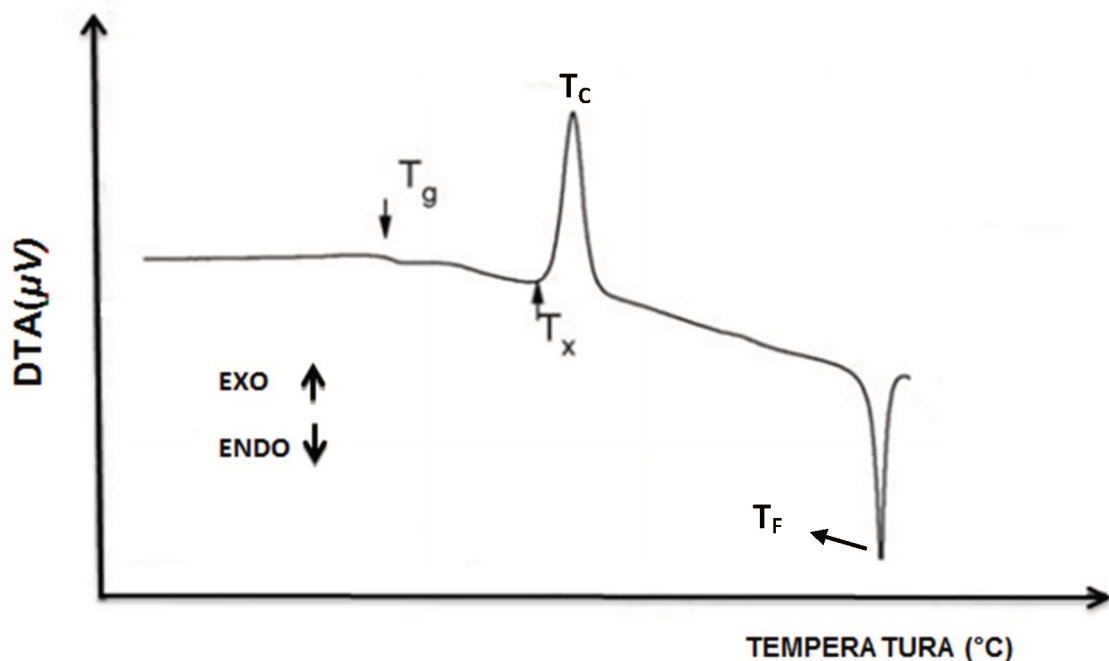


Figura 5.4 Curva típica DTA de um vidro; TG é a temperatura de transição; TC a temperatura de cristalização máxima e TF a temperatura de fusão [HOLLER, 2009].

5.4 Absorção Óptica (AO)

Quando uma onda eletromagnética incide sobre um átomo, tanto o campo elétrico, quanto o campo magnético da onda pode interagir com seus elétrons. A depender da frequência dessa onda eletromagnética, alguns fenômenos podem ocorrer, como por exemplo, transições eletrônicas, vibrações, dentre outros [DAVIES, 1991]. Particularmente, como característica geral, os vidros à base de óxidos são transparentes na região do visível (VIS) e infravermelho (NIR) próximo.

Assim, qualquer absorção que surgir nessas regiões será atribuída à presença de impurezas (metais ou hidroxila OH⁻) ou dopantes como, por exemplo, íons TR.

A identificação de agentes modificadores (dopantes e/ou impurezas), responsáveis pelas bandas de absorção, pode ser realizada através do espectro de AO de um material, nas regiões do infravermelho próximo ao ultravioleta. Por exemplo, grupos moleculares constituintes da matéria, ou a presença de elementos estranhos, via modos vibracionais podem ser identificados através do espectro de absorção óptica na região do infravermelho. Assim a partir dessa técnica, a presença de água e sua quantidade, por exemplo, podem ser determinadas. Para a região do visível e ultravioleta, os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria que são detectadas através do espectro de absorção óptica AO [DANTAS, 1993].

A partir de espectrofotômetros pode-se determinar os espectros de AO de uma certa amostra onde é registrada a grandeza absorbância " Λ " ou densidade óptica em função do número de onda, comprimento de onda ou energia dos fótons incidentes na amostra. Essa grandeza representa o decréscimo de intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x .

De acordo com a lei de Beer-Lambert, o decréscimo da intensidade dos fótons, ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes [DAVIES, 1991; PAVIA, 2016]:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I, \quad (5.10)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida. Resolvendo a equação 5.10 temos:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{I}{I_0} = -\alpha x \quad \Rightarrow \quad \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \quad (5.11)$$

que resulta em:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (5.12)$$

onde α é o coeficiente de AO que tem dimensão [comprimento]⁻¹.

A absorbância " Λ " tem como definição:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (5.13)$$

A partir da posição, forma e largura das bandas de absorção atribuídas aos íons TR é possível determinar os principais parâmetros espectroscópicos com a utilização da Teoria de Judd-Ofelt. Portanto, essa análise permite obter um excelente entendimento das propriedades ópticas dos íons TR que podem depender: do meio hospedeiro, da concentração de dopantes.

A partir dos espectros de Absorção Óptica (AO), obtém-se os espectros de transmissão, em seguida, o coeficiente de absorção, relacionada à hidroxila (OH), que pode ser calculado usando a seguinte equação [DAVIES, 1991]:

$$\alpha_{OH} = \frac{1}{L} \cdot \ln \frac{1}{T} \quad (5.1)$$

Onde L é a espessura da amostra e T é a transmitância em torno de 3000 nm. A concentração de hidroxila (OH), pode ser estimado por:

$$N_{OH} = \frac{N_V}{\varepsilon} \cdot \alpha_{OH} \quad (5.2)$$

Em que N_V é a constante de Avogadro e ε é a absorvidade molar no vidro, cujo valor é $49,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{mol}$ [DAVIES, 1991].

5.5 Fotoluminescência (PL)

A análise da luz emitida por um sistema cuja excitação deste ocorreu a partir de outra luz, com frequência diferente é denominada de fotoluminescência [JOSEPH, 1999]. O processo de luminescência está relacionado com as transições eletrônicas permitidas em um sistema seguido da emissão de um fóton a qual pode ocorrer entre um estado eletrônico excitado “b” e outro de menor energia “a”. O fóton emitido nesse processo tem energia dada por $E_{ba} = \hbar\omega$ com $(E_{ba} = E_b - E_a)$ onde \hbar é a constante de Planck e ω é a frequência do fóton [JOHNSON, 1997].

Por exemplo, o fenômeno de fotoluminescência pode ser descrito para um íon que contém vários níveis eletrônicos com energias E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_5 e E_6 como mostrado na Figura 5.5.

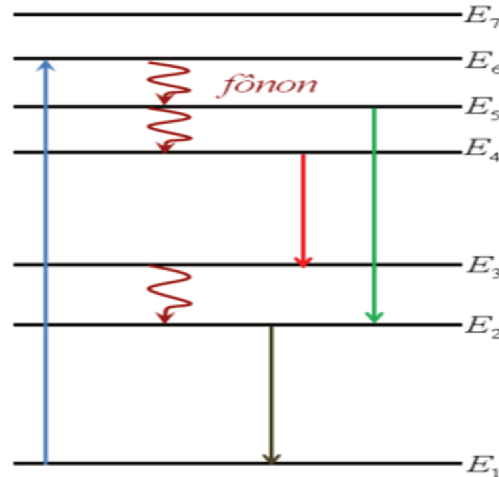


Figura 5.5 Diagrama de níveis ou estados de energia de um íon qualquer, contendo processos de excitação, transições radiativas por emissão espontânea e transições não radiativas através de fônons [HENDERSON, 2006].

Após a excitação, o elétron no estado fundamental de energia E_1 absorve um fóton e pode passar ao estado excitado de maior energia E_6 . O mesmo elétron pode retornar ao seu estado fundamental por vários caminhos, como por exemplo, em que o elétron pode ocupar o estado de energia E_4 por criação de fônons na rede vítrea ou cristalina. Esses fônons são gerados nos processos de transições entre os estados do íon $E_{65} = \hbar\Omega_1$ e $E_{54} = \hbar\Omega_2$, respectivamente, denominados processos não radiativos (onde Ω é a frequência do fônon). Essas interações com fônons da rede vítrea ou cristalina provocam o aumento da temperatura do material. Considerando que o elétron esteja no estado E_4 , ele poderá decair para os estados E_3 , E_2 ou E_1 de forma radiativa [HENDERSON, 2006].

A luz emitida pela amostra, durante um experimento de fotoluminescência é coletada e analisada espectralmente. Essa análise permite, por exemplo, identificar as transições radiativas dos íons TR inseridos em matrizes vítreas. Uma comparação entre os espectros de AO e PL de uma amostra dopada com íons TR permite também identificar possíveis transições não radiativas entre os níveis eletrônicos desses íons [PAVIA, 2016].

Na Figura 5.6 é mostrado o aparato experimental para obter o espectro de luminescência no infravermelho, onde um laser de diodo operando em 980 nm é utilizado como fonte de bombeio. As lentes I_1 , I_2 , I_3 , I_4 e I_5 focalizam o feixe sobre a

amostra e um monocromador. O sinal emerge do monocromador e incide sobre um detector de InGaAs (apropriado para a região do infravermelho). O sinal é enviado, por meio do detector a um microcomputador para ser analisado.

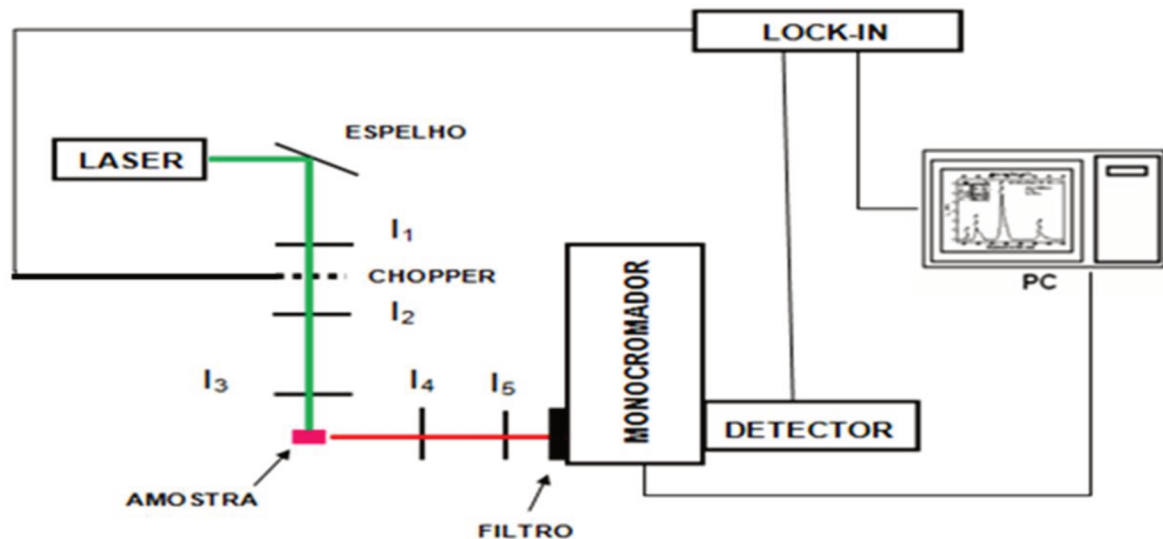


Figura 5.6 Aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para obter dados espectrais. A fonte de bombeio foi um laser de diodo operando em 980 nm.

5.6. Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT)

A fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT) mede o decréscimo da intensidade da luz emitida pela amostra quando excitada por um pulso de luz com tempo menor que o de decaimento luminescente da amostra [JOSEPH, 1999; VALEUR, 2002]. Esse decaimento temporal da luminescência da amostra é medido, ligando o laser sobre a mesma com um tempo suficiente para que ocorra a absorção da radiação incidente. Após isto, é necessário desligar o laser para que ocorra o decaimento luminescente do sistema espontaneamente.

As medidas de PLRT com emissão em torno de 1550nm do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , foram medidas à temperatura ambiente de forma semelhante às de PL, exceto por utilizar um osciloscópio. O *chopper* é utilizado para interromper o feixe do laser e o sinal detectado pelo InGaAs é observado no osciloscópio, que registra a intensidade da luz emitida em função do tempo, após a ausência de excitação.

A figura 5.7 representa o aparato experimental usado nas medidas de PLRT, onde obtém-se a luminescência da amostra em função do tempo de corte da excitação.

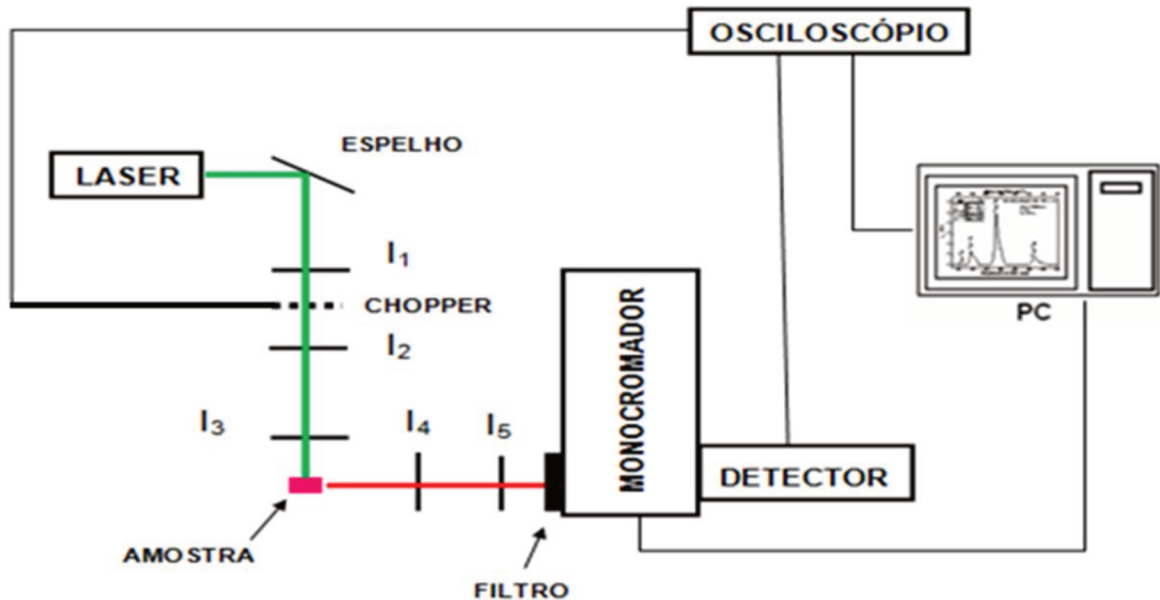


Figura 5.7 Aparato experimental de PLRT. A fonte de bombeio foi um laser de diodo operando em 980 nm.

5.7 Espectroscopia Raman (ER)

De uma maneira geral, a espectroscopia Raman (ER) estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, visando à determinação dos modos vibracionais de energia de átomos e moléculas. A energia total de uma molécula é a soma das energias eletrônicas, vibracionais e rotacionais. As energias eletrônicas ocorrem nas regiões do ultravioleta-visível. As energias vibracionais ocorrem na região do infravermelho e as energias rotacionais na região de microondas [LAWRENCE, 1990].

Quando uma radiação eletromagnética interage com um material (sólido, líquido ou gasoso) além dos fenômenos da transmitância e absorbância, deve-se considerar os efeitos de espalhamento da luz. Se a luz espalhada tem a mesma frequência do laser incidente (ω_0), mudando apenas a direção, mas conservando sua energia, tem-se um espalhamento elástico chamado de espalhamento Rayleigh. No entanto, se a luz espalhada tem frequência diferente em relação à luz incidente,

o fenômeno é chamado de espalhamento Raman [LAWRENCE, 1990; SIDNEY, 1993].

O espalhamento Raman consiste de um espalhamento inelástico da luz que ocorre quando a radiação eletromagnética com energia $\hbar\omega_0$, interage com os modos vibracionais de um material. Esse processo é chamado de interação fóton-fônon. Nesse processo, um fóton é espalhado com energia maior ou menor que a do fóton incidente. Sabe-se que a diferença de energia entre os fótons espalhados e os fótons incidentes fornece a energia dos modos normais de vibração do material [SIDNEY, 1993; DEREK, 2002]. A Figura 5.8 a representa esquematicamente o processo do espalhamento Raman.

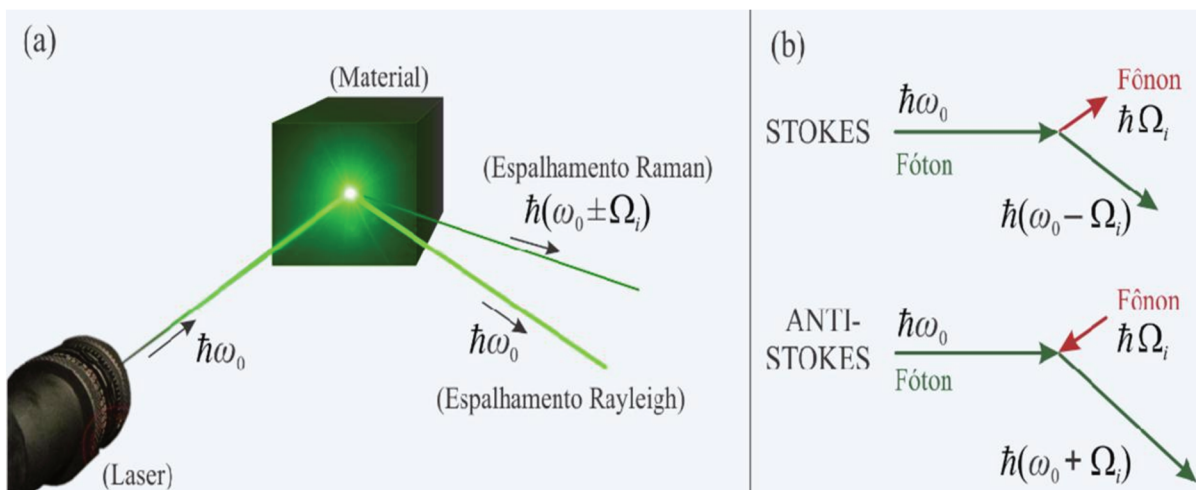


Figura 5.8 Esquema do Espalhamento Raman. O termo Ω representa a frequência vibracional do sistema [Modificada de NETO, 2009].

No espalhamento Raman existem duas componentes: STOKES e ANTI-STOKES, mostradas na figura 5.8 b. No espalhamento STOKES, ocorre a criação de um fônon que é o espalhamento Raman de primeira ordem, mas pode ocorrer o de segunda ordem onde dois fônons participam com energia $\hbar\Omega$. O fóton espalhado tem energia $\hbar\omega_S$ menor que a do fóton incidente dada por [DEREK, 2002]:

$$\hbar\omega_S = \hbar\omega_0 - \hbar\Omega. \quad (5.14)$$

No espalhamento ANTI-STOKES, um fônon é aniquilado e a energia do fóton espalhado é maior que a do fóton incidente:

$$\hbar\omega_S = \hbar\omega_0 + \hbar\Omega. \quad (5.15)$$

5.8 Referências

- BERNUSSI A.A. Espalhamento Raman de Moléculas de Cl₂, Br₂ e I₂ Adsorvidas em Grafite Pirolitico, KBr e Quartzo. 1984. 74 f. Dissertação (Mestrado em física), Instituto de física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- DANTAS, N. O. Propriedades ópticas e termoluminescentes do CaF₂ natural sob irradiação intensa, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1993.
- DAVIES, A.M.C. Analytical applications of spectroscopy 2. Society of Chemistry, 1991.
- DEREK A. L. The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. New York, 2002.
- GERTHSEN C., H. VOGEL. Física, 2ª ed, 1998.
- HALLIDAY D., RESNICK R. Fundamentos de Física 4, Óptica e Física Moderna, 4 ed, 1993
- HENDERSON B. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, 2006.
- HOLLER F. J.; DOUGLAS A. SKOOG, STANLEY R. CROUCH, Princípios de análise instrumental, Bookman, 2009.
- IONASHIRO, M. Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82 p.
- JOHNSON, M. L. Fluorescence spectroscopy. San Diego, 1997.
- JOSEPH R. Principles of fluorescence spectroscopy. New York, 1999.
- JURAITIS, K. R.; Domiciano, J. B.; Sano, W.; Dotto, C. T. Método de Análise Térmica Diferencial Através da Técnica de Fluxo de Calor Conhecido. Semina. 10, 271, 1989. <https://doi.org/10.5433/1679-0375.1989v10n4p266>
- KUMAR K. V., KUMAR A. S. Spectroscopic properties of Nd³⁺ doped borate glasses. Optical Materials 35 (2012) 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.005>
- LAWRENCE H. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. New York, 1990.
- MACHADO, F. Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS. 2010, 112 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MOREIRA A. F. L. Espalhamento Raman em Perovskitas Duplas, 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado em física), Instituto de física da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

NASCIMENTO, M. L. F., Problemas Correntes sobre Nucleação, Crescimento de Cristais e Difusão em Vidros. Tese de Doutorado. DEMa/UFSCar (2004).

NASCIMENTO, M. L. F.; L. A. Souza; E. B. Ferreira; E. D. Zanotto. Can glass stability parameters infer glass-forming ability? J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 3296-3308.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.013>

NETO, E. Sínteses, Caracterizações e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmio. 2009. 195 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. Introdução à espectroscopia. Cengage Learning, 2016.

PEREIRA M.K. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro, 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em física), Instituto de Física da UFRGS, Porto Alegre.

PETER J. HAINES, G. ROGER HEAL, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Royal Society of Chemistry, 2002.

<https://doi.org/10.1039/9781847551764>

PRADEESH K., C.J. OTON, V.K. AGOTIYA, M. RAGHAVENDRA, G. VIJAYA. K. Pradeesh et al. /Optical Materials 31, 155–160, (2008).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.02.007>

PRISON, J. Avaliação dos efeitos Causados por Inclusões, Solarização e Modificadores na Transmitância Óptica do Vidro 40 BaO.60P₂O₅. 2003. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Universidade de São Paulo, São Paulo.

REDDY A.A., SURENDRA S., PRADEESH K. OTTON C.J., PRAKASH G. Optical properties of highly Er³⁺ doped sodium-aluminium-phosphate glasses for broadband 1500 nm emission. Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 4047–4052.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.016>

SANTOS, J. Estudos de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicação em Fibras Ópticas e Guias de Ondas Planares. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia

SERQUEIRA, E. Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas de Íons de Neodímio em uma Matriz Vítreia à Base de Óxidos. 2005. 145 f. Dissertação

(Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SERQUEIRA, E. Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd^{3+} no Sistema Vítreo SNAB ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$) Nanoestruturado com Nanocristais de CdS. 2010. 217 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SIDNEY P. Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy, 1993.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. Principles of instrumental analysis. Editora Saunders, 1992.

SOUZA N. C. A. Caracterização das propriedades ópticas das matrizes vítreas, borato de chumbo, borato de chumbo com titânio, silicato de chumbo e silicato de chumbo com titânio, 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado em física), Instituto de física da Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

VALEUR B. Molecular Fluorescence: principles and applications, 2002.

<https://doi.org/10.1002/3527600248>

VAN DER PLAATS, G. High Performance Sensor for Heat-flux Differential Scanning Calorimetry. Thermochemica Acta. 166, 336, 1990.

[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80193-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80193-3)

Capítulo 6

6 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões obtidos a partir das técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT), Espectroscopia Raman (ER) e pelos cálculos realizados com base na Teoria de Judd-Ofelt (JO). Os resultados obtidos no mestrado, utilizando essas mesmas técnicas citadas acima, mostraram que as Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** apresentaram, respectivamente, os piores e os melhores resultados para os parâmetros espectroscópicos dos íons Er^{3+} . Neste contexto, com a finalidade de melhorar os resultados para as duas Matrizes, neste trabalho de doutorado estudamos o efeito da atmosfera de síntese e/ou a adição de LiF ou de CaF_2 nos parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} inseridos nas Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** com composições nominais $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) e $40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ (mol%), respectivamente, dopadas com $x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0$ e 1wt%) e/ou $y\text{LiF}$ ($y = 0,0$ e 5,0 wt%) e/ou $z\text{CaF}_2$ ($z = 0,0$ e 5,0 wt%). Os resultados estão apresentados em formato de artigos. No primeiro foi analisada a variação da densidade de hidroxila (OH) e, no segundo, o comportamento dos parâmetros espectroscópicos dos íons de Er^{3+} , ambos em função da atmosfera de síntese e/ou a adição de fluoretos.

6.1. Efeito da atmosfera de síntese e da adição de fluoretos na densidade de hidroxila em vidros fosfatos

6.1.1 Resumo

Este trabalho apresenta as características ópticas e térmicas das Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** com composições nominais $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) e $40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ (mol%), dopados com $y\text{LiF}$ ($y = 0$ e 5wt%) e $z\text{CaF}_2$ ($z = 0$ e 5wt%). A fusão foi realizada em atmosfera com ar (AN) e atmosfera controlada (AC). As medidas de DTA (Análise Térmica Diferencial) e ER

(Espectroscopia Raman) mostraram que a atmosfera de síntese e adição de fluoretos, praticamente, não alterou as propriedades térmicas e energia de fônon das matrizes vítreas. Mas as medidas de AO (Absorção Óptica) mostraram que as concentrações de hidroxila (OH) diminuíram consideravelmente em relação às amostras sintetizadas em atmosfera com ar (AN) e sem dopagem de fluoretos.

6.1.2 Resultados e Discussões

A partir dos termogramas de DTA referentes às Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK**, foi possível determinar as seguintes temperaturas características: temperatura de transição vítrea (T_G) e temperatura de cristalização (T_C). As figuras 6.1 e 6.2 mostram essas temperaturas características, em que a adição de fluoretos, obtendo as matrizes **PAN5LiF-AN** e **PANK5LiF-AN**, contribuíram para diminuir a estabilidade térmica, cujo efeito maior ocorreu para a matriz **PAN5LiF-AN**, como mostra a figura 6.1, onde a inclinação da curva é maior. Mas mudanças mínimas ocorreram nas temperaturas características das amostras sintetizadas em atmosfera controlada (**PAN-AC** e **PANK-AC**), obtendo estabilidade térmica semelhante em relação às matrizes puras sintetizadas em atmosfera com ar (**PAN-AN** e **PANK-AN**). Esse resultado já era esperado, uma vez que a única diferença é a atmosfera de síntese.

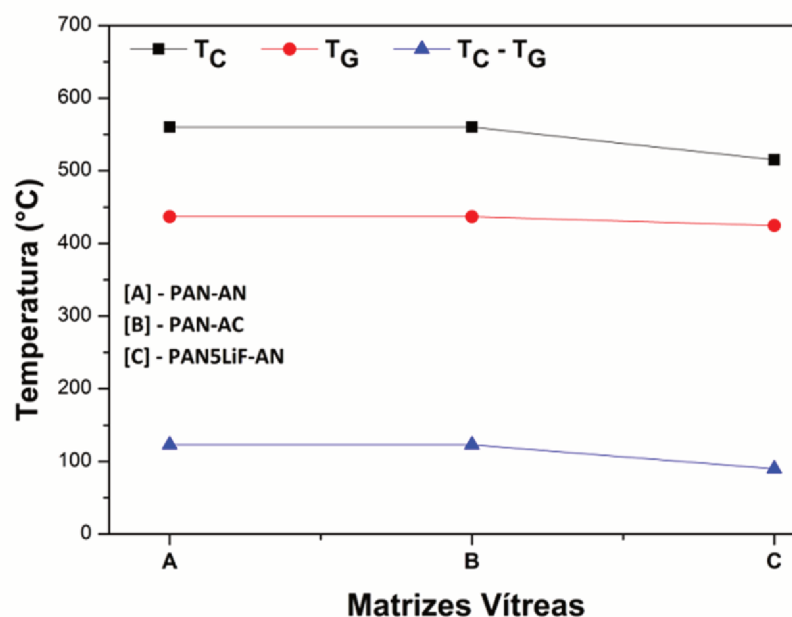


Figura 6.1 Temperaturas características da Matriz Vítreá PAN: temperatura de transição vítrea (T_G); temperatura de cristalização (T_C) e estabilidade térmica ($T_C - T_G$).

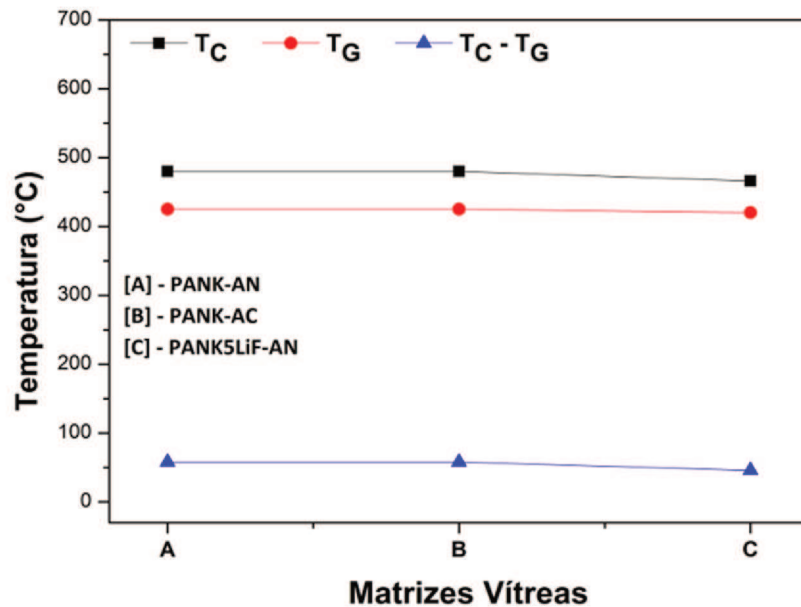


Figura 6.2 Temperaturas características da Matriz Vítea PANK: temperatura de transição vítrea (T_G); temperatura de cristalização (T_C) e estabilidade térmica ($T_C - T_G$).

As figuras 6.3 a – b mostram os termogramas das Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos, em que foi possível identificar as temperaturas de transição vítrea (T_G) e um provável pico de cristalização. Assim, não foi possível identificar o início de cristalização (T_X). Diante desses resultados podemos afirmar que nessa região de provável pico de cristalização pode existir apenas uma organização das moléculas na Matriz Vítea.

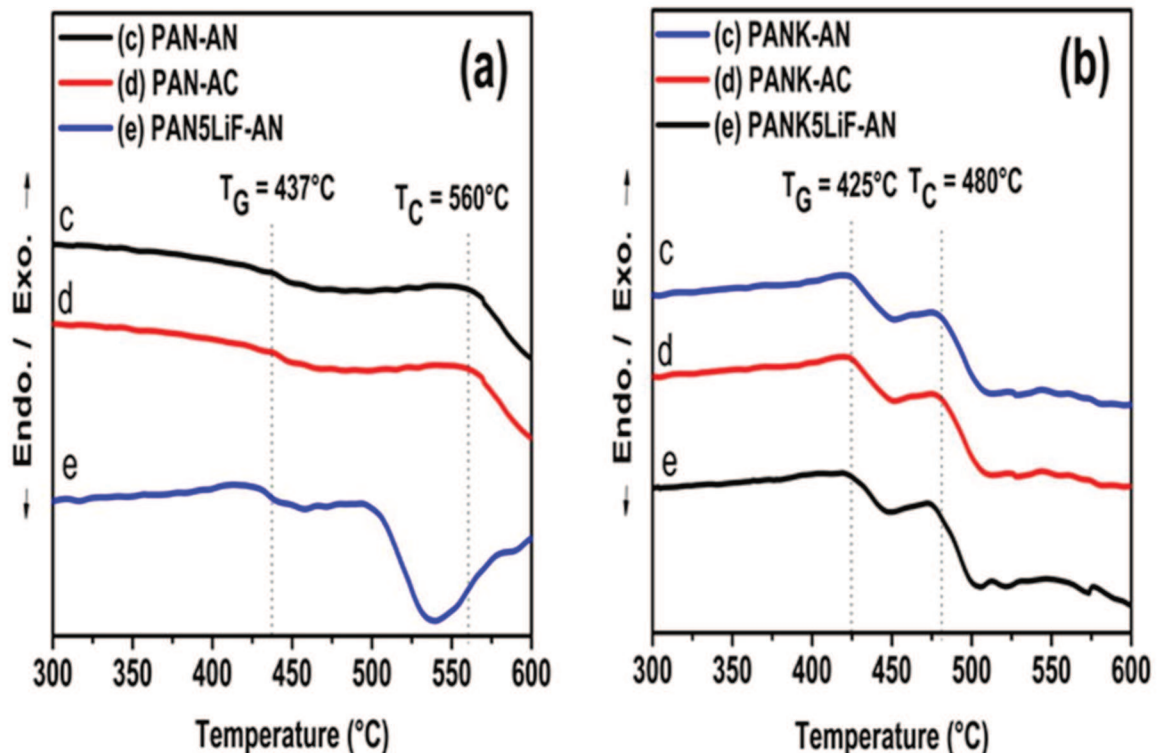


Figura 6.3 Termogramas de DTA referentes às Matrizes Vítreas a) PAN e b) PANK, em função da atmosfera de síntese e da adição de fluoretos.

Uma das propriedades relevantes de um vidro para a fabricação de fibras ópticas é a sua estabilidade à cristalização. Isto pode ser normalmente estimado a partir do parâmetro de Angell (GS) dado pela diferença entre $T_X - T_G$ [NASCIMENTO, 2005; SANTOS, 2006; TOSIC et. al., 2008; SUN et. al., 2010; PRASAD et. al., 2007; ESIN et. al., 2007; LEE et. al., 2006; SUBBALAKSHMI et. al., 2003; SENESCHAL et. al., 2005; ZHAO et. al., 2008]. Segundo CHEN [2005] e MANNING [2012], um vidro com valores $GS > 100$ °C é considerado como estável para o estiramento de fibras ópticas. Os valores dos parâmetros GS das amostras deste trabalho são mostrados na tabela 6.1. Esse parâmetro foi calculado pela diferença entre T_C e T_G , uma vez que não foi possível identificar T_X . Podemos observar que os valores são menores comparando com outras Matrizes hospedeiras e também menores do que 100 °C, mas os picos de cristalização não são bem definidos, de acordo com as figuras 6.3 a – b, indicando apenas uma organização molecular e, portanto uma elevada estabilidade térmica. Resultados semelhantes foram obtidos para todas as amostras deste trabalho em relação ao pico de cristalização e alterações das propriedades térmicas. Portanto, apresentam boa estabilidade térmica e são favoráveis ao estiramento de fibras ópticas.

Tabela 6.1 Termograma de DTA das Matrizes Vítreas PAN e PANK aquecida à taxa de 20 °C/min.

AMOSTRAS	T_C (°C)	T_G (°C)	$T_C - T_G$	REFERÊNCIA
PAN-AN	560	437	123	TRABALHO ATUAL
PAN-AC	560	437	123	TRABALHO ATUAL
PAN5LiF-AN	515	425	90	TRABALHO ATUAL
PANK-AN	480	425	58	TRABALHO ATUAL
PANK-AC	480	425	58	TRABALHO ATUAL
PANK5LiF-AN	466	420	46	TRABALHO ATUAL
FLUORFOSFATO	479	398	81	[LIAO 2006]
SILICATO	600	480	120	[KESABULU, 2014]
FOSFATO	427	271	156	[LANGAR, 2014]

As figuras 6.4 a – b representam os espectros de Transmitância (T) das Matrizes Vítreas PAN e PANK sintetizadas em atmosfera no ar (AN) e atmosfera controlada (AC), não dopadas e dopadas com fluoretos, onde as bandas a partir de

2750 nm confirmaram a presença da hidroxila (OH). Visando aplicação em fibras e amplificadores ópticos, o sucesso da transmissão e amplificação do sinal está relacionado com a redução de processos que causam transições não radiativas e atenuam o sinal. Portanto, é necessário reduzir o máximo possível a quantidade de hidroxila (OH), pois segundo a literatura [DAI et. al., 2005; RAYAPPAN et. al., 2013; YEU et. al., 2015; MEREIA et. al., 2016; YANG et. al., 2006], tem sido uma das principais causas desses processos não radiativos.

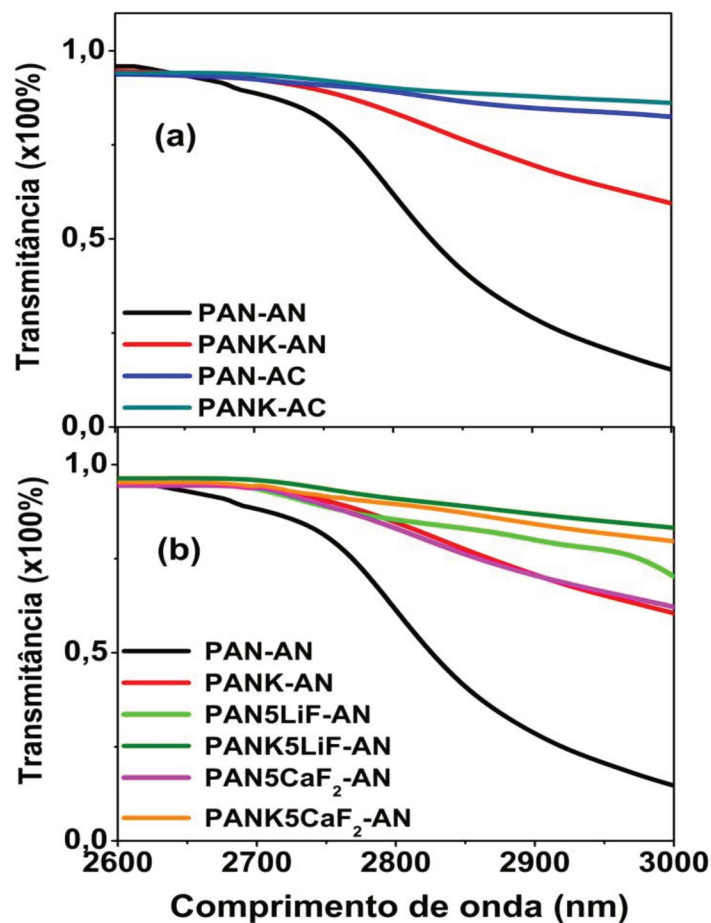


Figura 6.4 Espectros de Transmitância no visível e infravermelho próximo das Matrizes Vítreas PAN e PANK.

Na figura 6.4a pode-se observar um aumento na transmissão do sinal referente às amostras sintetizadas na atmosfera controlada. Essa melhora na transmitância está relacionada com a redução da densidade de hidroxila (OH) devido a uma pequena presença de oxigênio e hidrogênio na atmosfera de síntese.

Na figura 6.4b, observa-se também o aumento na transmitância do sinal relacionado à redução da hidroxila (OH) que ocorreu devido à presença de fluoretos. O flúor é mais eletronegativo que o oxigênio, assim, grande parte do hidrogênio existente no ar faz ligações com o flúor e não com o oxigênio, formando o gás Fluoreto de hidrogênio (HF) [ZHANG et. al., 2015; LINGANA et. al., 2015; BABU et. al., 2015; YANG et. al., 2006]. A eficiência quântica de um amplificador óptico pode ser afetada por processos que causam transições não-radiativas. Uma das principais causas desses processos é a transferência de energia entre os íons Er^{3+} e a hidroxila (OH^-). A diferença de energia entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$, referente à 3ª janela óptica, é igual a 6519 cm^{-1} . Esse valor corresponde ao segundo harmônico de vibração da hidroxila (OH^-), que pode ser superado por apenas 2 fônons, tornando-se mais provável que os processos de relaxação multifônon e relaxação cruzada [ZHOU et. al., 2009; ZOUÉ et. al., 2009].

A partir dos espectros de transmitância das figuras 6.4 a – b, o coeficiente de absorção, relacionada à hidroxila (OH), pode ser calculado usando a seguinte equação [FAN et. al., 2014; YAN et. al., 1995]:

$$\alpha_{OH} = \frac{1}{L} \cdot \ln \frac{1}{T} \quad (6.1)$$

Onde L é a espessura da amostra e T é a transmitância em torno de 3000 nm. A concentração de hidroxila (OH), pode ser estimado por [NIE et. al., 2007; HAYASHI et. al., 2006; SAKKA et. al., 1982]:

$$N_{OH} = \frac{N_V}{\varepsilon} \cdot \alpha_{OH} \quad (6.2)$$

Em que N_V é a constante de Avogadro e ε é a absorvidade molar no vidro, cujo valor é $49,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{mol}$ [NIE et. al., 2007; ARNADUOU et. al., 1986; MOREA et. al., 2016; MASSERA et. al., 2014]. A figura 6.5 e a tabela 6.2 mostram o comportamento da concentração de hidroxila (OH) em função da atmosfera de síntese e de fluoretos.

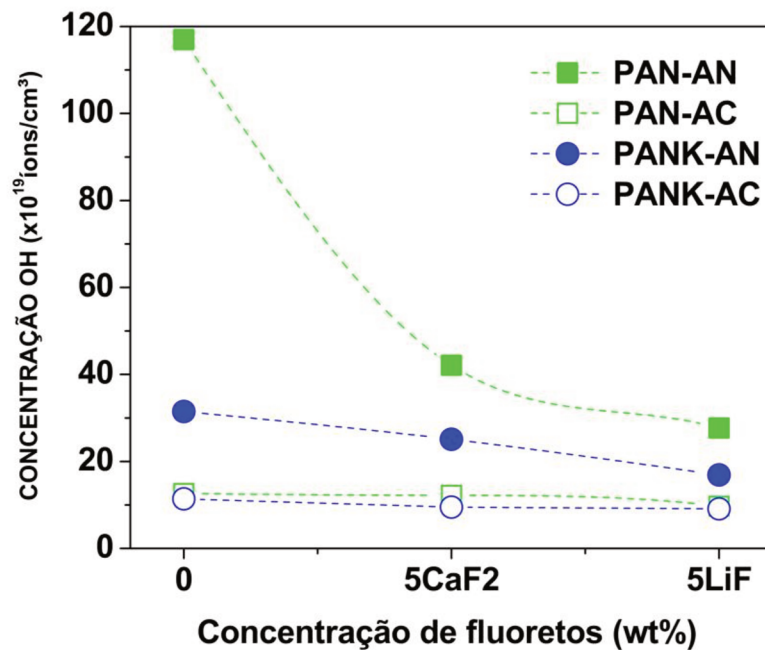


Figura 6.5 Concentrações de hidroxila N_{OH} (íons/cm³) das Matrizes Vítreas PAN e PANK.

Tabela 6.2 Concentrações de hidroxila N_{OH} (10^{18} íons/cm³) das Matrizes Vítreas PAN e PANK em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos.

AMOSTRAS	N_{OH}	AMOSTRAS	N_{OH}
PAN-AN	117	PANK-AN	31,5
PAN5CaF-AN	42,1	PANK5CaF-AN	25,1
PAN5LiF-AN	27,7	PANK5LiF-AN	16,9
PAN-AC	12,6	PANK-AC	11,4
PAN5CaF-AC	12,2	PANK5CaF-AC	9,5
PAN5LiF-AC	9,7	PANK5LiF-AC	9,1

A concentração de hidroxila N_{OH} foi estimada para as Matrizes Vítreas PAN e PANK, em que os menores valores correspondem às Matrizes PAN5LiF-AC e PANK5LiF-AC, com concentrações $9,7 \cdot 10^{18}$ (íons/cm³) e $9,1 \cdot 10^{18}$ (íons/cm³), respectivamente, conforme mostrado na tabela 5.3. A combinação da atmosfera de fusão e a dopagem com fluoretos influenciaram de forma significativa na concentração N_{OH} com reduções de 92 % e 71 % quando comparadas com as Matrizes PAN-AN e PANK-AN, respectivamente.

Pode-se observar que os melhores resultados são aqueles cuja síntese ocorreu em atmosfera controlada, mas a amostra **PANK5LiF-AN** apresentou resultados mais próximos em relação às melhores. A Matriz Vítreas **PANK5LiF-AN** foi sintetizada em atmosfera com ar e dopada com LiF (wt%), sendo esse processo mais vantajoso quando comparado a síntese em atmosfera controlada, uma vez que é mais rápido e um custo bem menor. Isto indica que pode ser também uma candidata promissora para aplicação em amplificador óptico. A tabela 6.3 apresenta as concentrações N_{OH} deste trabalho em comparação com outros resultados. Estas estimativas de N_{OH} corroboram com os resultados dos espectros de transmitância apresentadas nas figuras 6.4 a e b.

Tabela 6.3 Concentrações de hidroxila N_{OH} (10^{18} íons/cm³) das Matrizes Vítreas PAN e PANK comparadas com outros sistemas.

AMOSTRAS	N_{OH} (10^{18} ÍONS/CM ³)	REFERÊNCIA
PAN5LiF-AC	9,7	TRABALHO ATUAL
PANK5LiF-AC	9,1	TRABALHO ATUAL
PANK5LiF-AN	16,9	TRABALHO ATUAL
GERMANOTELURETO	24,4	[FENG, 2001]
SILICATO*	26,0	[NIE, 2007]
FLUORGERMANATO	8,15	[JIANG, 2009]
TELURETO*	14,7	[DAI, 2005]
FLUORFOSFATO	8,6	[BABU, 2015]

*Síntese em atmosfera controlada

Pode ser visto na tabela 6.3 que as concentrações N_{OH} dos sistemas vítreos deste trabalho (**PAN5LiF-AC** e **PANK5LiF-AC**) são maiores que (**FENG, 2001**), (**NIE, 2007**), (**DAI, 2005**) e menores que (**JIANG, 2001**) e (**BABU, 2015**). A partir desses resultados espera-se que os processos não radiativos para os presentes vidros sejam relativamente menores e, conseqüentemente, as propriedades espectroscópicas dos íons de Er^{3+} inseridos nessas matrizes sejam melhoradas em relação às matrizes sintetizadas em atmosfera normal (AN) e sem dopagem com fluoretos.

A técnica de Espalhamento Raman (ER) mede a diferença de energia entre a excitação e a emissão (energia das vibrações dos modos Raman das moléculas do material) que pode estar associada à perda energética a partir de processos multifônons. Esses processos de relaxação multifônons são responsáveis pela ocorrência de transições não-radiativas entre estados de energia, onde a diferença de energia dá-se na forma de fônons [GONZALES et al., 2003; NETO, 2009; JLASSI et al, 2010].

As Figuras 6.6a – d, mostram os Espectros Raman (ER) das Matrizes Vítreas PAN e PANK não dopadas e dopadas com fluoretos, e sintetizadas em atmosfera com ar e atmosfera controlada, em que é possível identificar os modos vibracionais característicos de cada uma delas. Os espectros Raman da matriz PAN consiste em 5 bandas características em: 350, 540, 700, 1190 e 1270 cm^{-1} , a matriz PANK consiste em 7 bandas características em: 335, 520, 585, 625, 760, 1050 e 1200 cm^{-1} , que estão relacionadas às vibrações do grupo fosfato [VIDEAU et. al., 1982; RASOOL et. al., 2017]. As ligações P – O, existentes em P_2O_5 da estrutura de vidro podem ser estudadas através dos espectros Raman. A rede fosfato é geralmente construída a partir do compartilhamento de unidades tetraédricas PO_4 . Dependendo do número de ligações pontes e não-pontes, os sítios são classificados de acordo com sua conectividade (Q^n) [VAN et. al., 1958]. Onde “n” é o número de oxigênio pontes por tetraedro de PO_4 .

A banda 335 e 350 cm^{-1} são atribuídas à vibração de deformação de cadeias de fosfato P – O – P [SOLTANI et. al., 2016; SDIRI et. al., 2014]. A banda 520 e 540 cm^{-1} correspondem às vibrações de flexão de modos O – P – O [KOULDELKA et. al., 1986; SREEDHAR et. al., 2017; BABU et. al., 2015; RASSOL et. al., 2017]. A banda a 585 cm^{-1} é devida à vibração assimétrica P – O de grupos Q^1 [STOCH et. al., 2016]. A banda fraca a 625 cm^{-1} pertence às vibrações de Al_2O_3 [VIDEAU et. al., 1982; GAN et. al., 1992]. A banda a 700 e 760 cm^{-1} são devido ao modo de alongamento simétrico O – P – O de grupos Q^2 [KIM et. al., 2003; TERMOUMI et. al., 2002; KONIDAKIS et. al., 2010]. As bandas a 1050 e 1190 cm^{-1} pode ser devido às vibrações de alongamento simétrico P – O – P de grupos Q^2 [SOLTANI et. al., 2016; JLASSI et. al., 2016]. As bandas a 1200 e 1270 cm^{-1} são devido às vibrações de alongamento simétrico terminal P=O de grupos Q^3 [GESTRAUD et. al., 2017; BABU et. al., 2015].

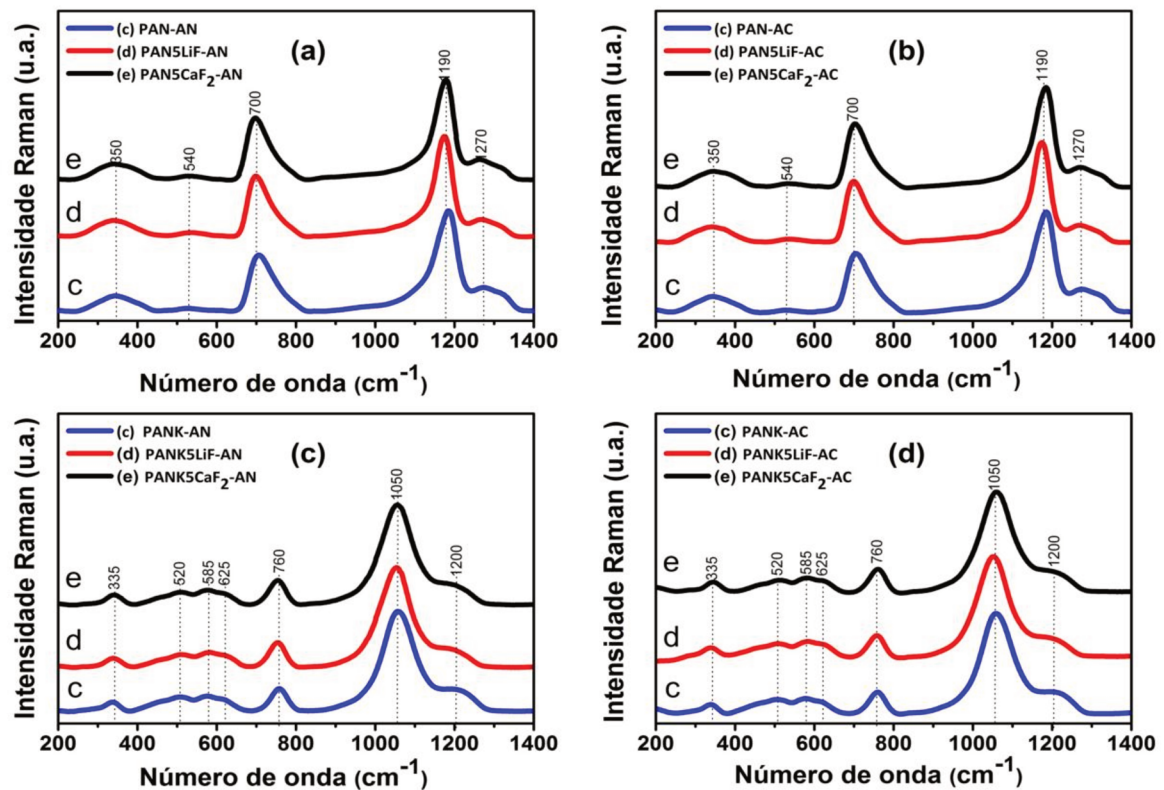


Figura 6.6 Espectro Raman das Matrizes Vítreas PAN e PANK sintetizadas em atmosfera com ar (AN), controlada (AC) e dopadas com fluoretos.

Os espectros Raman das figuras 6.6a – d apresentam modos vibracionais das Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** com picos mais intensos em 1190 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , respectivamente. A diferença de energia para a transição entre os estados ${}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ do íon de Er^{3+} é de 6519 cm^{-1} . Segundo a literatura, o processo de relaxação de multifônons é favorecido se esse valor corresponder a um múltiplo inteiro de um dos modos vibracionais do material [SHYU et al.,2010; REDDY et al., 2011; WINDISCH et al., 2011; GONZALES et al., 2003; SANTOS, 2006]. Dessa forma, para que ocorra o processo de relaxação multifônons pelos canais de picos mais intensos nessas Matrizes Vítreas são necessários 5, e 6 fônons, respectivamente. O processo é mais favorável para a Matriz **PAN**, pois são necessários menos fônons para ocorrer. A adição de fluoretos (LiF e CaF_2 com 5 wt%) e a atmosfera de síntese não provocaram deslocamento na energia máxima de fônons das Matrizes, conforme as figuras 6.6a – d, não alterando a quantidade de fônons necessários para a relaxação multifônons e a probabilidade de uma redução das transições não-

radiativas referente a esse processo. Esses resultados são melhores quando comparados a outros Sistemas Vítreos Fosfatos [BABU et. al., 2015; RASOOL et. a., 2017], dentre outros como mostra a tabela 6.4.

Tabela 6.4 Comparação das energias de fônons com outros sistemas vítreos.

AMOSTRAS	RAMAN OBSERVADO (CM ⁻¹)	REFERÊNCIA
PAN	1190	TRABALHO ATUAL
PANK	1050	TRABALHO ATUAL
FOSFATO*	1120	[SANTOS, 2010]
FOSFATO	1170	[SDIRI, 2014]
FLUORFOSFATO	1160	[BABU, 2015]
FLUORFOSFATO	1300	[LIAO, 2007]
FLUORFOSFATO	1135	[RASOLL, 2017]

*Síntese em atmosfera controlada

Pode-se observar na tabela 6.4 que a matriz vítrea PAN apresentou resultados melhores do que o vidro fluorfosfato (LIAO, 2007), mas a amostra PANK apresentou os melhores resultados quando comparada com os outros sistemas. Assim existe a probabilidade de menores taxas de transições não radiativas por relaxação multifônons para a matriz PANK, podendo assim contribuir para aumentar a eficiência quântica do dispositivo óptico.

6.1.3 Conclusão

Em conclusão, as Matrizes Vítreas PAN e PANK com composições nominais 60P₂O₅ . 10Al₂O₃ . 30Na₂O (mol%) e 40P₂O₅ . 20Al₂O₃ . 35Na₂O . 5K₂O (mol%), dopados com yLiF (y = 0,0 e 5,0 wt%) e zCaF₂ (z = 0,0 e 5,0 wt%), foram sintetizados em atmosfera no ar (AN) e atmosfera controlada (AC). As propriedades térmicas foram estudadas usando Análise Térmica Diferencial (DTA) e suas propriedades ópticas foram estudadas por meio de Absorção Óptica (AO) e Espectroscopia Raman (ER).

A partir dos termogramas de DTA, verificou-se que a estabilidade térmica da maioria dessas Matrizes Vítreas não atingiu o padrão mínimo ($G \geq 100^\circ\text{C}$) conforme a literatura, mas de acordo com os termogramas o pico de cristalização não está bem definido, indicando que possuem uma boa estabilidade térmica. A partir dos espectros de Absorção Óptica, foram determinados os espectros de Transmitância na região de absorção da hidroxila (OH) e concentrações N_{OH} em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos. Verificou-se um aumento considerável na transmissão do sinal e uma redução de aproximadamente 90% nas concentrações de hidroxila N_{OH} , indicando que a atmosfera de síntese e os fluoretos foram conjuntamente responsáveis pela redução da hidroxila (OH). A hidroxila é a principal responsável pelo aumento de processos não-radiativos, assim um amplificador óptico dopado com íons Er^{3+} teria o seu desempenho comprometido, pois ocorreria a redução da eficiência quântica da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, com emissão numa região em torno de 1531 nm, correspondente à terceira janela óptica. Essa região é muito utilizada para fibras e amplificadores ópticos.

Os espectros Raman (ER) mostraram que as quantidades de fluoretos inseridas nas Matrizes Vítreas e a atmosfera de síntese não influenciaram de forma significativa na energia máxima de fônon, mas o vidro **PANK** apresentou menor energia de fônon quando comparado com o vidro **PAN** deste trabalho e com outros trabalhos, indicando que a probabilidade de processos não radiativos por relaxação multifônons nessa Matriz é relativamente menor. Assim, os resultados deste trabalho indicam que a Matriz Vítreo **PANK** é um hospedeiro promissor para aplicação em fibras e amplificadores ópticos.

6.1.4 Referências

A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Férid, Journal of Luminescence 148 (2014) 249.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.12.008>

A.A. Reddy, S.S. Babu, K. Pradeesh, C.J. Otton, G. Vijaya Prakash, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 4047.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.016>

BABU S, SESHADRI M., REDDY P. Spectroscopic and laser properties of Er³⁺ doped fluoro-phosphate glasses as promising for broadband optical fiber lasers and amplifiers. *Materials Research Bulletin*, 70 (2015) 935-944.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.033>

C.R. Kesavulu, V.B. Sreedhar, C.K. Jayasankar, K. Jang, D.-S. Shin, S.S. Yi, *Materials Research Bulletin* 51 (2014) 336.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.023>

CHEN H., LIU Y. H., ZHOU Y. F., JIANG Z. H. Spectroscopic properties of Er³⁺ doped tellurite glass for 1,55 μm optical amplifier. *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 286-290.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.051>

DAI S., XIANG W., XU T., NIE Q., SHEN X. Effect of radiation trapping of the emission properties of Er³⁺: 4I13/2 \rightarrow 4I15/2 transition in oxide glasses. *Optical Materials* 30 (2008) 1355-1360.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.06.014>

FAN X., LI K., LI X., KUAN P. Spectroscopic properties of 2.7 μm emission in Er³⁺ doped telluride glasses and fibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 615 (2014) 475-481.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.095>

FENG X., TANABE S., HANADA T. Spectroscopic properties of erbium-doped ultraphosphate glasses for 1500 nm amplification. *Journal of Applied Physics* 89, 3560 (2001) doi: 10.1063/1.1352687.

<https://doi.org/10.1063/1.1352687>

GONZALEZ P., SERRA J., LISTE S., CHIUSI S., LEON B., PEREZ M. Raman spectroscopic study of bioactive silica based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 320 (2003) 92-99.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00013-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00013-9)

Arul Rayappan, K. Marimuthu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 1570.

<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2013.05.025>

J. Yue, T. Xue, F. Huang, M. Liao, Y. Ohishi, *Journal of Non-Crystalline Solids* 408 (2015) 1.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.006>

JIANG S., LUO T., HWANG B. Er³⁺ doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length. *Journal of Non-crystalline Solids*, 263&264 (2000) 364-368.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00646-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00646-8)

JLASSI I., ELHOUCHEH H. FERID M. BARTHOUC C. Judd-Ofelt analysis and improvement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding P₂O₅, *Journal of Luminescence* 130 (2010) 2394–2401.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.026>

LIAO M., L. HU, Z. DUAN, L. ZHANG, L. WEN. *Appl. Phys. B*, 86, 83-89 (2007).

<https://doi.org/10.1007/s00340-006-2410-z>

LINGANA K., SURESH K., JUS., HAN W. Optical properties of Er³⁺ doped K-Ca-Al fluorophosphate glasses for optical amplification at 1.53 μm. *Optical Materials Express* (2015) 2213-2221.

MASSERA J., SEVRETTE B., PETIT L., KOPONEN J. Effect of partial crystallization on the thermal, optical, structural and Er³⁺ luminescence properties of silicate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 147 (2014) 1099-1109.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.064>

MOREA R., MIGUEL A., MATE B., GONZADO J. Er³⁺ doped fluoretellurite thin film glasses with improved photoluminescence emission at 1.53 μm. *Journal of Luminescence*, 170 (2016) 778-784.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.031>

N. Sdiri, H. Elhouichet, H. Dhaou, F. Mokhtar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 117 (2014) 309.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.017>

NASCIMENTO, M. L. F.; L. A. Souza; E. B. Ferreira; E. D. Zanotto. Can glass stability parameters infer glass-forming ability? *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3296-3308.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.013>

NETO, E. Sínteses, Caracterizações e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmi. 2009. 195 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

NIE Q., LU L., XU T., ZHANG X. Effect os hydroxyl groups on Er³⁺ doped Bi₂O₃ – B₂O₃ – SiO₂ glasses. *Journal of Physics and Chermistry of Solids* 68 (2007) 477-481.

<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2006.10.003>

PRASAD S.V.G.V.A., REDDY M.S., KUMAR V.R. VEERAIHAH N. Specific features of photo and thermoluminescence of Tb³⁺ ions in BaO – M₂O₃ (M = Ga, Al, In) – P₂O₅ glasses. *JournalofLuminescence* 127 (2007) 637–644.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.03.011>

RASOOL S., JAMALIAH B., SURESH K., MOORTHY R. Spectroscopic properties of Er³⁺ doped phosphate based glasses for broadband 1.54 μm emission. *Journal of Molecular Structure* 1130 (2017) 837-843.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.10.090>

RAYAPPAN I., MARIMUTHU K. Luminescence spectra structure of Er³⁺ doped álcali borate and fluoroborate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 1570-1577.

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.05.025>

SANTOS, J. Estudos de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicação em Fibras Ópticas e Guias de Ondas Planares. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SENESCHAL K., F. Smektala, B. Bureau, M. Le Floch, S. Jiang, J. Lucas, N. Peyghambarian. *Materials Research Bulletin* 40, 1433-1442 (2005).

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.05.004>

SHYU J.J., CHIANG, C.C. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 2720-2725 (2010).

<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03803.x>

SUBBALAKSHMI P., VEERAAIAH N. Optical absorption and Fluorescence properties of Er³⁺ ion in MO-WO₃-P₂O₅ glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1027-1035.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00370-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00370-0)

SUN T., XIAO H., GUO W., HONG X. Effect of Al₂O₃ content on BaO – Al₂O₃ – B₂O₃ – SiO₂ glass sealant for solid oxide fuel cell. *Ceramics International* 36 (2010) 821–826.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.045>

TOSIC M.B., ZIVANOVIC V.D., GRUJIC S.R., STOJANOVIC J.N., NIKOLIC J.D. A study of the primary crystallization of a mixed anion silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3694–3704.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.011>

YAN Y., FABER A.J., WAAL H. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 181 (1995) 283-290.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(94\)00528-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(94)00528-1)

YANG G. F., ZHANG Q.Y., ZHAO S.Y., DENG Z.D., YANG Z. M., JIANG Z.H. Dehydration of Er³⁺ doped phosphate glasses using reactive agent bubble flow method. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 827–831.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.020>

YUE J., XUE T., HUANG F., LIAO M., OHISHI Y. Thermally stable mid-infrared fluorotellurite glass with low OH content. *Journal of Non-Crystalline Solids* 408 (2015) 1-6.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.006>

Z. Yang, Z. Jiang, *Journal of Luminescence* 121 (2006) 149.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.11.005>

ZHAO C., YANG G.F., ZHANG Q.Y., JIANG Z.H. Spectroscopic properties of GeO₂- and Nb₂O₅- modified tellurite glasses doped with Er³⁺. *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 617-622.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.072>

ZHOU Y., GAI N., WANG J., CHEN F. YANG G. Effect of hydroxyl groups on Er³⁺ doped bismuth-borate glass and fiber. *Journal of Luminescence* 129 (2009) 277-282.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.10.003>

ZOUE C., CHEN J., SHIH P. Effect of dehydroxylation on the structure and properties of ZnCl₂-ZnO-P₂O₅ glasses. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 628-631.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.01.022>

6.2 Efeito da atmosfera de síntese e da adição de fluoretos nos parâmetros espectroscópicos de íons Er^{3+} em vidros fosfatos

6.2.1 Resumo

As Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** com composições nominais $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) e $40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ (mol%), dopados com $y\text{LiF}$ ($y = 0,0$ e $5,0$ wt%) e $z\text{CaF}_2$ ($z = 0,0$ e $5,0$ wt%) e concentração de $x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,0$ e $1,0$ wt%), foram sintetizadas pelo método de fusão em atmosfera no ar (AN) e atmosfera controlada (AC). A partir dos espectros de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT), a teoria de Judd-Ofelt (JO) foi aplicada para determinar as propriedades espectroscópicas dos íons de Er^{3+} . O tempo de vida e a eficiência quântica da transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ foram analisados em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos. Verificou-se que a densidade de hidroxila (OH) é determinante quanto aos parâmetros espectroscópicos de Er^{3+} inseridos nas matrizes vítreas **PAN** e **PANK**, e que pode ser reduzida tanto sintetizadas em atmosfera controlada (AC) como ao adicionar LiF ou CaF_2 . Esses resultados são melhores em comparação com outros sistemas vítreos, indicando claramente que essas amostras são materiais potenciais para aplicação em amplificadores ópticos na região de $1,53 \mu\text{m}$.

6.2.2 Resultados e Discussões

As bandas de absorção das figuras 6.7a – b na região do ultravioleta ao infravermelho próximo, correspondem às transições eletrônicas permitidas entre o estado fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ e os de maior energia para os íons Er^{3+} . As bandas de absorção das figuras 6.7c – d foram ampliadas a partir das figuras 6.7a – b e correspondem às transições entre o estado fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ e o estado excitado ${}^4\text{I}_{13/2}$. Essas energias foram identificadas com base na literatura [**CARNALL, 1965**]. Esses espectros de Absorção Óptica correspondem às Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** não dopadas e dopadas com íons Er^{3+} e com fluoretos, cuja síntese ocorreu em atmosfera com ar (AN) e atmosfera controlada (AC). Podemos observar que as bandas não mudam de posição, comprovando o que é relatado na literatura, em que os níveis de energia dos íons Er^{3+} são definidos pelas interações entre os elétrons (Coulombiana) e a interação spin-órbita. O campo cristalino do hospedeiro tem

pouca influência nos níveis de energia dos Terras Rara (TR), um vez que existe a blindagem eletrostática dos orbitais 5s e 5p que possuem uma extensão radial maior. Mas essa influência do campo cristalino (potencial perturbativo gerado pelos íons vizinhos dos terras rara) é responsável pelo efeito Stark, causando a quebra da degenerescência dos estados J (gerado pela interação spin-órbita), alargando as bandas de absorção mostradas nas figuras 6.7c – d [SERQUEIRA et. al., 2013; RIVEIRA et. al., 2014; LEAL et. al., 2015; DESIRENA et. al., 2012; GHOSH et. al., 2019].

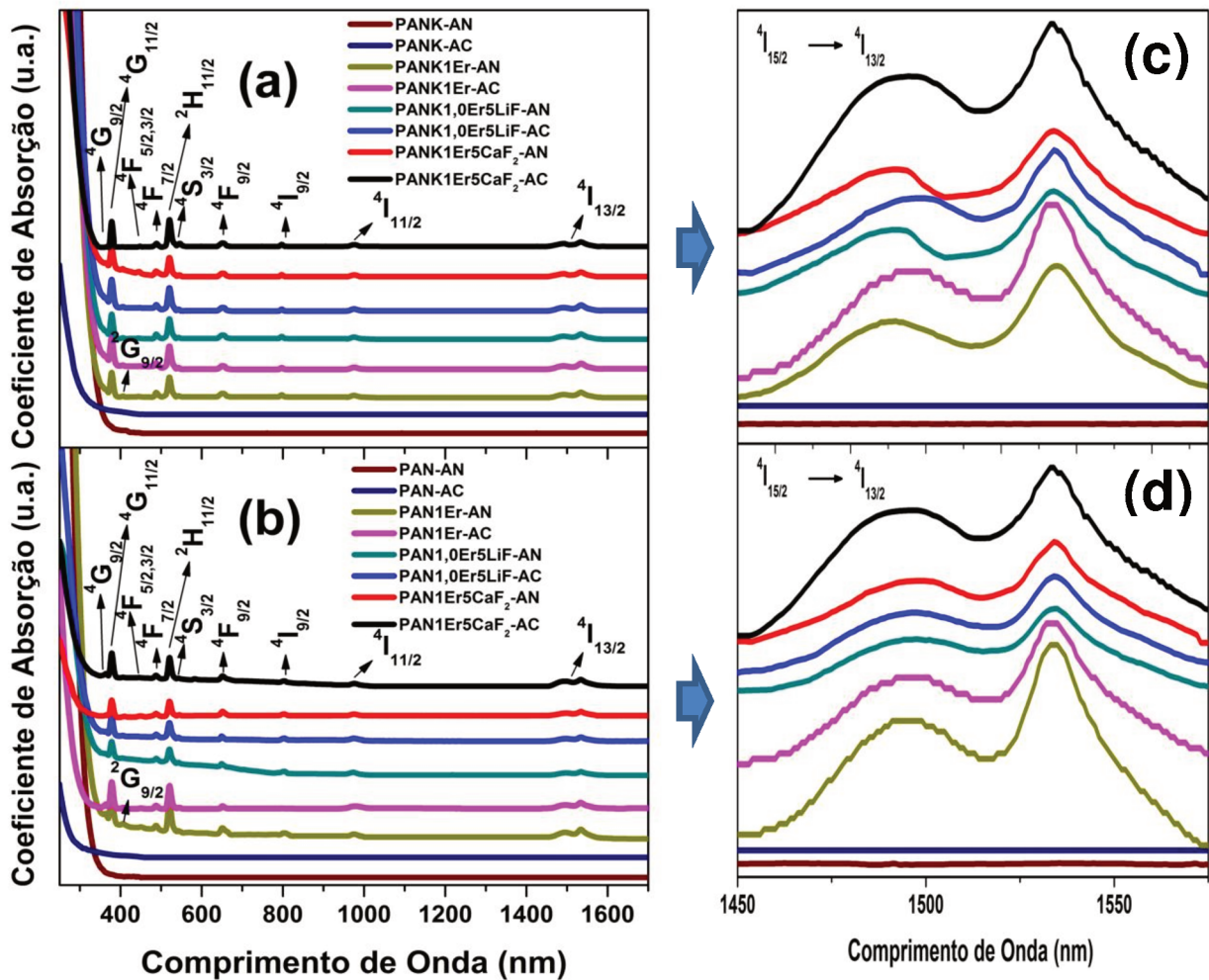


Figura 6.7 Espectros de Absorção Óptica das Matrizes Vítreas dopadas com fluoretos e sintetizadas em atmosfera com ar e controlada: a) PANK; b) PAN.

Os valores das densidades, concentrações de Er_2O_3 e índice de refração das Matrizes Vítreas PAN e PANK, estão mencionados na tabela 6.5. Esses resultados foram aplicados na teoria de Judd-Ofelt.

Tabela 6.5 Densidades (ρ) em g/cm³, concentrações (N) de Er₂O₃ (1019 íons/cm³) e índice de refração (n) das Matrizes Vítreas PAN e PANK.

MATRIZ VÍTREA	ρ	N	n	MATRIZ VÍTREA	ρ	N	n
PAN1Er-AN	2,491	8,061	1,492	PANK1Er-AN	2,521	8,041	1,538
PAN1Er-AC	2,493	8,722	1,494	PANK1Er-AC	2,526	8,672	1,539
PAN1Er5LiF-AN	2,534	8,371	1,515	PANK1Er5LiF-NA	2,556	9,011	1,552
PAN1Er5CaF-AN	2,642	7,643	1,542	PANK1Er5CaF-NA	2,671	7,991	1,565
PAN1Er5LiF-AC	2,537	8,112	1,516	PANK1Er5LiF-AC	2,559	8,952	1,551
PAN1Er5CaF-AC	2,649	7,733	1,541	PAN1Er5CaF-AC	2,678	8,172	1,564

As densidades e os índices de refração dos vidros praticamente não sofrem alterações em função da atmosfera de síntese, porém com a adição dos fluoretos, os valores aumentaram, apresentando maiores valores de n e ρ os vidros dopados com CaF₂ em relação aos vidros com LiF. Esse comportamento para as densidades está relacionado com o fato do cátion Ca²⁺ apresentar uma massa molar (assim como raio atômico) maior que a do cátion Li⁺ [JIANG et. al., 2000; RIVERA et. al., 2014; LINGANA et. al., 2015], resultando em uma rede vítrea menos compactada e massa maior. Segundo [JIANG et. al., 2000], o índice de refração é diretamente proporcional à polarizabilidade da molécula, que aumenta com o raio atômico do átomo. O raio atômico do Ca²⁺ é maior do que o Li¹⁺, tornando a polarizabilidade maior. Dessa forma o índice de refração da amostra com CaF₂ é maior do que a amostra com LiF.

A partir dos espectros de Absorção Óptica (figura 6.7), dos valores das densidades, concentrações de Er₂O₃ e índice de refração mostrados na tabela 6.5, utiliza-se as equações 3.120 e 3.122 para obter os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt (Ω_λ , $\lambda = 2, 4$ e 6). Uma vez que esses parâmetros tenham sido obtidos, eles podem ser usados para obter a probabilidades de emissão (equação 3.129), tempo de vida radiativo (equação 3.134) e eficiência quântica (equação 3.138) [BOETI et. al., 2015; DOUSTI et. al., 2015; AWANNG et. al., 2013; KESAVULU et. al., 2014, JABA et. al., 2009].

As figuras 6.8a – b mostram o comportamento dos parâmetros de intensidade Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos. Observa-se que o parâmetro Ω_2 para as duas Matrizes Vítreas sem fluoretos e sintetizadas em atmosferas diferentes apresentam valores semelhantes, porém ocorre uma redução deste parâmetro quando dopadas com fluoretos, mantendo-se praticamente constante independente da atmosfera de síntese. O comportamento do parâmetro Ω_6 é similar ao de Ω_2 , enquanto que Ω_4 permanece praticamente constante para todas as amostras.

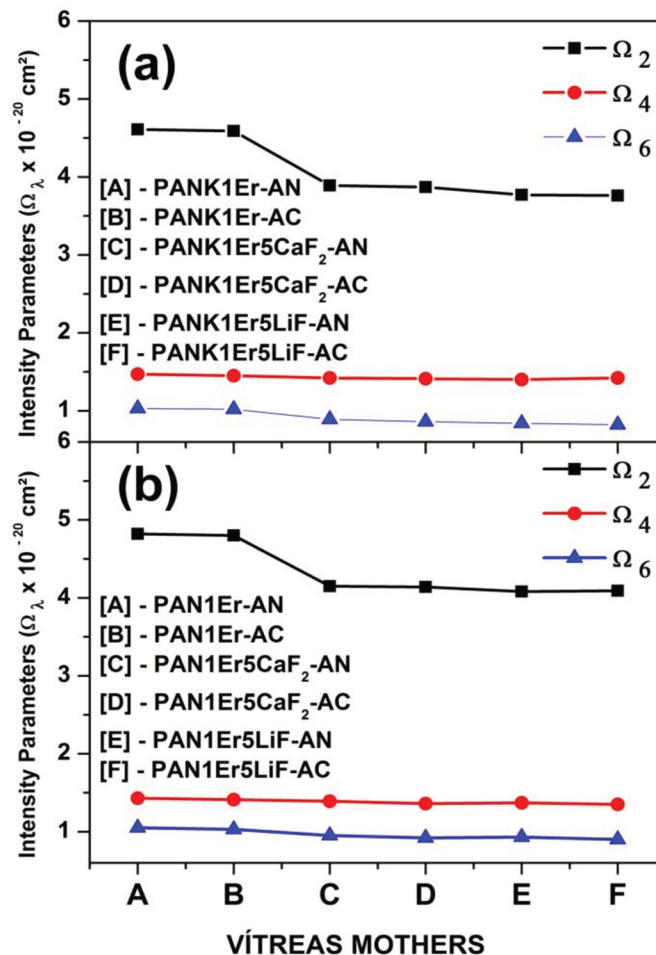


Figura 6.8 Comportamento dos parâmetros $\Omega_{2,4,6}$ de Judd-Ofelt em função da atmosfera de síntese e da concentração de fluoretos nas Matrizes Vítreas: a) PANK; b) PAN.

De acordo com a literatura, Ω_2 revela a assimetria do ambiente local ao redor do sítio de TR. Desta forma, quanto menor o valor de Ω_2 , maior a simetria local [SESHADRI et. al., 2010; SERQUEIRA et. al., 2013; SERQUEIRA et. al., 2011; MAAQUI et. al., 2016]. O parâmetro Ω_6 está relacionado com a rigidez do material,

enquanto que o parâmetro Ω_4 revela as interações entre os TR, ou seja, este parâmetro modifica de acordo com a distância entre os TR [SERQUEIRA et. al., 2013; SERQUEIRA et. al., 2011 MIGUEL et. al., 2013 ; SHI et. al., 2011]. Neste trabalho, Ω_2 praticamente não variou para as matrizes sem fluoretos, independente da atmosfera de síntese, mas sofreu uma redução quando as matrizes foram dopadas com fluoretos. Esses resultados mostram que as matrizes sem fluoretos têm estruturas semelhantes, enquanto que as dopadas com fluoretos, apresentam estruturas diferentes com uma simetria local relativamente maior, ou seja, uma maior organização nas vizinhanças do TR. Verifica-se que Ω_6 apresenta o mesmo valor para as matrizes sem fluoretos, mas observa-se uma pequena redução para as matrizes dopadas com fluoretos, diminuindo a sua rigidez. Os valores para os parâmetros Ω_4 praticamente não variou, o que já era esperado, uma vez que não houve variação na concentração dos íons de Er^{3+} . A tabela 6.6 mostra os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ) em diferentes hospedeiros. O valor obtido para Ω_2 para **PAN1Er-AN** e **PANK1Er-AN**, é maior do que praticamente todos os sistemas vítreos de outros trabalhos, indicando uma relativa baixa simetria em torno dos íons de Er^{3+} em nossas amostras. A rigidez (relacionado com o parâmetro Ω_6) foi encontrada menor do que a maioria dos outros sistemas, indicando que a rigidez é um pouco menor.

Tabela 6.6 Comparação dos parâmetros de intensidade J-O ($\Omega_{2,4,6}$) com outros sistemas vítreos. Todos os parâmetros são expressos em 10^{-20} cm^2 .

AMOSTRAS	Ω_2	Ω_4	Ω_6	REFERÊNCIA
PAN1Er-AN	4,82	1,43	1,05	TRABALHO ATUAL
PANK1Er-AN	4,59	1,45	1,03	TRABALHO ATUAL
ANTIMÔNIO	4,05	1,14	0,73	[HAMZAOU, 2012]
FOSFATO	3,91	1,97	2,57	[LANGAR, 2014]
GERMANATO	4,48	2,15	0,73	[WEI, 2014]
FLUORFOSFATO	5,08	0,69	1,45	[MOORTHY, 2007]
TELURETO	4,28	1,68	1,38	[DAMAK, 2014]

As figuras 6.9a – b representam os espectros de Absorção Óptica das Matrizes Vítreas sintetizadas em atmosfera com ar e atmosfera controlada, não

dopadas e dopadas com fluoretos, onde as bandas a partir de 2750 nm confirmam a presença da hidroxila (OH).

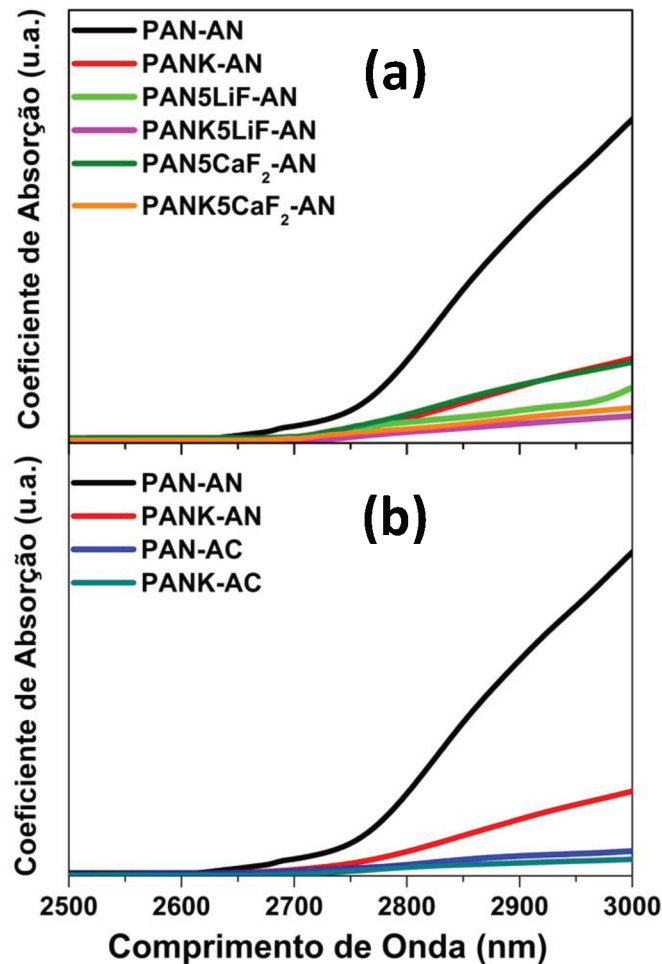


Figura 6.9 Espectros de Absorção Óptica das Matrizes Vítreas PAN e PANK: a) dopadas com fluoretos e sintetizadas em atmosfera com ar (AN); b) sintetizadas em atmosfera com ar (AN) e atmosfera controlada (AC).

Na figura 6.9b, as áreas sob a curva das bandas de hidroxila (OH) referente às amostras sintetizadas na atmosfera controlada, sofreram uma considerável redução devido a uma pequena presença de oxigênio e hidrogênio na atmosfera controlada. Na figura 6.9a, a redução da hidroxila (OH) ocorreu devido à presença de fluoretos. O flúor é mais eletronegativo que o oxigênio, assim, grande parte do hidrogênio existente no ar faz ligações com o flúor e não com o oxigênio, formando o gás Fluoreto de hidrogênio (HF) [YANG et. al., 2006; RAYAPPAN et. al., 2013;

ZHANG et. al., 2015; LINGANA et. al., 2015; BABU et. al., 2015; MEREIA et. al., 2016].

As figuras 6.10a – b mostram os espectros de emissão em torno de 1531 nm referente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, sendo esta muito útil para comunicação óptica. Os espectros de emissão foram registrados usando o comprimento de onda em 980 nm como linha de excitação. A intensidade e a largura da meia altura (FWHM) da banda de emissão foram estudadas em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos.

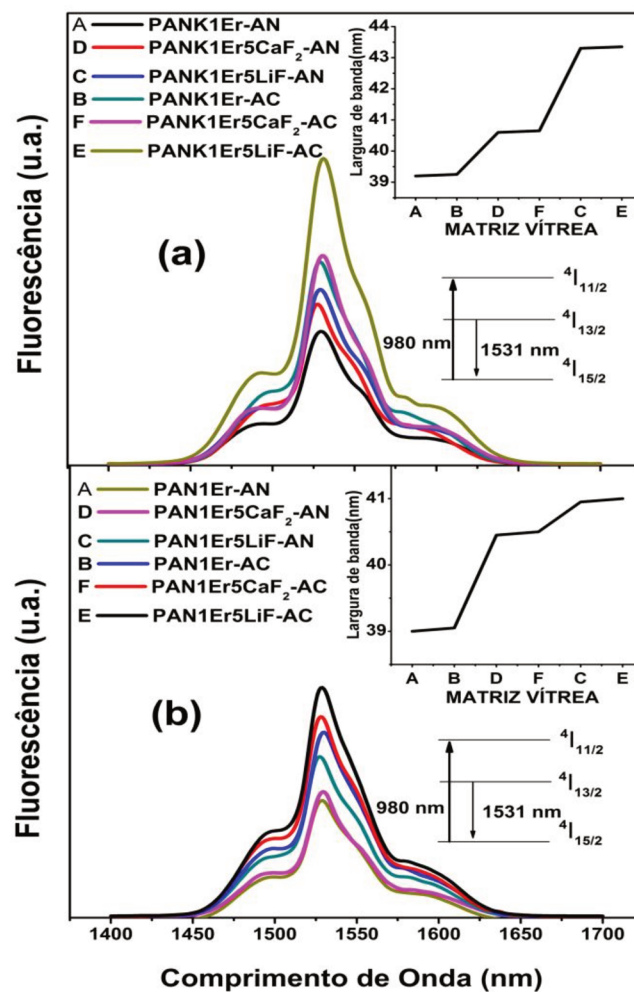


Figura 6.10 Espectros de emissão das Matrizes Vítreas dopadas com fluoretos e sintetizada em atmosfera com ar e controlada: a) PANK; b) PAN.

Observa-se um aumento na intensidade da banda de emissão para as duas Matrizes Vítreas dopadas com Er_2O_3 (1 wt%). Conforme os resultados dos espectros de absorção óptica mostrados nas figuras 6.9a – b, a síntese em atmosfera controlada e a adição de fluoretos contribuíram para reduzir a formação de grupos

hidroxila (OH) e conseqüentemente, para a redução das transições não radiativas, que diminuem o tempo de vida do nível metaestável $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} . É sabido que esses grupos hidroxila (OH) são considerados como supressores eficazes da luminescência [DESIRENA et. al., 2006; YAN et. al., 1995; DAMODARAI et. al., 2018].

Na inserção das figuras 6.10a – b, mostra o aumento da largura da meia altura (FWHM) da banda de emissão em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos. O aumento das divisões Stark desses níveis é responsável pelo aumento da largura da meia altura (FWHM) das bandas, que ocorre devido à influência do campo cristalino modificado pela mudança estrutural [SERQUEIRA et. al., 2013; TAKEBE et. al., 1994; LIAO et. al., 2007; JIANG et. al., 2000; YANG et. al., 2006; PISARSKI et. al., 2014].

Estes resultados corroboram com os valores do parâmetro de intensidade Judd-Ofelt Ω_2 , que está relacionado com as mudanças estruturais, em que sofreu alteração com a adição de fluoretos. A tabela 6.7 mostra os valores da largura da meia altura (FWHM) da banda de emissão em diferentes hospedeiros. Os valores obtidos para PAN1Er5LiF-AC e PANK1Er5LiF-AC são maiores do que os sistemas em [BABU et. al., 2015, JIANG et. al., 2000, TIAN et. al., 2011; FENG et. al., 2001] e menores quem em [MIGUEL et. al., 2013; DAI et. al., 2006; SHI et. al., 2011]. Isto indica que os sistemas vítreos deste trabalho são favoráveis para amplificadores ópticos com uma relativa banda larga.

Tabela 6.7 Largura da meia altura (FWHM) da banda de emissão das Matrizes Vítreas PAN1Er5LiF-AC e PANK1Er5LiF-AC comparadas com outros sistemas.

AMOSTRAS	FWHM (nm)	REFERÊNCIA
PAN1Er5LiF-AC	41,0	TRABALHO ATUAL
PANK1Er5LiF-AC	43,5	TRABALHO ATUAL
FLUORFOSFATO	35,0	[BABU, 2015]
FOSFATO*	37,0	[JIANG, 2009]
FLUORFOSFATO	38,0	[TIAN, 2011]
SILICATO*	40,0	[FENG, 2001]
TELURETO*	52,0	[DAI, 2005]
TELURETO	64,0	[MIGUEL, 2013]
GERMANATO	53,0	[SHI, 2011]

*ATMOSFERA CONTROLADA

O comportamento do tempo de vida do estado metaestável $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} e a eficiência quântica são mostrados nas figuras 6.11a – b. Um tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ relativamente alto favorece o ganho do laser e contribui para aumentar a eficiência quântica dada pela equação 6.3, que está relacionado com os fótons absorvidos e emitidos no processo de amplificação da radiação eletromagnética [REGALSKI, 1995].

$$\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}, \quad (6.3)$$

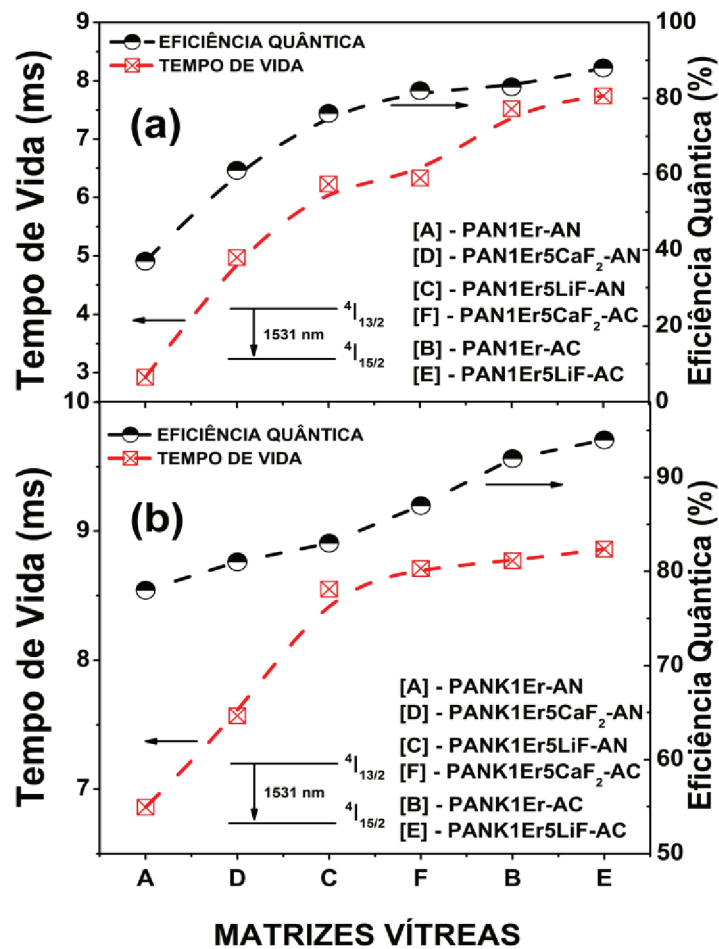


Figura 6.11 Variação do tempo de vida e eficiência quântica do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} inseridos na Matrizes Vítreas dopadas com fluoretos e sintetizada em atmosfera com ar e controlada: a) PAN; b) PANK.

Para as duas Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK**, dopadas com a mesma porcentagem em peso de Er_2O_3 (1 wt%), a atmosfera de síntese e a adição de fluoretos contribuíram de forma significativa para diminuir os grupos hidroxila (OH),

conforme os resultados dos espectros de absorção óptica (AO) mostrados nas figuras 6.9a – b. Dessa forma, os processos de transição não radiativos sofreram uma redução, contribuindo para aumentar a eficiência quântica da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e o tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} . A Matriz Vítreo **PANK1Er5LiF-AC** apresentou os melhores resultados, porém foram encontrados valores próximos para as Matrizes **PAN1Er5LiF-AC** e **PANK1Er5LiF-AN**, sendo esta última sintetizada em atmosfera com ar (AN), cujo tempo e o custo de síntese são bem menores. A tabela 6.8 mostra os tempos de vida deste trabalho e de outros vidros dopados com íons de Er^{3+} .

Tabela 6.8 Comparação dos tempos de vida do nível $^4I_{13/2}$ e eficiência quântica (η) com outros sistemas vítreos.

AMOSTRAS	τ_{exp} (ms)	η (%)	REFERÊNCIA
PANK1Er5LiF-AN	8,55	83	TRABLAHO ATUAL
PANK1Er5LiF-AC	8,86	94	TRABALHO ATUAL
PAN1Er5LiF-AC	7,74	88	TRABALHO ATUAL
FOSFATO	2,04	83	[SOLTANI, 2015]
FOSFATO**	8,44	89	[TIAN, 2011]
TELURETO**	7,30	93	[RIVERA, 2014]
FOSFATO*	5,41	61	[LINGANA, 2015]
TELURETO	3,35	90	[MAAQUI, 2016]

*Dopado com fluoreto; **Atmosfera Controlada.

Pode ser visto que o tempo de vida e eficiência quântica dos sistemas vítreos deste trabalho é maior quando comparado com outros resultados, assim os presentes vidros são adequados hospedeiros para os íons de Er^{3+} visando aplicação em amplificadores ópticos com emissão em torno de 1531 nm.

6.2.3 Conclusão

Vidros fosfatos dopados com íons Er^{3+} e fluoretos foram sintetizados em atmosfera com ar (AN) e atmosfera controlada (AC). A partir das técnicas de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com Resolução

Temporal (PLRT), a teoria de Judd-Ofelt (JO) foi utilizada para determinar as propriedades espectroscópicas dos íons de Er^{3+} , como tempo de vida radiativo e eficiência quântica em função da atmosfera de síntese e da adição de fluoretos. As áreas sob a curva das bandas de absorção (figura 6.9) referente à hidroxila (OH) diminuíram consideravelmente, as intensidades e as larguras da meia altura (FWHM) das bandas de emissão (figura 6.10) sofreram um aumento. O tempo de vida do estado metaestável $^4I_{13/2}$ e a eficiência quântica apresentaram valores relativamente maiores do que outros sistemas vítreos. A atmosfera de síntese e a adição de fluoretos contribuíram para reduzir a densidade de hidroxila (OH), considerada uma das principais causas da supressão da luminescência. O parâmetro de intensidade Ω_2 das matrizes deste trabalho apresentou valores maiores comparado com outros sistemas, indicando que o ambiente local ao redor do TR é mais simétrico. Os melhores resultados para o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ e a eficiência quântica são referentes à Matriz Vítreo **PANK1Er5LiF-AC** cujos resultados são, respectivamente, 8,86 ms e 94 %. Mas a Matriz **PANK1Er5LiF-AN** apresentou resultados próximos sendo 8,55 ms e 83 %, respectivamente. O processo para obter esta última é mais simples, pois a síntese ocorreu em atmosfera com ar (AN) e, visando uma produção em larga escala, o custo-benefício seria melhor. Os resultados dessas Matrizes Vítreas são relativamente melhores quando comparados a outros sistemas vítreos. Assim, os resultados deste trabalho indicam que esses vidros são hospedeiros promissores para aplicação em fibras e amplificadores ópticos para emissão em torno de 1531 nm.

6.2.4 Referências

AMARNATH, S. SURENDRA, K. PRADEESH, C.J. OTTON, G, VIJAYA. Journal of Alloys and Compounds. 509, 4047-4052, (2011).

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.016>

AWANG A., GHOSHAL S., SAHAR M., SOUSTI M., NAWAZ F. Enhanced spectroscopic properties and Judd-Ofelt parameters of Er doped tellurite glass: Effect of gold nanoparticles. Current Applied Physics 13 (2013) 1813-1818.

<https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.06.025>

BABU S, SESHADRI M., REDDY P. Spectroscopic and laser properties of Er³⁺-doped fluoro-phosphate glasses as promising for broadband optical fiber lasers and amplifiers. *Materials Research Bulletin*, 70 (2015) 935-944.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.033>

BOETTI N., LOUSTEAU J., CHIASERA A, FERRARI A. Thermal stability and spectroscopic of erbium-doped niobic-tungsten-tellurite glasses for laser and amplifier devices. *Journal of Luminescence*, 132 (2012) 1265-1269.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.12.057>

C.R. Kesavulu, V.B. Sreedhar, C.K. Jayasankar, K. Jang, D.-S. Shin, S.S. Yi, *Materials Research Bulletin* 51 (2014) 336.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.023>

CAMARGO A.S.S. Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺, 2003. 193 f. Tese (Doutorado em ciências), Instituto de Física de São Carlos, São Carlos.

CARNALL, W. T.: Argonne National Lab. Report. ANL, 78 –XX – 95, 1978.

CARNALL, W. T.; Fields, P. R.; Wybourne, B.G. "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution.I." *J. Chem. Phys.* 42, 1965, 3797.

<https://doi.org/10.1063/1.1695840>

CHEN, D., YU, Y., HUANG, P., WENG, F., LIN, H., WANG, Y., *Appl. Phys. Lett*, (2009) 041909.

<https://doi.org/10.1063/1.3076111>

DESAVULU C., SREEDHAR V., JAYASANDAR C., JANG K. Structural, thermal and spectroscopic properties of highly Er³⁺-doped novel oxyfluoride glasses for photonic application. *Materials Research Bulletin*, 51 (2014) 336-344.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.023>

DESIRENA H., ROSA E., KUMAR G.A., Concentration effect of Er³⁺ ion on the spectroscopic properties of Er³⁺ and Yb³⁺/Er³⁺ co-doped phosphate glasses, *Optical Materials* 28 (2006) 560–568.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.04.002>

DOUSTI M., AMJAD R., SAHAR M., ZABIDI Z. Concentration dependent chemical durability thermal stability and spectroscopic properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 429 (2015) 70-78.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.039>

FENG X., TANABE S., HANADA T. Spectroscopic properties of erbium-doped ultraphosphate glasses for 1500 nm amplification. *Journal of Applied Physics* 89, 3560 (2001) doi: 10.1063/1.1352687.

<https://doi.org/10.1063/1.1352687>

GHOSH A., DEBNATH R. Judd-Ofelt analysis of Er³⁺ activated lead fluoro-tellurite glass. *Optical Materials*, 31 (2009) 604-608.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.06.013>

Soltani, S. Hraiech, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Férid, *Optical Materials* 46 (2015) 454.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.05.003>

J.J. Leal, R. Narro-García, H. Desirena, J.D. Marconi, E. Rodríguez, K. Linganna, E. De la Rosa, *Journal of Luminescence* 162 (2015) 72.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.010>

JABA N., MANSOUR H., CHAMPAGNON B. The origin spectral broadening of 1.53 μm emission in Er³⁺ doped zinc tellurite glass. *Optical Materials*, 31 (2009) 1242-1247.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.01.006>

JHA P., SINGH K. Effect of MgO on bioactivity, hardness, structural and optical properties of SiO₂-K₂O-CaO-MgO glasses. *Ceramics International* 42 (2016) 436-444.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.128>

JIANG S., LUO T., HWANG B. Er³⁺ doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length. *Journal of Non-crystalline Solids*, 263&264 (2000) 364-368.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00646-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00646-8)

JIANG X., LOUSTEAU J., SHEN S., JHA A. Fluorogermanate glass with reduced content of OH-groups for infrared fiber optics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 2015-2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.069>

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, v. 127, p. 750, 1962.

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>

LIAO M., L. HU, Z. DUAN, L. ZHANG, L. WEN. *Appl. Phys. B*, 86, 83-89 (2007).

<https://doi.org/10.1007/s00340-006-2410-z>

LINGANA K., SURESH K., JUS., HAN W. Optical properties of Er³⁺ doped K-Ca-Al fluorophosphate glasses for optical amplification at 1.53 μm . *Optical Materials Express* (2015) 2213-2221.

LIU, Z.; Qi, C.; Dai, S.; Jiang, Y.; Hu, L.. "Spectra And Laser Properties Of Er³⁺, Yb³⁺: Phosphate Glasses". *Optical Materials* 21 (2003) 789-794.

[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00100-3)

LUO L., F. SONG, X. YU, W. WANG, C. MING, L. HAN, Y. YU, H. WU, J. TIAN. Journal of Applied Physics, 107, 033110 (2010).

<https://doi.org/10.1063/1.3294611>

MAAOUI A., HAOUARI M., ZAABOUB Z., SAIDI F. Concentration effects on the optical spectroscopic properties of Er³⁺ doped TeO₂-Nb₂O₅-ZnO. Journal of Alloys and Compounds 663 (2016) 395-406.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.130>

MIGUEL A., MOREA R., GONZALO J. BALDA R. Spectroscopic properties of Er³⁺ doped fluortellurite glasses. Optical Materials, 35 (2013) 2039-2044.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.022>

MOREA R., MIGUEL A., MATE B., GONZALO J. Er³⁺ doped fluoretellurite thin film glasses with improved photoluminescence emission at 1.53 μm. Journal of Luminescence, 170 (2016) 778-784.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.031>

OFELT, G.S.: Intensities of Crystal spectra of Rare-Earth Ions, Journal of Chemical Physics, 37, 1962, 511-520.

<https://doi.org/10.1063/1.1701366>

PERETTI R., JURDYS A.M., JACQUIER B., BLANC W., DUSSARDIER B., Spectroscopic signature of phosphate crystallization in erbium-doped optical fibre preforms. Optical Materials 33 (2011) 835–838.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.01.005>

PISARSKA J., PISARDKI W., DOROSZ D., DOROSZ J. Spectroscopic properties of Pr³⁺ and Er³⁺ ions in lead-free borate glasses modified by BaF₂

PISARSKI W., ZUR L., KOWAL M., PISARSKA J. Enhancement and quenching photoluminescence effects for rare earth – Doped lead bismuth gallate glasses. Journal of Alloys and Compounds 651 (2015) 565-570.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.160>

PRADEESH K., C.J. OTON, V.K. AGOTIYA, M. RAGHAVENDRA, G. VIJAYA. K. Pradeesh et al. /Optical Materials 31, 155–160, (2008).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.02.007>

PUGLIESE D., BOETTI N., BERTONE E., GEOBALDO F., MILANESE D. Concentration quenching in an Er-doped phosphate glass for compact optical lasers and amplifiers. Journal of Alloys and Compounds 657 (2016) 678-683.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.126>

RAYAPPAN I., MARIMUTHU K. Luminescence spectra structure of Er³⁺ doped álcali borate and fluoroborate glasses. Journal of Physics and Chemistry of Solids 74 (2013) 1570-1577.

<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2013.05.025>

REGASLKI, A. Infrared Photon Detectors, SPIE Optical Engineering Press, 1995.

RIVERA V., BARBOSA L. Spectroscopic properties of Er³⁺ doped sodium-modified tellurite glasses for use as optical amplifiers at 1540 nm. *Journal of Luminescence* 156 (2014) 116-123.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.07.023>

S. Dai, J. Wu, J. Zhang, G. Wang, Z. Jiang, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 62 (2005) 431.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.01.011>

S. Damodaraiah, V.R. Prasad, Y.C. Ratnakaram, *Journal of Alloys and Compounds* 741 (2018) 269.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.158>

SAMPAIO, J. A. Investigação de Vidros Aluminato de Cálcio Dopados com íons Terras-Raras. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 1997.

SANTOS E.A., COURROL L.C., KASSAB L.R.P., GOMES L., WETTER N.U., VIEIRA N.D., RIBEIRO S.J.L., MESSADDEQ Y. Evaluation of laser level populations of erbium-doped glasses. *Journal of Luminescence* 124 (2007) 200–206.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.03.003>

SANTOS C.C., I. GUEDES, C-K LOONG, L A BOATNER, A L MOURA, M T ARAUJO, C JACINTO, M V D VERMELHO. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 025102 (2010).

<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/2/025102>

SERQUEIRA E., DANTAS N., BELL M. Control of spectroscopic fluorescence parameters of Nd³⁺ ions as a function of concentration in a SiO₂-Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ glass system. *Chemical Physics Letters* 508 (2011) 125-129.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.04.034>

SERQUEIRA E., MORAIS R., DANTAS N. Controlling the spectroscopic parameters of Er³⁺ doped sodium silicate glass by tuning the Er₂O₃ and Na₂O concentrations. *Journal of Alloys and Compounds* 560 (2013) 200-207.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.139>

SESHADRI M., MARCONI J., BARBOSA L. Optical characterization infrared emission and visible up-conversion in Er³⁺ doped tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 402 (2014) 141-148.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.05.024>

SHI D., ZHAO Y., WANG X., LIAO G., ZHAO C., PENG M., ZHANG Q. Effects of alkali ions on thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺ doped gallogermanate glasses. *Physica B* 406 (2011) 628-632.

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.11.066>

SILVA, L. Vidros Oxifluoretos Dopados com Íons Terras Raras para Aplicação em Fotônica. 2010. f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

TAKEBE H., NISHIMOTO S., KUWABARA M. Thermal and optical properties of CuO-BaO-B₂O₃-P₂O₅ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1354–1357.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.044>

TIAN Y., XU R., HU L., ZHANG J. Effects of chloride ion introduction on structural and 1500 nm emission properties in Er³⁺ doped fluorophosphates glass. *Journal Optical Society of America* 28 (2011).

<https://doi.org/10.1364/JOSAB.28.002701>

VASILCHENKO I., CHIASERA A., RIGHINI G., FERRARI M. Influence of phosphorous precursors on spectroscopic properties of Er³⁺ activated SiO₂-HfO₂-P₂O₅ planar waveguides. *Journal of Physics* 566 (2014).

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/566/1/012018>

X. Jiang, J. Lousteau, S. Shen, A. Jha, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.069>

YAN Y., FABER A.J., WAAL H. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 181 (1995) 283-290.

[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(94\)00528-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(94)00528-1)

YANG G. F., ZHANG Q.Y., ZHAO S.Y., DENG Z.D., YANG Z. M., JIANG Z.H. Dehydration of Er³⁺ doped phosphate glasses using reactive agent bubble flow method. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 827–831.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.020>

Z. Zhang, C. Xu, B. Huang, Y. Wang, J. Pei, C. Zheng, L. Sun, *Journal of Luminescence* 216 (2019) 116683.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116683>

ZHANG J., WEIPING Q., DAN Z., HAIYANG L. Optical properties of a Novel Trivalent Erbium Ions Doped Phosphate Glass. *Journal of Rare Earth* 21 (2003) 65.

Capítulo 7

7 Conclusões

7.1 Conclusão

Neste trabalho, as Matrizes Vítreas **PAN** e **PANK** com composições nominais $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) e $40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ (mol%), dopados com $y\text{LiF}$ ($y = 0,0$ e $5,0$ wt%) e $z\text{CaF}_2$ ($z = 0,0$ e $5,0$ wt%) e concentração de $x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,0$ e $1,0$ wt%), foram sintetizadas pelo método de fusão em atmosfera com ar (AN) e atmosfera controlada (AC). As propriedades térmicas e ópticas foram caracterizadas a partir das seguintes técnicas experimentais: Análise Térmica Diferencial (DTA), Absorção Óptica (AO), Espectroscopia Raman (ER), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT), bem como determinados o Índice de refração (n), a densidade (ρ) e as concentrações (íons/cm³) de érbio e hidroxila (OH). A partir dos resultados das técnicas experimentais, a Teoria de Judd Ofelt (JO) foi aplicada para calcular as propriedades espectroscópicas, como a eficiência quântica da transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e o tempo de vida do estado excitado ${}^4\text{I}_{13/2}$, dos íons de Er^{3+} em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos.

Os termogramas de DTA indicaram uma leve redução no parâmetro de estabilidade térmica $GS (T_C - T_G)$ dada pela diferença entre as temperaturas de cristalização (T_C) e transição vítrea (T_G), uma vez que não foi possível identificar a temperatura de início de cristalização (T_X). Apesar dessa redução, verificou-se para todas as amostras que o pico de cristalização não está bem definido, indicando elevada estabilidade à cristalização. Os espectros de Absorção Óptica (AO) mostraram que os vidros apresentaram transparência na região onde ocorrem as principais transições eletrônicas permitidas de absorção e emissão dos íons Er^{3+} . A partir dos espectros de Absorção Óptica na região de absorção da hidroxila (OH), considerada a principal causa da supressão da luminescência, foram determinados os espectros de Transmitância e concentrações N_{OH} em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos. A transmissão do sinal aumentou e os cálculos mostraram uma redução de aproximadamente 90 % nas concentrações de hidroxila

N_{OH} quando comparadas a matrizes **PAN1Er5LiF-AC** e **PANK1Er5CaF-AC** (atmosfera controlada e fluoretos) com a matriz **PANK-AN** (atmosfera no ar e sem fluoretos), indicando que a atmosfera de síntese e os fluoretos foram responsáveis pela redução da hidroxila (OH). Os espectros Raman (ER) mostraram que as quantidades de fluoretos inseridas nas Matrizes Vítreas e a atmosfera de síntese não influenciaram de forma significativa na energia máxima de fônons, mas o vidro **PANK** apresentou menor energia de fônons quando comparado com o vidro **PAN** deste trabalho e com outros trabalhos, indicando que a probabilidade de processos não radiativos por relaxação multifônons nessa Matriz é relativamente menor. Os espectros de PL das Matrizes Vítreas, referentes à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, correspondente à região espectral em torno de 1531 nm, mostraram que a intensidade e a largura à meia altura (FWHM) da banda de emissão aumentaram em função da atmosfera de síntese e adição de fluoretos. O aumento da intensidade está relacionado com as reduções da quantidade de hidroxila (OH) que causam transições não radiativas. O aumento da largura (FWHM) está relacionado com as alterações da simetria local em torno dos íons de Er^{3+} , causadas pela adição de fluoretos. Esses resultados estão em acordo com as alterações do parâmetro de intensidade Judd-Ofelt Ω_2 . Os dados mostram uma redução desse parâmetro com a adição de fluoretos, indicando um aumento na simetria ao redor dos íons de Er^{3+} . Essas mudanças estruturais são responsáveis pela variação do campo cristalino que afetam as divisões dos níveis Stark. Os resultados para largura de banda são melhores comparados a outros trabalhos e é bastante relevante, uma vez que quanto maior a largura (FWHM), uma quantidade maior de canais podem ser transmitidos pela fibra óptica ao mesmo tempo.

A partir da técnica de Fotoluminescência de Resolução Temporal (PLRT), foi calculado o tempo de vida experimental do nível $^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} . As Matrizes **PANK1Er5LiF-AC**, **PAN1Er5LiF-AC** e **PANK1Er5LiF-AN**, apresentaram resultados melhores quando comparado com as matrizes deste e de outros trabalhos. Isto dá indícios que os processos não-radiativos para essas matrizes são menores, comprovando os resultados observados pelos espectros de Absorção Óptica (AO) na região de absorção da hidroxila (OH), Espectros de Transmitância, Espalhamento Raman (ER) e concentrações de hidroxila (OH).

Por meio dos tempos de vida do nível $^4I_{13/2}$, dos espectros de AO e PL das Matrizes Vítreas dopadas, foi possível calcular os parâmetros de intensidade Judd-

Ofelt Ω'_λ ($\lambda = 2,4,6$). O comportamento de Ω_2 já foi citado anteriormente. A adição de fluoretos causou uma leve redução nos valores de Ω_6 , obtendo vidros com uma rigidez menor, mas os valores de Ω_4 praticamente não sofreram mudanças, porém isso já era esperado, uma vez que a dopagem (wt%) de Er_2O_3 foi mantida fixa, não alterando de forma significativa as distâncias e as interações entre os íons Er^{3+} . A partir dos resultados dos parâmetros de Judd-Ofelt, calculou-se a eficiência quântica da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons de Er^{3+} inseridos nas Matrizes Vítreas. A redução da concentração de hidroxila (OH) contribuiu para aumentar a eficiência quântica.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a atmosfera de síntese e adição de fluoretos (LiF e CaF_2) contribuíram de forma significativa para reduzir a densidade de hidroxila (OH) e conseqüentemente, o aumento do tempo de vida do estado $^4I_{13/2}$ e da eficiência quântica da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons de Er^{3+} .

7.2 Conclusão final

Os melhores resultados para o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ e a eficiência quântica são referentes à Matriz Vítreas **PANK1Er5LiF-AC** cujos resultados são, respectivamente, 8,86 ms e 94 %. Além disso, a Matriz **PAN1Er-AN** apresentou os resultados relativamente mais baixos, mas utilizando a técnica de síntese em atmosfera controlada e adição de fluoretos, ocorreu uma redução de aproximadamente 90% na densidade de hidroxila (OH) e uma melhora considerável nos parâmetros, próximo da Matriz **PANK1Er5LiF-AC**. Porém a Matriz Vítreas **PANK1Er5LiF-AN** comparada com as anteriores, pode ser considerada uma candidata mais promissora visando aplicação em fibras e amplificadores ópticos, porque apresentou resultados semelhantes apenas com a adição de fluoretos e sua síntese foi realizada em atmosfera normal. Assim, o tempo e o custo de síntese desta Matriz seria bem menor considerando produções em grandes escalas.

7.3 Trabalhos Futuros no pós-doutorado

- Refazer a síntese das Matrizes Vítreas em atmosfera controlada e estudar o efeito da concentração de fluoretos na densidade de hidroxila e, conseqüentemente, na eficiência quântica da transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$;
- Realizar tratamento térmico na temperatura de cristalização das Matrizes Vítreas e, a partir das medidas de DRX, confirmar a estabilidade térmica.
- Obter os termogramas das Matrizes Vítreas dopadas a partir da técnica de DTA, visando investigar alterações nas propriedades térmicas.