



**Universidade Federal do Ceará**  
**Departamento de Física**

**Clenilton Costa dos Santos**

**Propriedades ópticas dos vidros  $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$**

Fortaleza  
2010

**Clenilton Costa dos Santos**

**Propriedades ópticas dos vidros  $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$**

*Orientador: Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva*

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Física.

Fortaleza  
2010

S234p

Santos, Clenilton Costa dos

Propriedades ópticas dos vidros  $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$  / Clenilton Costa dos Santos. – Fortaleza: [s.n.], 2010.

96f.: Il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física.

Orientador: Ilde Guedes da Silva

1. Física do estado sólido; 2. Sólidos - Propriedades térmicas;
3. Raman, Espectroscopia; 4. Espectroscopia de infravermelho;
5. Transmissão, absorção, emissão de luz. I. Título

CDD 530.41

# Agradecimentos

- ▶ À Deus, por tudo;
- ▶ Ao Prof. Dr. Ilde Guedes, pela orientação, apoio, confiança e dedicação durante a realização deste trabalho e, também, por ter oferecido todas as condições necessárias para a melhor execução dele;
- ▶ Aos meus pais, Antonio Rodrigues dos Santos e Tânia Maria Diógenes Costa Santos, que, apesar das dificuldades que estamos enfrentando neste último ano, não deixam de me apoiar um só instante;
- ▶ Aos meus irmãos, Cleilton e Clemilson Costa dos Santos, pelo apoio e incentivo;
- ▶ À minha amada esposa, Daniele Araújo Cysne dos Santos, por confiar que as dificuldades enfrentadas hoje só fortalecerão o nosso futuro;
- ▶ A todos os professores do departamento de Física da UFC, que, de uma forma ou de outra, deram todo o suporte que precisei durante o período que passei neste departamento;
- ▶ A todos os amigos e colegas, que não são poucos, deste departamento, pela colaboração e amizade durante esses seis de anos de pós-graduação;
- ▶ Ao Prof. Dr. Lynn. A. Boatner, que, apesar de não conhecê-lo pessoalmente, foi fundamental para a realização dos trabalhos. Suas amostras foram fontes de vários trabalhos realizados por mim e pelos orientandos e colaboradores do grupo;
- ▶ Aos professores Marcos V. D. Vermelho, M<sup>a</sup>. Tereza de Araújo e Carlos Jacinto do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), por disponibilizarem as dependências do laboratório do grupo para a realização de grande parte das medidas apresentadas no trabalho, pela discussão dos resultados e, principalmente, pela forma como me receberam na UFAL;
- ▶ Aos professores Lino Misoguti e Sérgio Carlos Zilio, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), na Universidade de São Paulo (USP), por disponibilizarem o laboratório do grupo de fotônica para a realização de diversas medidas, que foram fundamentais para a realização deste trabalho;

- ▶ Ao professor Antonio Carlos Hernandez que cedeu seus equipamentos de polimento de amostras de seu laboratório de crescimento de cristais para que eu pudesse preparar minhas amostras para as medidas que seriam realizadas no laboratório de fotônica;
- ▶ Ao, agora professor da UFAL, André L. Moura, por me auxiliar durante as medidas realizadas na UFAL e, também, por diversas vezes tirar dúvidas que surgiram durante a análise dos resultados. Aproveito para agradecer, também, a todos os colegas que fiz naquela universidade, pelas conversas descontraídas nos poucos momentos de folga que tive;
- ▶ Ao estudante de doutorado do IFSC, Jonathas Siqueira, pelo valioso auxílio durante as medidas realizadas no instituto o qual faz parte e, principalmente, por ter me hospedado em seu apartamento durante o período em que estive por lá. Aproveito para pedir, mais uma vez, desculpas por ter queimado seu micro-ondas;
- ▶ Às funcionárias das secretarias de graduação e pós-graduação do curso de Física da UFC, Maria Creusa, Michele, Ana Cleide e Rejane Coelho, pela atenção e presteza na orientação de assuntos acadêmicos;
- ▶ Aos funcionários da Biblioteca da Física, pelos empréstimos de livros, revistas, artigos, etc. que tanto foram utilizados por mim;
- ▶ Finalmente, ao CNPq, pelo apoio financeiro, sem o qual seria praticamente impossível a realização deste projeto de vida.

*“Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve... A vida é muita para ser insignificante.”*

Charlie Chaplin

# Resumo

Neste trabalho utilizamos várias técnicas para investigar as propriedades ópticas dos vidros fosfato de chumbo ( $\text{PbPO}_4$ ) com concentrações moderadamente altas de íons de érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ), EDLP. Medimos a susceptibilidade de terceira ordem,  $\chi^3$ , e a dispersão do índice de refração linear,  $n_0(\lambda)$ , dos vidros EDLP na região de comprimento de onda entre 400 e 1940 nm, por meio da técnica de Franjas de Maker. A partir do valor de  $\chi^3$ , calculamos o índice de refração não-linear,  $n_2$ , cujo valor é cerca de cinco vezes maior que o da sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Também obtivemos os valores de  $n_2$  dos vidros EDLP, através da técnica de varredura Z para vários comprimentos de onda. A diferença entre os valores obtidos pelas duas técnicas foi de 15%. Realizamos medidas de absorção óptica, cujos dados foram utilizados para calcular os parâmetros fenomenológicos  $\Omega_\lambda$  da teoria de Judd-Ofelt. Observamos que  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  permanecem praticamente constante com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ , ao passo que  $\Omega_2$  diminui. Excitando as amostras em 800 nm foi possível verificar emissões no verde, vermelho e infravermelho, centradas em 530, 550, 660 e 1530 nm, respectivamente. O tempo de vida da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (em 1530 nm) do  $\text{Er}^{3+}$  diminui com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ , refletindo o quão importante é o processo não-radiativo associado a esta transição. A teoria de McCumber foi usada para calcular, a partir da seção de choque de absorção, a seção de choque da emissão estimulada da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . Observamos e analisamos uma forte reabsorção da fluorescência em 1530 nm. Finalmente, discutimos a aplicabilidade dos vidros EDLP em dispositivos fotônicos.

# Abstract

In this work we employ several techniques to investigate the optical properties of moderately high  $\text{Er}^{3+}$ -doped lead phosphate (EDLP) glasses. The third-order optical susceptibility,  $\chi^3$ , and dispersion of the linear refractive index,  $n_0(\lambda)$ , of  $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$  were measured in the wavelength range between 400 and 1940 nm by using the spectrally resolved femtosecond Maker fringes technique. The nonlinear refractive index,  $n_2$ , obtained from the third-order susceptibility was found to be five times higher than that of silica. For comparison purposes, the Z-scan technique was also employed to obtain the values of  $n_2$  of EDLP at several wavelengths, and the values obtained using the two techniques agree to within 15%. From the data obtained by absorption measurements, the Judd-Ofelt theory was employed to calculate the intensity-dependent parameters  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, \text{ and } 6$ ). We observed that increasing  $\text{Er}^{3+}$  content,  $\Omega_4$  and  $\Omega_6$  remain constant, while  $\Omega_2$  decreases. Green, red, and infrared emissions centered at 530, 550, 660, and 1530 nm were observed under excitation at 800 nm. The lifetime of the  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1530 nm) transition decreases with increasing  $\text{Er}^{3+}$  content, reflecting how significant the non-radiative process associated with this transition is. The McCumber theory was used to calculate, from absorption cross-section, the stimulated emission cross-section of the  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  transition. A strong re-absorption of the fluorescence at 1530 nm was also observed and analyzed. Finally, we discuss the potential use of  $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$  glasses in photonics devices.



# Conteúdo

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>i</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Conteúdo</b> .....	<b>vi</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>xi</b>
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>11</b>
<b>Procedimento Experimental</b> .....	<b>11</b>
2.1 Introdução .....	11
2.2 Preparação dos Vidros $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$ .....	11
2.3 Determinação das Densidades das Amostras.....	13
2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	14
2.5 Espectroscopia Vibracional: Raman e Infravermelho .....	15
2.6 Espectroscopia Eletrônica.....	16
2.6.1 Absorção Óptica .....	17
2.6.2 Luminescência .....	17
2.6.3 Tempo de Vida da Luminescência .....	17
2.7 Índices de Refração (Linear e Não-Linear) .....	18
2.7.1 Franjas de Maker .....	18
2.7.2 Varredura Z.....	20
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>22</b>

<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>22</b>
3.1 Introdução .....	22
3.2 Índices de Refração.....	22
3.2.1 Franjas de Maker .....	22
3.2.2 Varredura Z.....	30
3.3 Análise Estrutural .....	34
3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	34
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	37
3.4 Espectroscopia Eletrônica.....	41
3.4.1 Espectro de Absorção .....	41
3.4.2 Fluorescência no Infravermelho e Conversões Ascendentes.....	51
3.4.3 Tempo de Vida da Emissão em 1530 nm .....	55
3.4.4 Seções de Choque de Emissão e de Absorção da Transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ .....	60
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>66</b>
<b>Conclusões .....</b>	<b>66</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>69</b>
<b>Apêndice A .....</b>	<b>74</b>
<b>Teoria de Judd-Ofelt (JO) .....</b>	<b>74</b>
<b>Apêndice B .....</b>	<b>80</b>
<b>Teoria de McCumber .....</b>	<b>80</b>
<b>Apêndice C .....</b>	<b>82</b>
<b>Publicações .....</b>	<b>82</b>

# Lista de Figuras

Figura 1.1. Representação esquemática da variação de volume específico em função da temperatura para um determinado composto, que pode cristalizar ou vitrificar [4].....	2
Figura 1.2. Distribuição de intensidade do espalhamento de raios-X em função do ângulo rasante para substâncias em vários estados de agregação [5].....	4
Figura 1.3. Espectro de difração de raios-X da SiO <sub>2</sub> : (a) fase vítrea, e (b) fase cristalina [6]. .....	4
Figura 1.4. Representação esquemática bidimensional da estrutura de um composto cristalino hipotético A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nas fases (a) cristalina e (b) vítrea [6]. Na figura os símbolos ● e ○ representam os elementos A e O, respectivamente. ....	6
Figura 1.5. Representação esquemática da ruptura da ponte Si-O-Si pelo óxido <i>modificador</i> da rede Na <sub>2</sub> O. ....	6
Figura 1.6. Sítios de fosfatos tetraedrais que podem existir em vidros fosfatos. ....	9
Figura 2.1. Fotografia das amostras de EDLP <sub>x</sub> utilizadas no trabalho. Em ordem crescente da concentração de Er <sup>3+</sup> , temos: (a) $x = 2$ , (b) $x = 4$ , (c) $x = 8$ e (d) $x = 12$ . ....	11
Figura 2.2. Curva típica de DSC de um vidro mostrando a transição vítrea ( $T_g$ ), o início da cristalização ( $T_x$ ), o pico de cristalização ( $T_p$ ), o início da fusão ( $T_m$ ) e a fusão ( $T_f$ ). ....	14
Figura 2.3. Aparato experimental utilizado para as medidas de absorção, luminescência e tempo de vida da emissão no infravermelho. As partes que o integram, são: Lasers (Ar <sup>+</sup> e Ti:Safira), Chopper, Controlador do chopper (CC), Espelhos (E), Lentes (L), Telescópio 5× (T), Fonte de luz branca (LB), Amostra (A), Detector (D), Osciloscópio, Espectrógrafo, Boxcar, Amplificador “Lock-in” e Micro computador. ....	16
Figura 2.4. Arranjo experimental do sistema de Franjas de Maker.....	20
Figura 2.5. Aparato experimental da técnica de varredura Z (a) e efeito lente para um material com índice de refração não-linear $n_2 > 0$ (b). ....	21
Figura 3.1. Esquema de propagação de ondas que descreve o processo de geração de harmônicos com ângulo de incidência arbitrária numa lâmina fina de material não-linear.....	23

Figura 3.2. Franjas de Maker formadas pelas interferências do feixe fundamento e do terceiro harmônico gerado na amostra EDLP2. Padrões (a) experimental e (b) teórico. ....	25
Figura 3.3. Curva de dispersão do índice de refração para o vidro EDLP2. O $n$ 's, identificados sobre a curva de dispersão, são os índices de refração dos vidros EDLP nas linhas F e C do hidrogênio e d do hélio. ....	26
Figura 3.4. Cortes vertical (a) e horizontal (b) das franjas de Maker do vidro EDLP, geradas por um feixe centrado em 1940 nm. ....	27
Figura 3.5. Comparação entre as franjas de Maker das amostras EDLP2 e EDLP12 geradas por um feixe de comprimento de onda centrado em 1800 nm. ....	27
Figura 3.6. Diagrama de Abbe para alguns vidros ópticos conhecidos. As linhas tracejadas (em vermelho) representam o valor constante de $n_2$ para alguns valores de $n_d$ e $v_d$ estimados pela Eq. (3.9) [46]. ....	29
Figura 3.7. Resultado da medida de varredura Z em 1700 nm para o vidro EDLP2. ....	32
Figura 3.8. Curvas de DSC dos vidros EDLP. No detalhe, mostramos o comportamento dos eventos térmicos $T_g$ e $T_x$ com o aumento da concentração de $Er^{3+}$ . ....	35
Figura 3.9. Representação esquemática da estrutura dos vidros EDLP evidenciando a ação dos <i>modificadores</i> de rede ( $Pb^{2+}$ e $Er^{3+}$ ). ....	37
Figura 3.10. Espectros Raman dos vidros EDLP na região de 200 a 1400 $cm^{-1}$ . As barras em vermelho indicam a localização de modos vibracionais esperados para vidros fosfato de chumbo, conforme a Tabela 3.2. ....	38
Figura 3.11. Deconvolução das bandas Raman, na região de 600 a 1400 $cm^{-1}$ , dos vidros EDLP2 e EDLP12. ....	40
Figura 3.12. Espectro de absorção na região UV-VIS-IV dos vidros EDLP em função da concentração de $Er^{3+}$ . As transições observadas ocorrem a partir do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os níveis indicados na figura. ....	42
Figura 3.13. Dependência dos parâmetros fenomenológicos $\Omega_\lambda$ ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) com a concentração de $Er^{3+}$ nos vidros EDLP. ....	44
Figura 3.14. Relação entre o parâmetro fenomenológico $\Omega_6$ do $Er^{3+}$ e o IS do $^{151}Eu$ para diversos vidros óxidos [69]. ....	46

Figura 3.15. Espectros de emissão no visível e no infravermelho (detalhe) dos vidros EDLP utilizando como comprimento de onda de excitação 800 nm ( $\lambda_{exc} = 800$ nm).....	51
Figura 3.16. Dependência das intensidades das emissões centradas em 530, 550 e 1530 nm com a concentração de $Er^{3+}$ .....	52
Figura 3.17. Dependência da emissão em 530 nm, devido a processos de <i>conversão ascendente</i> , com a potência de excitação do laser.....	53
Figura 3.18. Diagrama simplificado de níveis de energia do $Er^{3+}$ e possíveis caminhos das transições. GSA e ESA são o bombeio a partir do estado fundamental e a absorção de estado excitado (“Ground State Absorption” e “Excited State Absorption”), respectivamente. ....	54
Figura 3.19. Decaimento exponencial dos tempos de vida das amostras de EDLP e seus respectivos ajustes teóricos.....	55
Figura 3.20. Espectro de transmissão no infravermelho dos vidros EDLP.....	58
Figura 3.21. Dependência do tempo de vida do estado ${}^4I_{13/2}$ com a concentração de $Er^{3+}$ . A linha sólida representa o ajuste usando a Eq. (3.25).....	59
Figura 3.22. Seções de choque de absorção (linha preta), obtida através da Eq. (A.15), e de emissão estimulada (linha vermelha) do vidro EDLP2, calculada através da teoria de McCumber.....	61
Figura 3.23. Efeito de re-absorção da fluorescência em 1530 nm devido à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ emitida pelo $Er^{3+}$ nas amostras EDLP. A focalização do laser na amostra ocorre desde a borda ( $\sim 0$ mm) até a distância de 10 mm em direção ao centro da amostra.....	62
Figura 3.24. Diagrama de energias mostrando a emissão, a reabsorção e a re-emissão entre os sub-níveis (Stark) dos níveis ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ . ....	62
Figura 3.25. Hiper-sensibilidade das transições ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (no detalhe).....	63

# Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Classificação dos óxidos segundo Zachariasen [7]. .....	7
Tabela 2.1. Designação, concentração dos elementos que compõem dos vidros EDLP (determinadas por análise química quantitativa realizadas no Laboratório Galbraith), e composição (em mol%) de PbO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e ErCl <sub>3</sub> .....	13
Tabela 2.2. Densidade (em g/cm <sup>3</sup> ) e espessuras (em mm) dos vidros EDLP. As duas espessuras para cada amostra devem-se às diferentes técnicas utilizadas.....	13
Tabela 3.1. Eventos térmicos ( $T_g$ , $T_x$ e $T_p$ ) e critério de estabilidade térmica frente à devitrificação ( $\Delta T$ ) dos vidros EDLP. ....	36
Tabela 3.2. Designação das bandas dos espectros Raman segundo algumas referências encontradas na literatura.....	39
Tabela 3.3. Força do oscilador medida ( $F_{exp}$ ) e calculada pela teoria de Judd-Ofelt ( $F_{calc}$ ) para as transições do íon Er <sup>3+</sup> nos vidros EDLP e parâmetros de Judd-Ofelt. ....	43
Tabela 3.4. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para vários vidros dopadas com Er <sup>3+</sup> ...47	47
Tabela 3.5. Parâmetros espectroscópicos determinados pela teoria de Judd-Ofelt para os vidros EDLP2 e EDLP4. ....	49
Tabela 3.6. Parâmetros espectroscópicos determinados pela teoria de Judd-Ofelt para os vidros EDLP8 e EDLP12. ....	50
Tabela 3.7. Supressão da fluorescência devido a concentração ( $Q$ ), tempo de vida da fluorescência do nível $^4I_{13/2}$ metaestável no limite de concentração zero de Er <sup>3+</sup> ( $\tau_0$ ) e parâmetro fenomenológico ( $p$ ), para o Er <sup>3+</sup> em várias matrizes vítreas.....	60
Tabela 3.8. Regras de seleção e condições para que uma transição seja considerada hipersensível segundo Peacock [110] e Malta <i>et al.</i> [111]. As transições em negrito são consideradas hiper-sensíveis.....	64
Tabela 3.9. A seção de choque estimulada ( $\sigma_{emi}$ ), a largura a meia altura (“Full Width at Half Maximum” - FWHM), o tempo de vida medido ( $\tau_f$ ), $\sigma_{emi} \times \text{FWHM}$ , e $\sigma_{emi} \times \tau_f$ da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .....	65

Tabela 4.1. Sumário dos resultados experimentais obtidos das análises nos vidros EDLP. ....68

Tabela A.1. Valores dos elementos da matriz reduzida,  $|U^{(\lambda)}|$ , para o íon  $\text{Er}^{3+}$  em solução aquosa, segundo Carnall *et al.* [117]. .....77

# Capítulo 1

## Introdução

Ao longo dos últimos anos observamos que vidros, devido à sua facilidade de produção, têm sido bastante utilizados em diversas aplicações tecnológicas. Para entender por que essa classe de materiais é extremamente importante, devemos inicialmente saber o que é, ou como podemos definir um vidro.

Em 1933, Tammann [1] propôs pela primeira vez uma definição para este estado da matéria. Segundo ele: “Os materiais sólidos e não cristalinos encontram-se no estado vítreo.” Várias outras definições, no entanto, colocam em primeiro plano o comportamento da viscosidade e das grandezas que desta se originam. Outro grupo de definições provém de autores mais ligados à tecnologia. Um exemplo é a definição da American Society for Testing and Materials (ASTM) [2]: “O vidro é um produto mineral obtido por fusão e que se solidifica sem cristalizar.” Por essa definição, a palavra vidro limita-se apenas aos compostos minerais, o que não é verdade. A existência de vidros orgânicos, por exemplo, é bem conhecida e a fusão, também, não é o único método de preparação destes materiais.

Talvez a definição mais geral de vidro seja aquela dada pelo comitê do U. S. National Research Council [3]: “O vidro é, por difração de raios-X, um material amorfo que na temperatura de transição vítrea apresenta uma variação repentina na derivada de suas propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalina e líquida.”

Os vidros são caracterizados por propriedades bem definidas comuns a todos eles, independente das composições e propriedades, que os diferenciam de líquidos e sólidos cristalinos. Diferente dos cristais, os vidros não têm ponto de fusão exato e não se dividem em direções predefinidas [4]. Entretanto, da mesma forma que os cristais, os vidros possuem alta elasticidade, e, como os líquidos, são isotrópicos. A forma vítrea da matéria combina, portanto, a rigidez característica do estado cristalino e a fluidez do estado líquido.

Existem diversos métodos para se obter vidros, por exemplo: resfriamento de um líquido (fusão/resfriamento), deposição por reação química de vapores em chama (“flame hydrolysis deposition”), eletrólise, irradiação de nêutrons e processo de sol-gel, entre outros.



Os vidros de fosfato de chumbo dopados com érbio ( $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$ ) estudados neste trabalho foram produzidos através do método de fusão/resfriamento. Neste método, o tratamento térmico durante o processo de fabricação é fundamental, pois, enquanto as matérias-primas do vidro encontram-se fundidas, suas estruturas guardam grandes semelhanças com aquelas de um líquido. À medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode percorrer diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada. Este comportamento pode ser entendido através da Figura 1.1.

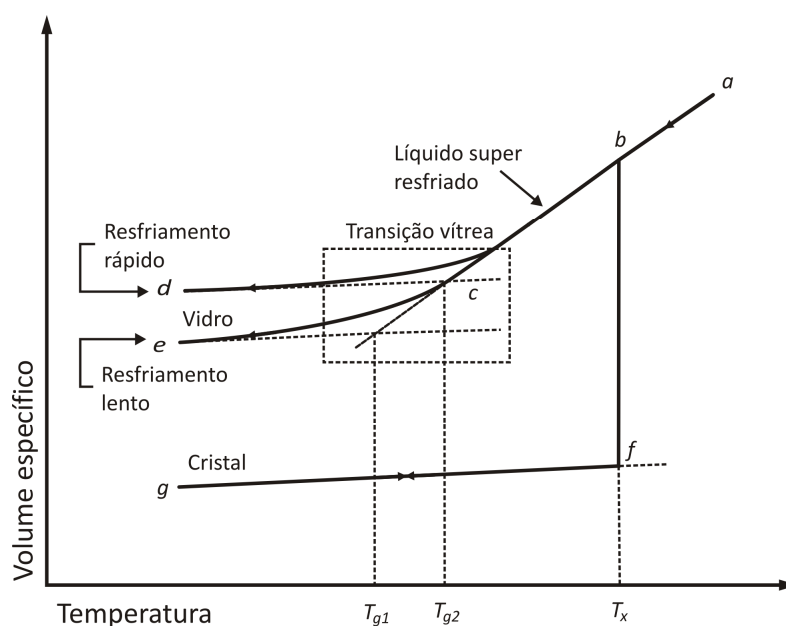


Figura 1.1. Representação esquemática da variação de volume específico em função da temperatura para um determinado composto, que pode cristalizar ou vitrificar [4].

Na Figura 1.1, inicialmente consideramos o sistema no ponto **a** que corresponde a um estado de fusão homogêneo. Neste ponto, a energia térmica do sistema é suficientemente elevada para evitar que ocorram ligações entre os átomos. Se a temperatura é reduzida lentamente, os primeiros pares de átomos a se ligarem serão os energeticamente mais estáveis, ou seja, a energia térmica não é suficiente para impedir que ocorra esta ligação. Assim, pares de átomos se ligarão homogeneamente e o volume do líquido será reduzido pelo aumento do empacotamento atômico, enquanto ocorre o aumento abrupto da viscosidade pela diminuição da temperatura. Diminuindo ainda mais a temperatura, as próximas ligações mais estáveis serão feitas também de forma homogênea unindo átomos isoladamente ou aos primeiros grupos formados, o que for energeticamente mais estável (segmento **b-f**). A temperatura em que ocorre este processo é conhecida como temperatura de transição cristalina ( $T_x$ ). Posteriormente, o sistema chega a um ponto onde todos os átomos encontram-se ligados e

organizados, pois seguiram uma seqüência de ligações visando minimizar a energia do sistema, atingindo assim uma estrutura cristalina (ponto **g**). Durante o segmento **f-g** ocorre uma redução na densidade destes materiais semelhante à que ocorre em sólidos cristalinos. Para que este sistema ocorra é necessário que haja difusão dos átomos ou moléculas que estão se ligando, deixando explícita a necessidade de uma taxa de resfriamento lenta.

No entanto, se a temperatura for reduzida rapidamente (segmento **b-c-d**), a viscosidade aumentará e não haverá tempo para que os átomos se organizem para obter a menor energia e volume possíveis, diferentemente do que ocorreu no caso anterior. Assim, o rápido aumento da viscosidade impede a difusão dos átomos. A viscosidade aumenta até que o líquido atinja a temperatura necessária para que ocorra uma mudança na estrutura. Esta mudança leva o líquido do estado visco-elástico para o estado sólido; a temperatura na qual esta mudança ocorre é denominada Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ). Nestas condições, a estrutura terá uma energia interna maior que na fase cristalina, pois os posicionamentos atômicos não são as melhores possíveis para aquela estrutura. A densidade será menor para um empacotamento menos eficiente do arranjo atômico. Quanto mais rápido for o resfriamento, mais crítica será esta situação.

A Figura 1.1 mostra o processo de resfriamento de um líquido em três situações: um resfriamento rápido (segmento **a-b-c-d**), um resfriamento lento (segmento **a-b-c-e**) e um resfriamento super lento (segmento **a-b-f-g**). Os dois primeiros resultam na formação de vidros, enquanto o terceiro na formação de cristais. Mas, o que chama atenção nesta figura são as diferentes temperaturas de transição vítrea ( $T_{g1}$  e  $T_{g2}$ ). Dependendo da taxa de aquecimento/resfriamento podemos definir diferentes temperaturas de transição. Diante disto, é preferível substituir o conceito de temperatura de transição vítrea por intervalo de transição vítrea.

A difração de raios-X oferece meios de investigar a estrutura de um material, e para vidros não é diferente. Os padrões de difração de raios-X diferenciam-se de acordo com a técnica usada. A Figura 1.2, mostra a dependência da difração de raios-X em função do ângulo rasante  $\sin(\theta)/\lambda$  para gases, líquidos, vidros e cristais. Para gases, a difração é muito intensa em baixos ângulos e decresce continuamente com  $\sin(\theta)/\lambda$ . Para líquidos a difração em baixos ângulos permanece alta, mas é muito mais baixa do que para gases, aparecendo um alargamento difuso e com pontos de máximo. No caso de cristais aparecem picos bem localizados, cujas intensidades são máximas, tanto para baixos quanto para altos ângulos.

Desta forma o difratograma de raios-X para os vidros se assemelha aos padrões de difração dos líquidos, muito mais que aos dos cristais.

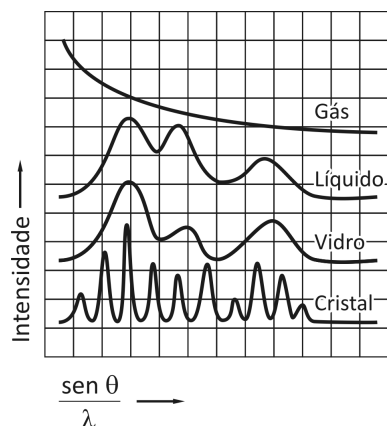


Figura 1.2. Distribuição de intensidade do espalhamento de raios-X em função do ângulo rasante para substâncias em vários estados de agregação [5].

Nas Figura 1.3(a) e 1.3(b), mostramos o padrão de difração de raios-X da sílica, ( $\text{SiO}_2$ ), em sua fase vítrea e cristalina ( $\alpha$ -cristobalita), respectivamente. As Figura 1.2 e Figura 1.3 mostram que líquidos e vidros possuem uma ordem de curto alcance, isto é, as intensidades das linhas de difração dependem fortemente do ângulo de incidência dos raios X. No caso dos cristais há uma ordem periódica tanto para curto quanto para longo alcance, portanto, independem do ângulo de incidência. Os sólidos vítreos e cristalinos mostram diferenças críticas em seu comportamento como demonstrado claramente pelos dois exemplos tratados nesta seção, ou seja, a mudança de comportamento do volume/calor específico com a temperatura e a diferença nos padrões de raios-X.

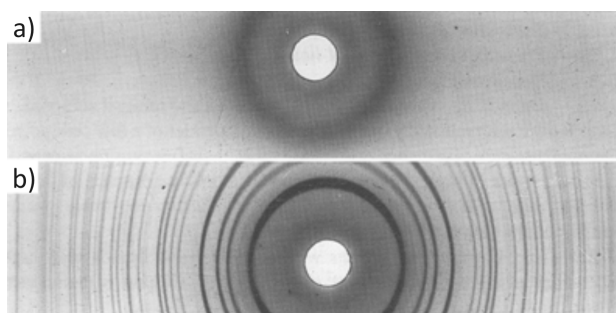


Figura 1.3. Espectro de difração de raios-X de  $\text{SiO}_2$ : (a) fase vítrea, e (b) fase cristalina [6].

E o que podemos dizer sobre a estrutura de vidros produzidos a partir de óxidos de vários elementos? Por exemplo, por que algumas composições contendo óxidos formam

vidros enquanto outras não? Estas questões foram respondidas em 1932 por W. H. Zachariasen [7], um cristalógrafo muito familiarizado com os primeiros estudos de difração de raios-X da estrutura da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) cristalina. O trabalho de aspecto tanto especulativo quanto qualitativo é singular pelo impacto que teve sobre a compreensão da estrutura e das propriedades dos vidros óxidos.

A hipótese central do trabalho de Zachariasen é que a forma vítrea de um óxido deve ter uma energia interna não muito maior do que a forma cristalina. Desta maneira, ele sugeriu que ambas as formas deveriam conter o mesmo tipo de oxigênio poliédrico e estes deveriam estar ligados de maneira semelhante, exceto que na forma vítrea os ângulos e comprimentos entre as ligações químicas estariam compreendidos em um intervalo de valores e não fixos como ocorre para os cristais. Somente substâncias em que os poliedros estão ligados pelos seus vértices possuem estruturas que são suficientemente flexíveis para incorporar a desordem, característica do estado vítreo, sem que a energia da estrutura da rede seja significativamente aumentada.

Zachariasen estabeleceu empiricamente que, para não aumentar a energia interna do sistema, os óxidos *formadores* de rede (para facilitar o entendimento consideremos um óxido hipotético representado por  $\text{A}_2\text{O}_3$ ) deveriam obedecer às seguintes regras:

- O átomo de oxigênio *não* pode estar ligado a mais de dois átomos A;
- O número de átomos de oxigênio em torno dos átomos A *deve* ser pequeno;
- O oxigênio compartilha vértices, *nunca* faces ou lados; e
- Pelo menos três vértices em cada poliedro *devem* ser compartilhados.

Na Figura 1.4 temos uma representação esquemática da estrutura do óxido hipotético  $\text{A}_2\text{O}_3$  nas formas (a) cristalina e (b) vítrea, respectivamente. Neste tipo de material o poliedro base é o triângulo  $\text{AO}_3$ . Em ambas as formas, os triângulos estão ligados somente nos seus vértices pelas pontes de oxigênio. Uma estrutura desse tipo pode ser obtida, por exemplo, pelo arsenato, que têm como óxido *formador* o  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Nos vidros formados por óxidos do tipo  $\text{AO}_2$  e  $\text{A}_2\text{O}_5$ , como é o caso dos vidros silicatos, germanatos, fosfatos, vanadatos, entre outros, o poliedro básico é o tetraedro  $\text{AO}_4$ . Estas estruturas satisfazem as condições listadas acima, logo, de acordo com Zachariasen, seriam capazes de formar vidro. Na verdade, todos os óxidos *formadores* de vidro, até então conhecidos, obedecem a essas regras.

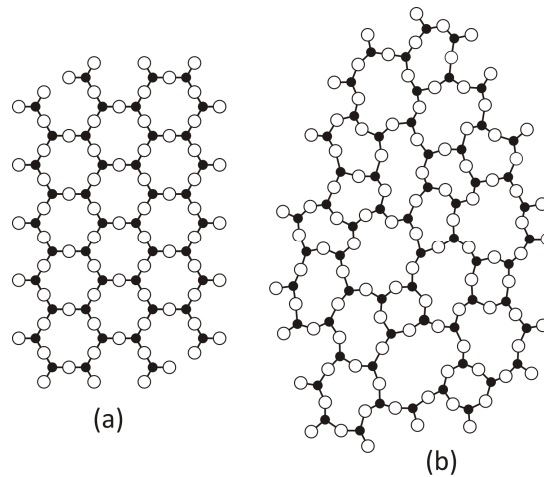


Figura 1.4. Representação esquemática bidimensional da estrutura de um composto cristalino hipotético  $A_2O_3$  nas fases (a) cristalina e (b) vítrea [6]. Na figura os símbolos  $\bullet$  e  $\circ$  representam os elementos A e O, respectivamente.

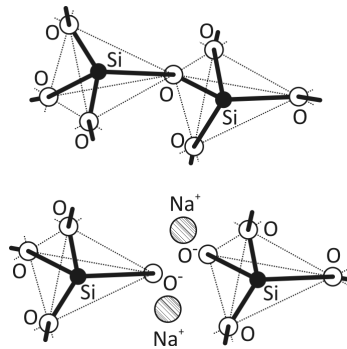


Figura 1.5. Representação esquemática da ruptura da ponte Si-O-Si pelo óxido *modificador* da rede  $Na_2O$ .

As outras classes de óxidos usados na fabricação de vidros são classificadas como *modificadores*, quando estes desorganizam a continuidade da rede, e *intermediários*, quando estes podem tanto juntar-se ou ocupar os buracos da rede. Na Figura 1.5 temos um exemplo de como os *modificadores* de rede atuam na estrutura de vidros óxidos. No exemplo temos o óxido de sódio ( $Na_2O$ ), um óxido de metal alcalino, atuando como *modificador* da rede da  $SiO_2$  vítrea. Quando o  $Na_2O$  é adicionado à  $SiO_2$ , o oxigênio adicional participa da rede rompendo um determinado número de pontes Si-O-Si. Quando uma ponte é quebrada, o oxigênio adicional satura a ligação Si-O que não foi satisfeita e duas ligações Si-O<sup>-</sup> são formadas. As cargas negativas dos oxigênios são compensadas pela presença de um par de cátions  $Na^+$ , assegurando, assim, a neutralidade da rede. Os cátions *modificadores* são, em muitos casos, incorporados nas redes para reduzir a temperatura de fusão e facilitar a obtenção de vidros, pois proporcionam a ruptura das ligações entre os poliedros. Na Tabela 1.1 temos a classificação dos principais óxidos de importância prática. É importante ressaltar que o estudo

realizado por Zachariasen é válido apenas para vidros óxidos. A análise estrutural de vidros mais complexos, como os calcogenetos, por exemplo, seguem outra linha de raciocínio, que não será abordada neste trabalho. Mais informações sobre estruturas, propriedades ópticas e aplicações de vidros não-óxidos, podem ser encontradas nas referências [6, 8-11].

Tabela 1.1. Classificação dos óxidos segundo Zachariasen [7].

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

A relativa facilidade de preparo de vidros é uma das principais vantagens da utilização destes frente a cristais ou cerâmicas. A grande maioria de sistemas vítreos pode ser preparada em diferentes formas, configurações, tamanhos e composições. Diferentemente dos materiais cristalinos, nos vidros não há a necessidade de um balanço estequiométrico entre os elementos que formarão o vidro, desde que seja mantida a neutralidade elétrica em toda a estrutura [10].

Da mesma forma que os vidros óxidos convencionais, tais como a SiO<sub>2</sub>, os vidros fosfatos são materiais tecnologicamente importantes. Características, como baixa temperatura de preparo, elevada tensão de ruptura, baixo coeficiente de expansão térmica, ótimo comportamento óptico-atérmico, ótima qualidade óptica, alta transparência na região do ultravioleta (UV), altas amplitudes de transição, índices de refração relativamente altos e boa condução iônica, fazem com que os vidros fosfatos possam ser utilizados em importantes aplicações tecnológicas, como: matrizes para ação laser [12], selantes para a conexão entre metais e vidros [13], eletrólitos para baterias de estado sólido [14] e materiais biocompatíveis [15]. Por exemplo, vidros fosfatos dopados com íons de neodímio (Nd<sup>3+</sup>) são utilizados como meio ativo para lasers de alta potência [16, 17]. Recentemente, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de amplificadores ópticos para sistema de comunicação. Fibras ópticas dopadas com baixa concentração de Er<sup>3+</sup> são bastante eficientes para isso [18, 19]. Além de fibras, há ainda o desenvolvimento de guias de ondas planares, que são amplificadores mais

compactos que requerem altas concentrações de dopante – terra-rara (RE), por exemplo. Matrizes vítreas com altas concentrações de dopante são essenciais na construção de mini-lasers de estado sólido [20, 21]. Vidros silicatos e fosfatos são considerados os melhores para este fim, contudo, a alta energia de fônon e a alta solubilidade de íons terras-raras (RE's) colocam os vidros fosfatos em destaque [22]. No entanto, a estabilidade química desses materiais em meios aquosos é considerada baixa, tornando-os inadequados para algumas aplicações.

Contudo, foi verificado que a inclusão de *modificadores* de rede, tais como, metais alcalinos, alcalinos terrosos e de transição, pode melhorar algumas das características mencionadas anteriormente, inclusive a estabilidade química. A inclusão de chumbo (Pb) em vidros fosfatos, por exemplo, possibilita o uso destes como lixeiras para materiais radioativos e detectores de raios gama e nêutrons. Mas, apesar das baixas temperaturas de fusão e dos valores de viscosidade serem bastante atrativos do ponto de vista de preparação de materiais, estes vidros ainda apresentam baixa estabilidade química quando exposto a condições aquosas, o que inviabiliza sua utilização comercial.

Sales e Boatner [23] mostraram que adicionando uma pequena quantidade de óxido de ferro na composição do vidro  $PbPO_4$ , a estabilidade química melhorava consideravelmente, ainda sem aumentar a temperatura de preparo ou a viscosidade na fusão. Estes autores verificaram que a razão de corrosão era 1000 vezes menor do que a do vidro borossilicato, até então o mais estudado. Contudo, à medida que o óxido de ferro é adicionado, a coloração do vidro muda de marrom para preto, tornando estes vidros altamente absorvedores na região do visível, ou seja, sem aplicação em ótica. Num outro trabalho [24], estes autores verificaram que os vidros Pb-In-P-O e Pb-Sc-P-O são bons candidatos para aplicação em ótica, visto que eles apresentam uma transparência ótica muito boa na região do visível. Estes vidros apresentam ainda características bastante interessantes como índices de refração de 1,75 - 1,83 na região do visível, uma janela de transmissão que vai do ultravioleta, em comprimentos de onda próximos a 300 nm, ao infravermelho, com forte absorção no infravermelho só após 2800 nm, temperaturas de preparo relativamente baixas (900 a 1000 °C) e tanto a estabilidade química quanto a resistência a radiações térmicas e  $\gamma$  são muito boas. Alguns trabalhos apontam que a adição de elementos RE's também melhoram a estabilidade química dos vidros  $PbPO_4$  através das interações iônicas do íon RE com as cadeias de fosfatos [25].

Nos vidros fosfatos puros, os átomos de fósforo (P) estão presentes geralmente numa coordenação tetraedral, ligados através de pontes de oxigênios (P-O-P) com os átomos de fósforo vizinhos para formar uma rede tridimensional. Como o fósforo é pentavalente apenas três dos quatros oxigênios coordenados a ele são compartilhados; o quarto deles forma uma ligação dupla com o P. Por causa da característica da ligação  $\pi$ , que responde pela valência adicional do fósforo, a ligação P=O é muito menor e mais forte que as demais, como demonstrado por cálculos de *ab initio* [26]. A adição de óxidos *modificadores* do tipo RO ou R<sub>2</sub>O, onde R pode ser um metal alcalino ou um metal alcalino terroso, na estrutura dos vidros fosfatos resulta na conversão de uma rede tridimensional em cadeias lineares compostas de oxigênios *não-ligantes* que resultam da quebra das ligações P-O-P [27, 28]. Dependendo da relação entre o número de oxigênios e o de fósforos, [O]/[P], o vidro fosfato pode ser classificado como ultra-, meta-, piro- e orto-fosfato, que são estruturas formadas basicamente por tetraedros do tipo Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> e Q<sup>3</sup>, respectivamente [29]. Essa simbologia, Q<sup>i</sup>, é adotada em medidas da técnica de Ressonância Magnética Nuclear e serve para diferenciar os grupos PO<sub>4</sub> de acordo com o número de oxigênios *ligantes* por tetraedro (*i*), como está mostrado esquematicamente na Figura 1.6.

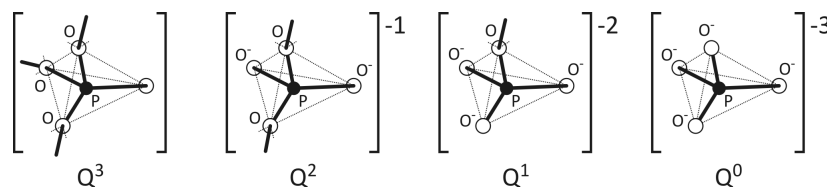


Figura 1.6. Sítios de fosfatos tetraedrais que podem existir em vidros fosfatos.

De acordo com Van Wazer [30], na estrutura de sistemas binários do tipo (RO)<sub>x</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub> ocorre uma seqüência de modificações à medida que se aumenta o valor de *x*. Segundo ele, para  $0 \leq x \leq 0,5$ , a estrutura é basicamente formada por tetraedros do tipo Q<sup>2</sup> e Q<sup>3</sup>, onde a razão Q<sup>2</sup>/Q<sup>3</sup> tende a aumentar com o aumento de *x*. Nessa composição o PbO entra preferivelmente como um *modificador* de rede. Quando  $x = 0,5$ , encontra-se a condição ideal para a formação de longas cadeias e anéis de fosfatos, estruturas formadas basicamente de tetraedros do tipo Q<sup>2</sup>. Essas cadeias e anéis são conectados entre si por meio de ligações iônicas entre os oxigênios *não-ligantes* e os íons de chumbo, Pb<sup>2+</sup>. Para  $0,5 \leq x \leq 0,67$ , a estrutura, antes formada por cadeias e anéis de fosfatos, começa a se quebrar em cadeias menores (despolimerizar), formadas por tetraedros do tipo Q<sup>2</sup> e terminadas por tetraedros do tipo Q<sup>1</sup>, com o aumento de *x*. Quando  $x = 0,67$ , a estrutura passa a ser formada basicamente de



dímeros de fosfatos do tipo  $Q^1$  (dois tetraedros do tipo  $Q^1$  compartilhando um único oxigênio). Nessa composição o PbO pode entrar como um *formador* de rede convertendo as ligações P=O em ligações covalentes do tipo P-O-Pb, resultando com isso num aumento da estabilidade química da estrutura [31, 32]. Aumentando  $x$  para além de 0,67, verifica-se o rompimento dos dímeros de tetraedros do tipo  $Q^1$  e um conseqüente aumento na concentração de grupos  $PO_4$  ionizados. Isto continua ocorrendo até  $x < 0,75$ , pois, quando  $x \geq 0,75$ , a estrutura passa a ser composta exclusivamente por tetraedros do tipo  $Q^0$  e atingi-se o limite de formação de vidro. A partir deste ponto a estrutura apresenta forte tendência a cristalizar-se. Representando a estrutura do vidro fosfato de chumbo por  $(PbO)_x(P_2O_5)_{1-x}$ , Dayanand *et al.* [33] verificaram, através de medidas de infravermelho, num estudo bastante detalhado, um comportamento semelhante. Outras características físicas e químicas de vidros fosfato de chumbo ( $PbPO_4$ ) podem ser encontradas com detalhes na Ref. [30].

Sabemos que as propriedades espectroscópicas dos elementos RE's são afetadas pelo campo cristalino local, que atua como uma perturbação que modifica, ainda que sensivelmente, os subníveis eletrônicos da camada  $4f$ , alterando assim a forma e intensidade das emissões e absorções de energia, e também por sua distribuição na matriz vítrea, pois, dependendo da concentração, efeitos como supressão e transferência de energia são considerados. Dessa forma, neste trabalho investigamos as propriedades ópticas dos vidros  $PbPO_4$  dopados com valores moderadamente altos de íons de érbio ( $Er^{3+}$ ),  $Er^{3+}:PbPO_4$ , ou como serão denominados: EDLP. Determinamos os índices de refração linear e não-linear através das técnicas de Franjas de Maker e Varredura Z, respectivamente. Obtivemos os espectros de absorção, emissão, Raman e infravermelho. Destes resultados examinamos a possibilidade de aplicação destes vidros em dispositivos fotônicos.

Este trabalho encontra-se dividido da seguinte forma. No Capítulo 2 descrevemos o processo de obtenção dos vidros EDLP e as técnicas utilizadas para sua caracterização. No Capítulo 3 descrevemos e discutimos os resultados obtidos. Por fim, no Capítulo 4 apresentamos as conclusões deste trabalho.

# Capítulo 2

## Procedimento Experimental

### 2.1 Introdução

Neste Capítulo discutiremos o procedimento experimental utilizado para a realização deste trabalho. Mostraremos como é o processo utilizado para a obtenção dos vidros EDLP e descreveremos as técnicas utilizadas para caracterizá-los.

### 2.2 Preparação dos Vidros $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$

Os vidros  $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$  estudados neste trabalho foram fabricados no Center for Radiation Detection Materials and Systems, do Oak Ridge National Laboratory, pelo Dr. Lynn A. Boatner. Os vidros obtidos estão mostrados na Figura 2.1. Eles são denominados por  $\text{EDLP}_x$ , onde  $x$  corresponde a concentração de  $\text{ErCl}_3$  (em peso % do  $\text{PbHPO}_4$ ), isto é,  $x = 2, 4, 8$  e  $12$ .

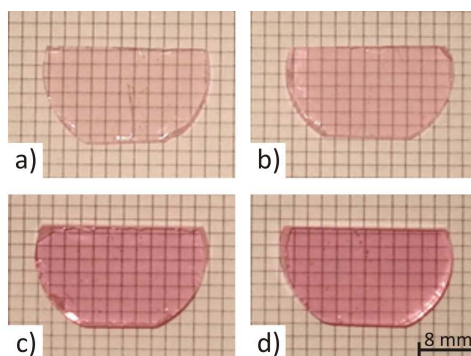
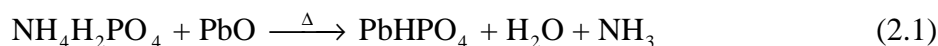


Figura 2.1. Fotografia das amostras de  $\text{EDLP}_x$  utilizadas no trabalho. Em ordem crescente da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ , temos: (a)  $x = 2$ , (b)  $x = 4$ , (c)  $x = 8$  e (d)  $x = 12$ .

Eles foram produzidos a partir do seguinte procedimento. Óxidos de chumbo ( $\text{PbO}$ ) e di-hidrogenofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) foram utilizados como precursores. O  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  é responsável pela formação do pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), o principal óxido *formador* de rede dos vidros fosfatos. No entanto, o  $\text{P}_2\text{O}_5$ , além de ser um material de difícil manuseio, é conhecido por ser bastante higroscópico, e, por isso, é considerado como o principal responsável pelo aparecimento de grupos  $\text{OH}^-$  na estrutura dos vidros fosfatos. Para

a síntese dos vidros EDLP um procedimento alternativo, cujo objetivo é evitar a formação de grupos OH<sup>-</sup>, foi utilizado. Esse procedimento é utilizado também em casos em que se quer obter vidros com altas concentrações de Pb, sem a presença de cristalitos [34]. A idéia é fundir o NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> juntamente com o PbO com o intuito de formar o hidrogenofosfato de chumbo (PbHPO<sub>4</sub>), um pó cristalino não-higroscópico, liberando água (H<sub>2</sub>O) e amônia (NH<sub>3</sub>). O processo ocorre de acordo com a seguinte reação:



Ao PbHPO<sub>4</sub> foi então adicionado quantidades adequadas de cloreto de érbio (ErCl<sub>3</sub>), mostradas na Tabela 2.1. A mistura foi fundida em atmosfera de oxigênio, num cadinho de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) onde foi mantida por várias horas a uma temperatura em torno de 1000 °C (o longo período de têmpera é necessário para assegurar que o vidro fique livre de estrias e bolhas). Feito isso, a mistura foi vertida em um molde de aço inoxidável quando sua temperatura era 850 °C. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o conjunto molde-vidro sofreu um recozimento à temperatura de 400 °C, que está abaixo da temperatura de transição vítrea, para eliminar os centros de tensões geradas durante o processo de solidificação. Para confirmar a quantidade de Er<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e P<sup>5+</sup> em cada amostra, realizamos a análise química quantitativa das mesmas, cujos resultados estão mostrados na Tabela 2.1. A análise química das amostras foi realizada no Laboratório Galbraith, em Knoxville, Tennessee, nos Estados Unidos. Observe que os valores corretos da quantidade de Er<sup>3+</sup> são menores que os nominalmente estabelecidos. A concentração de íons Er<sup>3+</sup> por centímetro cúbico foi determinada considerando os valores obtidos dessa análise. Estes resultados permitem escrevermos as composições dos vidros EDLP em termos das concentrações molares de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO e ErCl<sub>3</sub>, como mostradas na Tabela 2.1. Esta é uma forma equivalente que ajuda a identificar a que região estrutural os vidros EDLP pertencem. Portanto, de acordo com as definições dadas no Capítulo 1, os vidros analisados neste trabalho apresentam estruturas entre meta- e piro-fosfato.

A espessura (*l*) de cada amostra, mostrada na Tabela 2.2, foi medida com um paquímetro. Como podem ver na tabela, existem dois valores de espessura para cada amostra. Isso se deve às diferentes técnicas utilizadas neste trabalho. Em medidas de Franjas de Maker e Varredura Z, por exemplo, tínhamos que usar amostras delgadas, enquanto que nas demais técnicas, a princípio, a espessura não influencia nos resultados.

Tabela 2.1. Designação, concentração dos elementos que compõem dos vidros EDLP (determinadas por análise química quantitativa realizadas no Laboratório Galbraith), e composição (em mol%) de PbO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ErCl<sub>3</sub>.

Designação	*ErCl <sub>3</sub> (peso% de PbHPO <sub>4</sub> )	Pb (peso%)	P (peso%)	Er (peso%)	$N_{Er}$ ( $\times 10^{20}$ íons/cm <sup>3</sup> )	Composição (mol%)
EDLP2	2	57,9	13,5	0,87	0,245	43,1(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-55,9(PbO)-1,0(ErCl <sub>3</sub> )
EDLP4	4	56,9	13,5	1,73	0,495	43,4(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-54,6(PbO)-2,0(ErCl <sub>3</sub> )
EDLP8	8	57,7	13,4	3,48	1,011	42,0(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-54,0(PbO)-4,0(ErCl <sub>3</sub> )
EDLP12	12	55,8	13,4	4,79	1,393	42,0(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-52,4(PbO)-5,6(ErCl <sub>3</sub> )

\*Segundo a análise química quantitativa, o total de Cl < 210 ppm.

### 2.3 Determinação das Densidades das Amostras

A densidade dos vidros ( $\rho_{vidro}$ ) foi determinada utilizando um método baseado no princípio de Arquimedes. A seguinte relação foi utilizada para o cálculo das densidades:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_r}{m_r - m_a} \times \rho_{liq} \quad (2.2)$$

onde  $m_r$  e  $m_a$  são, respectivamente, as massas real e aparente da amostra em análise. Entende-se por massa real a massa do vidro medida em atmosfera ambiente, enquanto a massa aparente é a massa da mesma amostra quando esta se encontra imersa num líquido cuja densidade é conhecida ( $\rho_{liq}$ ). As massas  $m_r$  e  $m_a$  foram medidas com o auxílio de uma balança eletrônica de precisão (Bioprecisa, modelo FA2104N) e como líquido de imersão utilizamos água bidestilada cuja densidade é 0,9971 g/cm<sup>3</sup> a 25 °C. Realizamos um total de cinco medidas para cada amostra. Os valores médios destas medidas estão mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Densidade (em g/cm<sup>3</sup>) e espessuras (em mm) dos vidros EDLP. As duas espessuras para cada amostra devem-se às diferentes técnicas utilizadas.

Designação	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$l$ (mm)	
EDLP2	5,0955	2,65	1,11
EDLP4	5,1018	3,65	1,02
EDLP8	5,1834	4,75	0,97
EDLP12	5,1869	4,90	1,14

## 2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A avaliação das mudanças físicas e químicas em função da temperatura é de extrema importância no estudo de materiais. Alguns materiais liberam ou absorvem calor quando submetidos a uma taxa de aquecimento e neste sentido quantificar o calor e a energia envolvida e determinar as temperaturas características das diferentes mudanças físicas e químicas é considerado fundamental para uma avaliação térmica e para o estudo cinético dos materiais envolvidos.

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) consiste em estudar as mudanças físicas e químicas de uma amostra em função da temperatura, ou tempo, a uma determinada taxa de aquecimento. Assim, amostra e referência são colocadas num forno e o equipamento é programado para que a taxa de aquecimento seja mantida constante. Se a amostra passa por um processo exotérmico, sua temperatura será maior que a da referência. Esta variação de temperatura é convertida em fluxo de calor e obtemos uma curva de fluxo de calor (em unidades de W/g) em função da temperatura. A Figura 2.2 representa esquematicamente o que geralmente ocorre com o fluxo de calor num vidro, com relação a uma amostra de referência. A figura representa, portanto, uma curva de DSC típica de vidros. Nela podemos determinar, através do método das tangentes, as seguintes temperaturas características: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura do início do pico de cristalização ( $T_x$ ), temperatura do máximo de cristalização ( $T_p$ ), temperatura do início de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ).

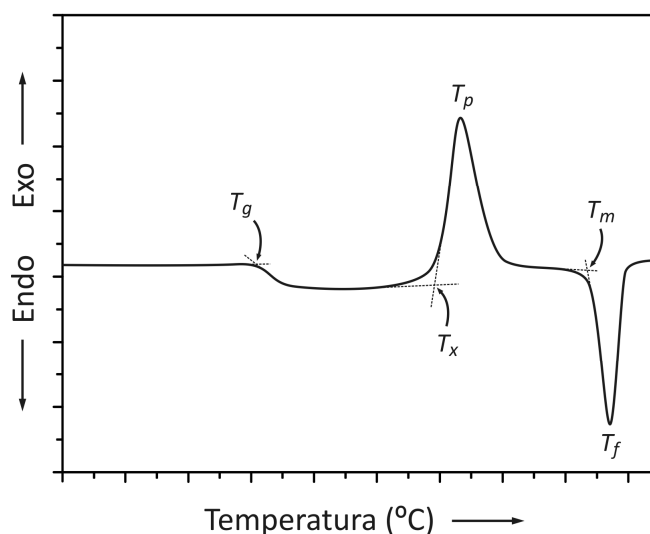


Figura 2.2. Curva típica de DSC de um vidro mostrando a transição vítrea ( $T_g$ ), o início da cristalização ( $T_x$ ), o pico de cristalização ( $T_p$ ), o início da fusão ( $T_m$ ) e a fusão ( $T_f$ ).

Um parâmetro importante a se determinar quando se estuda composições vítreas voltadas à produção de fibras ópticas é a estabilidade térmica frente à devitrificação (ou cristalização). O processo de produção de uma fibra óptica impõe que a pré-forma seja submetida a um gradiente de temperatura, desde próxima a temperatura de transição vítrea até a temperatura ambiente, e nestas condições um vidro instável tem uma alta tendência a se cristalizar. A estabilidade frente à devitrificação consiste em se determinar a diferença entre  $T_g$  e  $T_x$ . De acordo com Poulain [35], se este valor for maior que 80 °C, as chances de cristalização durante o puxamento de fibras são consideradas baixas.

Em nossas medidas utilizamos o equipamento de DSC da Netzsch, modelo 204 F1 Phoenix. As medidas foram realizadas em cadinhos de alumina, onde foi possível obter termogramas na faixa de temperatura entre 25 e 680 °C. A taxa de aquecimento foi sempre de 10 °C/minuto e as massas das amostras pulverizadas ficaram em torno de 10 mg.

## 2.5 Espectroscopia Vibracional: Raman e Infravermelho

Os espectros de infravermelho na região entre 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  foram registrados por um espectrômetro da Bruker, modelo VERTEX 70. Para excitação utilizamos um Global (bastão de SiC) que emite radiação de infravermelho entre 300 e 12800  $\text{cm}^{-1}$ . Para detecção utilizamos um detector DLaTGS, da DigiTect, com pré-amplificador integrado. Um acessório de reflectância total atenuada (ATR) foi usado nestas medidas. Este acessório permite realizarmos medidas diretas nas amostras em estudo, sem a necessidade de dissolvê-las com outros compostos (por exemplo, KBr), como normalmente se faz em medidas de transmissão no infravermelho. Isso evita o surgimento de dúvidas quanto à presença de picos de vibrações inesperados, que podem surgir devido ao solvente utilizado. Foram realizadas 64 varreduras em cada amostra.

Os espectros Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) foram obtidos usando um interferômetro da Bruker, Vertex 70, equipado com o módulo RAM II. A excitação se dá através de um laser de Nd:YAG ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) e o sinal é detectado por um detector de germânio (Ge) resfriado com nitrogênio líquido. Os espectros foram adquiridos acumulando 700 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A potência do laser foi sempre de 150 mW.

## 2.6 Espectroscopia Eletrônica

Neste trabalho utilizamos as técnicas de absorção óptica, luminescência e tempo de vida como parte da caracterização óptica dos vidros EDLP. A absorção óptica, aplicada à teoria de Judd-Ofelt, permite a determinação de relevantes parâmetros espectroscópicos, como a taxa de transição radiativa ( $A_{rad}$ ), tempo de vida radiativo ( $\tau_{rad}$ ) e razão de ramificação ( $\beta$ ). Das medidas de tempo de vida investigamos a influência da transferência de energia entre os íons RE's através de efeitos como supressão da luminescência (“concentration quenching”). Informações sobre emissões e conversão ascendente de energia são obtidas das medidas de luminescência. Na Figura 2.3 temos todo o aparato experimental utilizado para a realização das medidas de absorção, luminescência no VIS-IR e tempo de vida da emissão em 1530 nm do  $Er^{3+}$ .

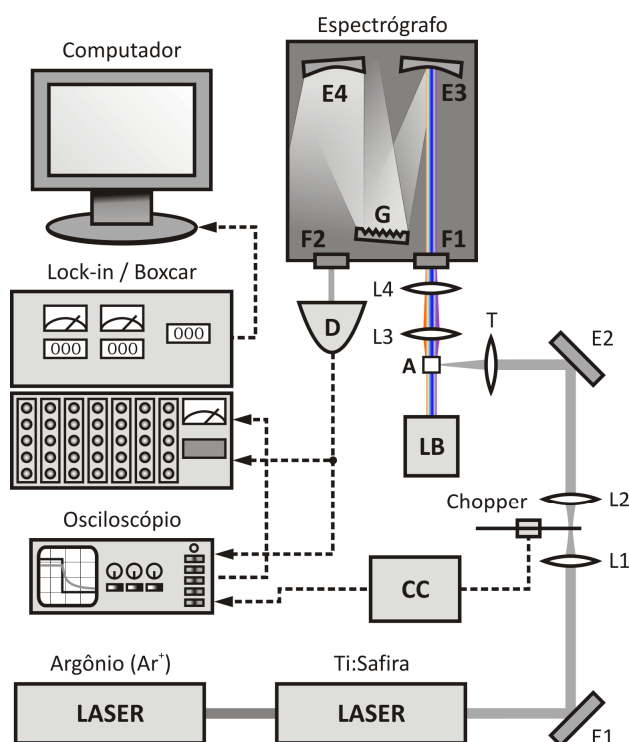


Figura 2.3. Aparato experimental utilizado para as medidas de absorção, luminescência e tempo de vida da emissão no infravermelho. As partes<sup>1</sup> que o integram, são: Lasers ( $Ar^+$  e Ti:Safira), Chopper, Controlador do chopper (CC), Espelhos (E), Lentes (L), Telescópio 5 $\times$  (T), Fonte de luz branca (LB), Amostra (A), Detector (D), Osciloscópio, Espectrógrafo, Boxcar, Amplificador “Lock-in” e Micro computador.

<sup>1</sup> Apesar da Figura 2.3 mostrar a configuração completa do sistema, a disposição adequada dos equipamentos depende do tipo de medida a ser realizada.

### 2.6.1 Absorção Óptica

Os espectros de absorção nas regiões do visível e infravermelho próximo (400 e 1700 nm – VIS-NIR) foram obtidos usando como fonte de radiação uma lâmpada de tungstênio halogênio (Ocean Optics, Inc.). Cada componente espectral da luz foi separada por um espectrógrafo de varredura McPherson de 0,67 m, que estava acoplado a um sistema adequado de detecção (D) para a região espectral investigada – na região do infravermelho um detector de germânio (Ge) e na do visível uma fotomultiplicadora S-20. Os sinais foram enviados para um conjunto amplificador (Lock-in/Boxcar) e então armazenados pelo micro-computador.

### 2.6.2 Luminescência

Os espectros de fluorescência foram excitados por um laser CW (“continuous wave” – CW) de Ti:Safira (excitado por um laser de Ar<sup>+</sup>) operando em 800 nm (veja Figura 2.3). O feixe de bombeio foi focalizado na superfície polida da amostra por uma lente de distância focal 2,5 cm. O sinal da fluorescência no infravermelho, coletado perpendicularmente à direção de propagação do feixe laser por uma lente telescópica, foi disperso pelo mesmo espectrógrafo de varredura utilizado nas medidas de absorção cuja resolução é de 0,1 nm. Os sinais nas regiões do infravermelho e visível também foram detectados pelos respectivos detectores utilizados nas medidas de absorção. Um amplificador “lock-in” SR-530, da Stanford Research, acoplado a um micro-computador, foi utilizado para aquisição e armazenamento de dados.

### 2.6.3 Tempo de Vida da Luminescência

Para a medida de tempo de vida (veja Figura 2.3) à temperatura ambiente, utilizamos um “chopper” mecânico cujas pás são colocadas no foco de um telescópio para obter a excitação modulada pulsada. O valor da frequência (20-40 Hz) com que as pás interceptavam o feixe laser do Ti:Safira assegurava a completa depopulação dos níveis de energia superiores do íon Er<sup>3+</sup>. O telescópio, consistindo de um par de lentes (L1 e L2) de distância focal 10 cm garante que o tempo de corte da excitação (~ 17  $\mu$ s) seja menor que os tempos de vida medidos. No foco a cintura do feixe de excitação é de aproximadamente 20  $\mu$ m. O feixe de excitação é focalizado na amostra através de uma lente objetiva  $\times 10$ , e o sinal é coletado numa direção perpendicular ao feixe incidente. Os sinais de tempo de vida foram registrados em um osciloscópio e armazenados para análise. Asseguramos também que o



tempo de resposta do detector de Ge era menor que o tempo de vida medido. Os erros relativos nestas medidas foram estimados em  $\pm 10\%$ .

## 2.7 Índices de Refração (Linear e Não-Linear)

A dependência do índice de refração com a intensidade do campo de radiação é dada por  $n = n_0 + n_2 I$ , onde  $I$  é a intensidade do campo de radiação em unidades de  $\text{W}/\text{m}^2$ ,  $n_0$  é o índice de refração linear do material, e  $n_2$  é o índice de refração não-linear. A seguir descrevemos as técnicas utilizadas para a determinação de  $n_0$  e  $n_2$ , que são de fundamental importância para possíveis desenvolvimentos de materiais fotônicos.

### 2.7.1 Franjas de Maker

A maioria dos refratômetros usados para medir o índice de refração linear é baseada principalmente no desvio do feixe óptico e na lei de Snell [36], como, por exemplo, os refratômetros de Abbe e Pulfrich. Tais refratômetros medem índices de refração com alta precisão (até cinco casas decimais). No entanto, para a realização das medidas é necessário que as amostras sejam relativamente grandes e tenham pelo menos duas faces formando um ângulo exato de  $90^\circ$ , além do uso de várias fontes de luz monocromática para caracterizar a dispersão do índice de refração. Diante da dificuldade de atender a todas essas exigências, a técnica de Franjas de Maker [37] foi desenvolvida. Esta técnica é baseada na geração do terceiro harmônico (TH) de um feixe incidente no material. Dela é possível obter tanto a dispersão do índice de refração linear,  $n_0(\lambda)$ , quanto a magnitude da não-linearidade de terceira ordem,  $|\chi^{(3)}|$ , de materiais ópticos [38]. Os primeiros estudos realizados nesta área se deram em processos de geração de segundo harmônico (SH) em 1962, logo após a comprovação experimental da geração de SH [39]. Só em 1989 passou a ser usada também em processos de geração de TH para determinação de coeficientes não-lineares em materiais sólidos [40] e líquidos [41].

O pulso de TH é formado pela superposição de múltiplas frequências. A amplitude de cada componente espectral é determinada pelo processo de interferência com a onda de polarização, correspondente à frequência daquela componente, em função do ângulo de incidência na amostra. Por causa da dispersão da velocidade de fase, cada frequência viaja com velocidade de fase diferente. O sinal do feixe de TH na saída do material resulta da superposição de ondas que interferem com diferentes relações de fase entre o feixe

fundamental e o TH. Em outras palavras, o padrão de franjas não pode ser observado por que as franjas de Maker encontram-se convoluídas.

Contudo, esse problema pode ser contornado utilizando-se um espectrômetro para deconvoluir as franjas de Maker para diferentes ângulos de incidência. O padrão oscilatório, presente em cada comprimento de onda, contém informações sobre o comprimento de coerência, que está relacionado à diferença do índice de refração entre os feixes fundamental e terceiro harmônico. E a curvatura de um máximo (mínimo) de uma banda do sinal do TH contém informações sobre a derivada do índice de refração. Portanto, dito de outra forma, o processo das franjas de Maker conecta os valores do índice de refração e sua dispersão ao longo de duas regiões de comprimentos de ondas distantes uma da outra.

Na Figura 2.4, temos o aparato experimental da técnica de Franjas de Maker. Um laser de Ti:Safira (CPA 2001 Clark) com taxa de repetição de 1 kHz é utilizado como fonte de bombeamento para um oscilador paramétrico amplificado (OPA - “Optical Parametric Amplifier” – TOPAS Quantronix). O feixe gerado pelo OPA, com comprimento de onda sintonizável ( $\lambda \sim 460 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$ ), é usado como feixe de excitação. Este sistema produz pulsos, com potência média de 15 mW, com duração temporal de aproximadamente 120 fs, o que corresponde a uma banda espectral de 10 nm para comprimentos de onda na região do infravermelho. Os pulsos do feixe passam através de um filtro e em seguida de uma lente, de comprimento focal 20 cm, por meio da qual são focalizados na amostra. A amostra, que se encontra sobre uma base giratória controlada por um motor de passo (MP), interage com o feixe de excitação gerando assim o TH. Um prisma é utilizado para fazer a separação entre o feixe fundamental e o TH, evitando, dessa forma, problemas de saturação do detector e danos devido à alta intensidade do feixe fundamental na entrada da fibra que coleta o sinal gerado e também do espectrômetro. Para cada passo angular do motor de passos um espectro é detectado por um espectrômetro compacto da Ocean Optics (modelo HR-4000) cuja resolução é de 1 nm na região espectral de 200 - 1100 nm. Os dados são então enviados ao computador onde são deconvoluídos e um espectrograma, semelhante àquele mostrado na figura, é obtido.

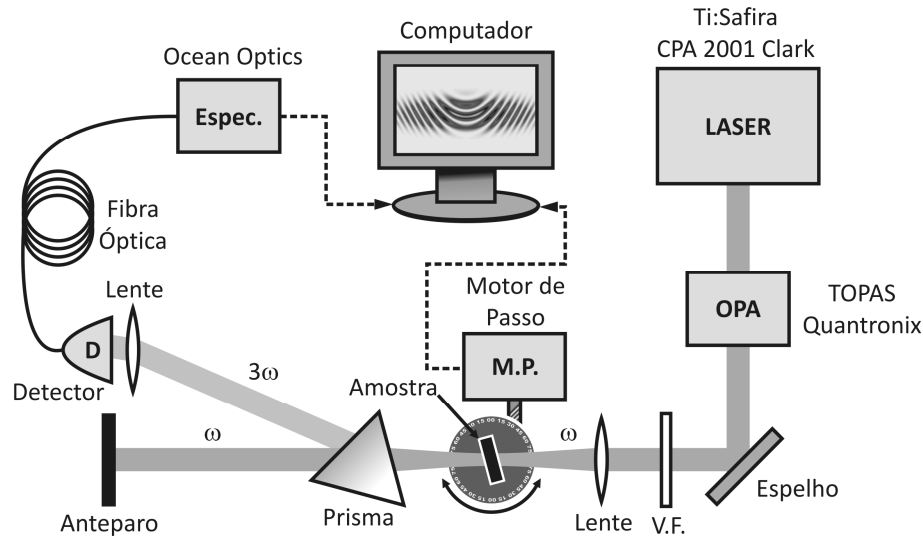


Figura 2.4. Arranjo experimental do sistema de Franjas de Maker.

### 2.7.2 Varredura Z

Essa técnica foi desenvolvida em 1989 por Sheik-Bahae *et al.* [42] e é a mais popular entre outras para medidas de índice de refração não-linear,  $n_2$ . Com ela é possível determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não-linear, o qual está relacionado à susceptibilidade de terceira ordem ( $\chi^{(3)}$ ). A idéia básica da técnica consiste em relacionar a variação da intensidade do centro de um feixe laser e a distorção de fase induzida, quando medidos no campo distante. Esta técnica se destaca pela simplicidade e alta sensibilidade, comparada com as técnicas de mistura de ondas e interferometria não-linear, que, embora mais sensíveis, necessitam de um aparato experimental mais complexo.

A Figura 2.5(a) mostra o aparato experimental da técnica de varredura Z. Um feixe laser (o mesmo usado na técnica de Franjas de Maker) que se propaga na direção  $z$  é focalizado no plano  $z = 0$ . A amostra é deslocada, novamente com a ajuda de um motor de passo (não mostrado na figura), ao longo do eixo  $z$ , varrendo a região focal do feixe. A variável que se mede nesta varredura é a potência transmitida através de uma íris, colocada em frente a um detector, em função da posição  $z$  da amostra. O resultado de uma medida é expresso em termos da transmitância normalizada,  $T(z)$ , definida como a razão entre a potência medida num ponto próximo do foco,  $P(z)$ , e a outro distante dele,  $P(|z| \gg z_0)$ , onde a intensidade é suficientemente pequena para que se possa desprezar qualquer efeito não-linear. O perfil de intensidade da transmitância com o deslocamento da amostra pode ser visto na parte (b) da Figura 2.5.

Para entendermos melhor como é obtida a curva da varredura Z, consideremos um meio tipo Kerr com índice de refração não-linear  $n_2 > 0$ , que inicialmente está distante do foco (-z), como na Figura 2.5(b)-I. Nesta posição a intensidade do feixe é baixa e a refração não-linear é desprezível, portanto  $T(z) = 1$ . Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade provoca um aumento no efeito de auto-modulação de fase, e assim o efeito de lente induzida na amostra torna-se importante. Uma lente convergente ( $n_2 > 0$ ) colocada antes do plano focal (-z) aumenta a difração do feixe, diminuindo a transmitância na abertura, como mostra a Figura 2.5(b)-II. Quando a amostra (de espessura fina) encontra-se muito próxima ao foco ( $z = 0$ ) é como se tivéssemos uma lente fina no foco, que praticamente não modifica o padrão observado no campo distante, conforme mostra a Figura 2.5(b)-III. Com a amostra no lado positivo (+z) do foco, o efeito de lente induzida colima o feixe, aumentando a transmitância na abertura como se vê na Figura 2.5(b)-IV. Para finalizar a varredura, a amostra é levada muito distante do foco e a transmitância retorna ao valor linear original ( $T(z) = 1$ ), como mostra a Figura 2.5(b)-V. Uma curva típica de varredura Z para  $n_2 > 0$  é mostrada na Figura 2.5(b)-VI.

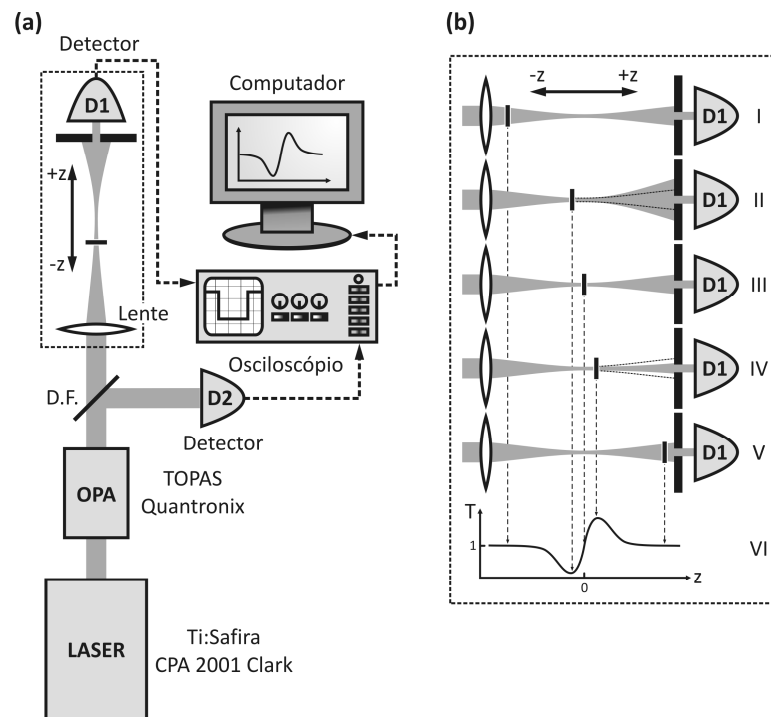


Figura 2.5. Aparato experimental da técnica de varredura Z (a) e efeito lente para um material com índice de refração não-linear  $n_2 > 0$  (b).

# Capítulo 3

## Resultados e Discussão

### 3.1 Introdução

Neste Capítulo apresentamos os resultados obtidos para os índices de refração (linear e não-linear), medidas de DSC, e os espectros de absorção, emissão e vibracional (Raman e Infravermelho) para os vidros EDLP. Analisamos estes resultados e comparamos os valores obtidos com aqueles de outros vidros utilizados em dispositivos ópticos.

### 3.2 Índices de Refração

#### 3.2.1 Franjas de Maker

O conhecimento do índice de refração linear de um vidro é necessário não apenas para o projeto de, por exemplo, fibras óticas, mas também para a análise do espectro de absorção usando a teoria de Judd-Ofeld. Assim, começaremos a apresentação dos resultados experimentais, determinando o índice de refração linear, ou melhor, a dispersão do índice de refração linear dos vidros EDLP utilizando a técnica de Franjas de Maker.

O procedimento usado para obter a dispersão do índice de refração e, por conseguinte, os coeficientes de Sellmeier é o seguinte: primeiro, obtemos o espectrograma do TH para a amostra em questão, bombeando-a com um feixe pulsado; e, segundo, fazemos o ajuste do espectrograma usando a seguinte equação [38]:

$$I^{3\omega} \propto \left| \frac{\chi^{(3\omega)}}{\Delta\mathcal{E}} \right|^2 |G(\omega)|^2 f(\theta_1) A^2 (t_{12}^\omega)^6 \sin^2 \left[ \frac{6\pi}{\lambda} \frac{(n_2^\omega \cos \theta_2^\omega - n_2^{3\omega} \cos \theta_2^{3\omega})l}{2} \right], \quad (3.1)$$

onde os sub-índices (1 e 2) servem para distinguir as regiões em consideração, isto é, 1 é o ar (meio linear) e 2 é o vidro (meio não-linear). Na Figura 3.1 mostramos um esquema geral que descreve as direções de propagação dos raios que participam no processo.

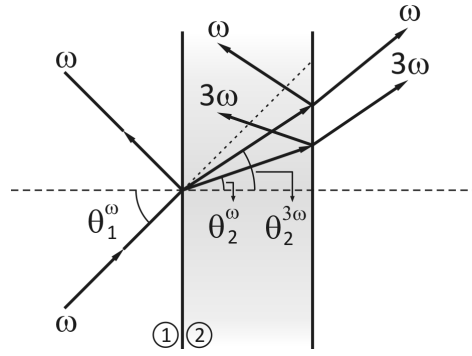


Figura 3.1. Esquema de propagação de ondas que descreve o processo de geração de harmônicos com ângulo de incidência arbitrária numa lâmina fina de material não-linear.

Na Eq. (3.1),  $G(\omega)$  descreve as combinações das componentes espectrais contidas no pulso de luz incidente, dada por

$$G(\omega) = \iint E(3\omega - \omega_2 - \omega_3)E(\omega_2)E(\omega_3)d\omega_2d\omega_3, \quad (3.2)$$

sendo  $E(\omega)$  a transformada de Fourier do pulso incidente,  $f(\theta_1)$  é um fator geométrico que depende do ângulo de incidência e descreve o TH coletado pela fibra,  $l$  é a espessura da amostra,  $\Delta\epsilon$  é a diferença entre a constante dielétrica do meio para a onda fundamental e o TH gerado, que pode ser escrita como

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{n_2^\omega - n_2^{3\omega}}, \quad (3.3)$$

$t_{12}^\omega$  é o coeficiente de transmissão da luz incidente na primeira superfície, que segue diretamente da equação de Fresnel, a saber

$$t_{12}^\omega = \frac{2n_1^\omega \cos \theta_1^\omega}{n_1^\omega \cos \theta_1^\omega + n_2^\omega \cos \theta_2^\omega}, \quad (3.4)$$

e, o fator  $A$ , obtido das condições de contorno, é dado por

$$A = \frac{n_2^{3\omega} \cos \theta_2^{3\omega} + n_2^\omega \cos \theta_2^\omega}{n_2^{3\omega} \cos \theta_2^{3\omega} + n_1^{3\omega} \cos \theta_1^{3\omega}}, \quad (3.5)$$

onde a relação entre os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  é dada pela lei de Snell.

Na Eq. (3.2),  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) representa as componentes espectrais do feixe fundamental e  $\omega$  é o valor médio de  $\omega_i$  tal que  $3\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ . Esta integral depende das relações de fases entre as componentes espectrais, mas isso é intrínseco ao feixe de luz e não a

amostra. Ela pode ser determinada experimentalmente em um procedimento de calibração utilizando uma amostra padrão bem conhecida. Neste trabalho, utilizamos como amostra de referência uma lâmina de SiO<sub>2</sub> de 600 μm de espessura.

Para ajustar a Eq. (3.1) às franjas obtidas, utilizamos um algoritmo evolutivo descrito na Ref. [43]. O processo inicia com a criação de um conjunto de vetores, chamados de indivíduos, que compõem um conjunto inicial de soluções tentativas, denominadas geração. Cada vetor é formado pelos parâmetros da equação de intensidade de TH, isto é, espessura da amostra, amplitudes, índice de refração (coeficientes de Sellmeier), etc. Assim, após um determinado número de tentativas, que resulta no melhor ajuste possível, obtemos os coeficientes de Sellmeier. A equação que fornece a curva de dispersão é dada por:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{a\lambda^2}{(\lambda^2 - b)} + \frac{c\lambda^2}{(\lambda^2 - d)} + \frac{e\lambda^2}{(\lambda^2 - f)}, \quad (3.6)$$

onde  $a, b, c, d, e$  e  $f$  são os coeficientes de Sellmeier a serem ajustados.

Para determinar a não-linearidade cúbica,  $|\chi^{(3)}|$ , coletamos o sinal de TH integralmente, ou seja, sem resolução espectral, tanto para as amostras de EDLP como para a SiO<sub>2</sub>. Desta forma toda a luz gerada é coletada pelo detector e, com isso, é possível determinar a intensidade de geração de TH tanto para a SiO<sub>2</sub> quanto para os vidros EDLP. Por último, dado que a susceptibilidade de terceira ordem da SiO<sub>2</sub>,  $\chi_{ref}^{(3)}$ , é conhecida, calculamos os valores aproximados de  $\chi_{mat}^{(3)}$  para todas as amostras através da seguinte equação:

$$\chi_{mat}^{(3)} = \chi_{ref}^{(3)} \frac{(n^\omega - n^{3\omega})_{mat}}{(n^\omega - n^{3\omega})_{ref}} \sqrt{\frac{I_{mat}^{3\omega} \cdot (I_{ref}^\omega)^3 \cdot T_{\theta_{ref}}}{I_{ref}^{3\omega} \cdot (I_{mat}^\omega)^3 \cdot T_{\theta_{mat}}}}, \quad (3.7)$$

onde  $T(\theta) \propto A^2(t_{12}^\omega)^6$  e pode ser escrito como

$$T_\theta = \left( \frac{2 \cos \theta}{\cos \theta + \sqrt{(n^\omega)^2 - \sin^2 \theta}} \right)^6 \left( \frac{\sqrt{(n^{3\omega})^2 - \sin^2 \theta} + \sqrt{(n^\omega)^2 - \sin^2 \theta}}{\sqrt{(n^{3\omega})^2 - \sin^2 \theta} + \cos \theta} \right)^2. \quad (3.8)$$

No entanto, para sistemas dopados como os deste trabalho, devemos ter cuidado para que o comprimento de onda de excitação (feixe fundamental) não coincida sobre os níveis de absorção dos íons de Er<sup>3+</sup> na matriz PbPO<sub>4</sub>. Pois neste caso devemos levar em conta a contribuição da diferença de população para a não-linearidade do índice de refração através da geração de calor e da diferença entre as polarizabilidades dos estados fundamental e

excitado do  $\text{Er}^{3+}$ . Para obter a não-linearidade cúbica através principalmente de efeitos eletrônicos, é necessário excitar a amostra nas regiões onde a absorção linear é desprezível [44]. Neste trabalho, escolhemos comprimentos de onda fora das regiões de absorção do  $\text{Er}^{3+}$  na matriz  $\text{PbPO}_4$ , mostradas na Figura 3.12 na Seção 3.4.1.

Na Figura 3.2(a) apresentamos o resultado experimental de formação das franjas de Maker para a amostra EDLP2. Estas franjas são resultado da interferência entre um feixe laser de excitação (fundamental), de comprimento de onda centrado em 1940 nm, e seu TH gerado ( $\lambda \sim 647$  nm). Podemos realizar o ajuste teórico utilizando apenas este comprimento de onda. Contudo, podemos obter um ajuste muito melhor para os coeficientes de Sellmeier, considerando as franjas de Maker para outros comprimentos de onda. Portanto, para nossas amostras, medimos ainda as franjas de Maker para os seguintes comprimentos de onda: 1570, 1700, 1800, e 1870. Essas franjas foram sobrepostas em uma única matriz para formar uma espécie de ‘super matriz’. Assim, mostramos na Figura 3.2(b) o ajuste obtido para as franjas de Maker e determinamos os seguintes coeficientes para o vidro EDLP2:  $a = 1,479$ ,  $b = 0,0192 \mu\text{m}^2$ ,  $c = 0,385$ ,  $d = 0,012 \mu\text{m}^2$ ,  $e = 0,924$  e  $f = 107,14 \mu\text{m}^2$ . Com estes coeficientes e usando a Eq. (3.6), obtemos a curva de dispersão do índice de refração para este vidro, mostrada na Figura 3.3.

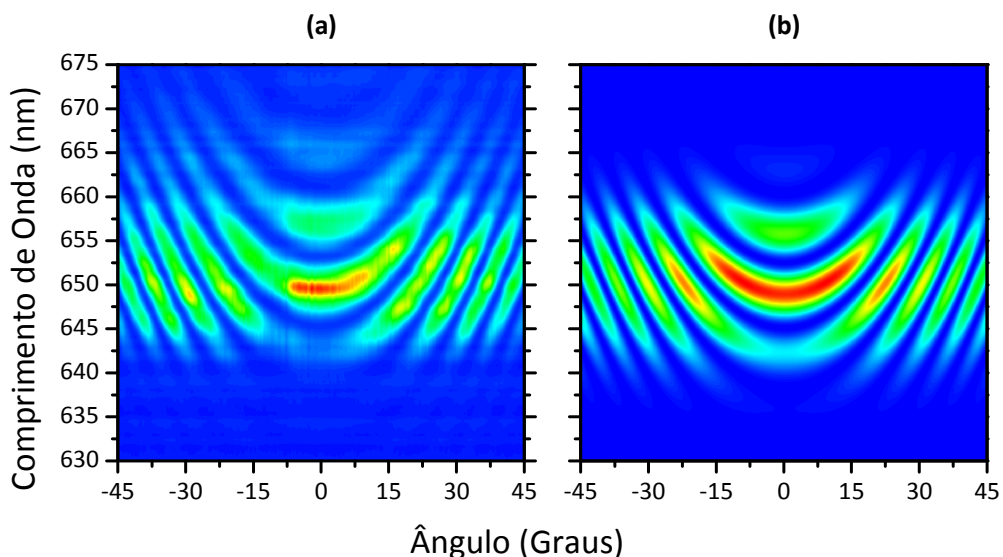


Figura 3.2. Franjas de Maker formadas pelas interferências do feixe fundamental e do terceiro harmônico gerado na amostra EDLP2. Padrões (a) experimental e (b) teórico.



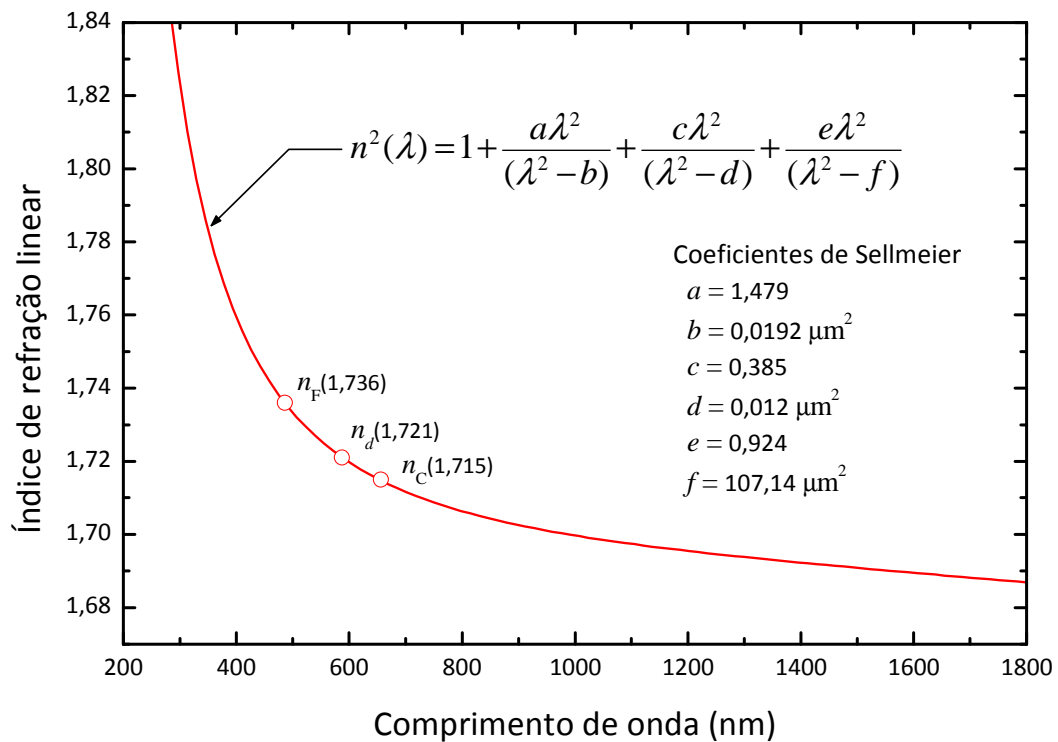


Figura 3.3. Curva de dispersão do índice de refração para o vidro EDLP2. O  $n$ 's, identificados sobre a curva de dispersão, são os índices de refração dos vidros EDLP nas linhas F e C do hidrogênio e d do hélio.

A qualidade dos ajustes das franjas de Maker pode ser verificada por meio da Figura 3.4, onde vemos cortes, vertical e horizontal, das franjas mostradas na Figura 3.2. Na parte (a) da figura temos o corte vertical para o ângulo central  $0^\circ$  e na parte (b) o corte horizontal para o comprimento de onda do TH em  $\lambda = 650 \text{ nm}$ , como mostrados nos detalhes das respectivas partes. Vemos que apesar de não apresentarem perfeita concordância quanto às posições dos picos de interferência, principalmente na Figura 3.4(a), que representa a interferência entre diversas componentes espectrais presentes na banda do feixe de excitação, causado provavelmente pelo efeito da dispersão, eles apresentam boa concordância quanto ao número de picos e intensidades relativas deles.

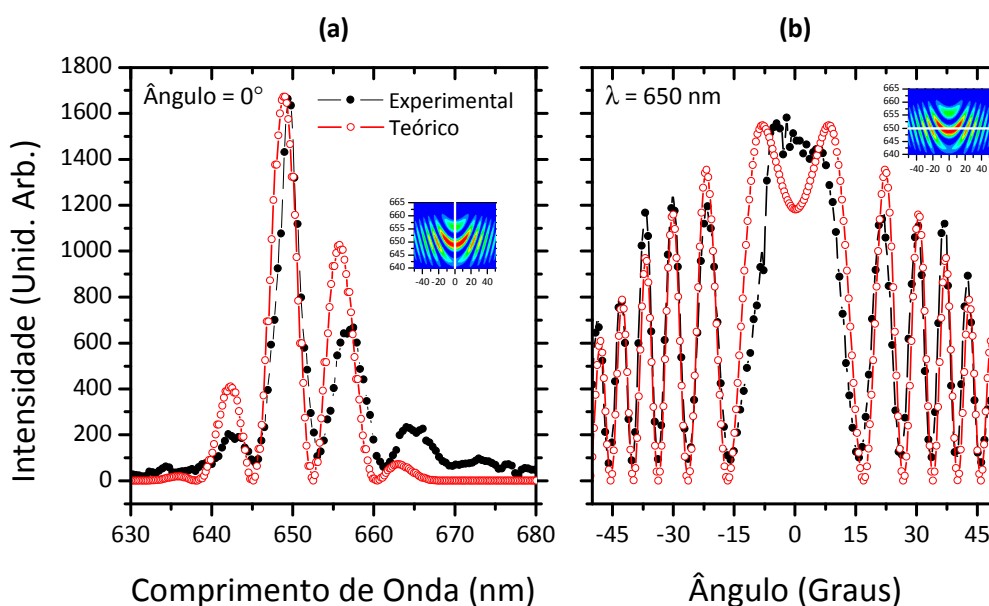


Figura 3.4. Cortes vertical (a) e horizontal (b) das franjas de Maker do vidro EDLP, geradas por um feixe centrado em 1940 nm.

Os coeficientes de Sellmeier para as amostras EDLP4, EDLP8 e EDLP12 são praticamente idênticos aos obtidos acima, indicando que  $n_0(\lambda)$  dos vidros EDLP depende apenas da matriz  $PbPO_4$ . Da Tabela 2.2 vemos que todas as amostras apresentam aproximadamente a mesma concentração de Pb e P. Para efeito de comparação, na Figura 3.5 mostramos as franjas de Maker para as amostras EDLP2 e EDLP12 para  $\lambda_{exc} = 1800$  nm.

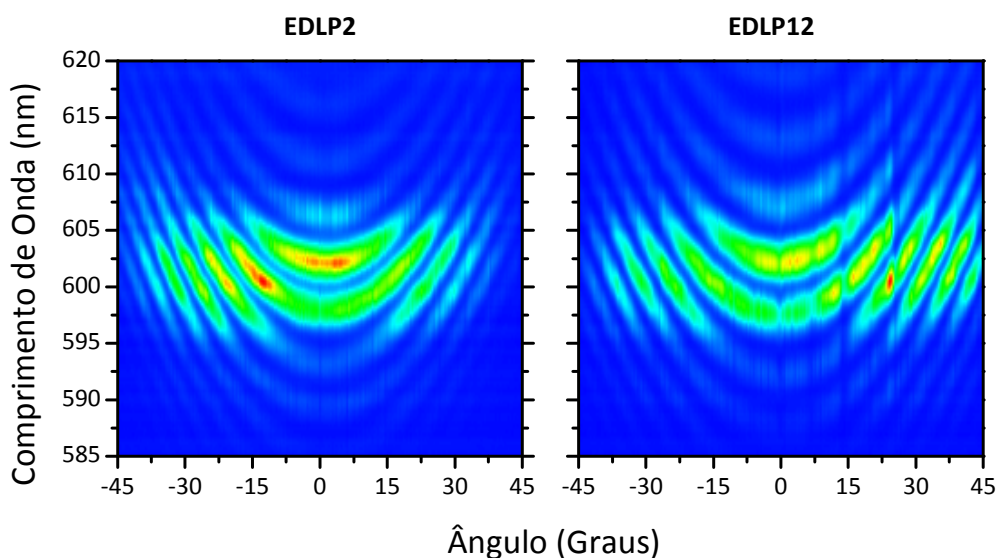


Figura 3.5. Comparação entre as franjas de Maker das amostras EDLP2 e EDLP12 geradas por um feixe de com comprimento de onda centrado em 1800 nm.

Um vidro óptico é usualmente descrito pelo valor de seu índice de refração obtido utilizando a linha de emissão  $d$  do hélio ( $\lambda = 587,6$  nm),  $n_d$ , e pelo número de Abbe,  $\nu_d$ , que caracteriza a dispersão. O número de Abbe é dado por:  $\nu_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$ , onde  $n_F$  e  $n_C$  são, respectivamente, os índices de refração obtidos para as linhas de emissão  $F$  ( $\lambda = 486,1$  nm) e  $C$  ( $\lambda = 656,3$  nm) do hidrogênio. Quanto maior for este número menor será a dispersão apresentada pelo material analisado e vice-versa. Vidros com baixo valor de  $n_d$  e  $\nu_d > 55$  são classificados como vidros *crown*, enquanto aqueles com alto valor de  $n_d$  e  $\nu_d < 50$  como vidros *flint*. Da curva de dispersão mostrada na Figura 3.3 encontramos  $n_d = 1,721$ ,  $n_F = 1,736$  e  $n_C = 1,715$ , que inclusive foram identificadas na curva. Da equação para o número de Abbe, encontramos  $\nu_d = 34$ , que é um número típico para vidros que têm em sua composição óxido de chumbo [11]. Logo, de acordo com a classificação acima, os vidros EDLP podem ser classificados como vidros *flint*.

A partir dos parâmetros mostrados acima ( $n_d$  e  $\nu_d$ ), podemos estimar o índice de refração não-linear através da seguinte expressão [45]:

$$n_2[\text{m}^2/\text{W}] = 2,85 \times 10^{-18} \times \frac{(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2}{n_d \nu_d \sqrt{1,517 + \frac{(n_d^2 + 2)(n_d + 1)}{6n_d} \nu_d}}. \quad (3.9)$$

Weber *et al.* [11], utilizando interferometria resolvida no tempo, determinaram os índices de refração não-linear de alguns vidros e cristais e compararam como aqueles obtidos pela Eq. (3.9). Eles verificaram que uma boa estimativa pode realmente ser obtida dela e, dos resultados obtidos por eles e também por outros pesquisadores, traçaram o diagrama mostrado na Figura 3.6. O interessante deste diagrama é que ele permite identificar, de uma só vez, três informações importantes para vidros ópticos, que são: índice de refração linear, número de Abbe e índice de refração não-linear.

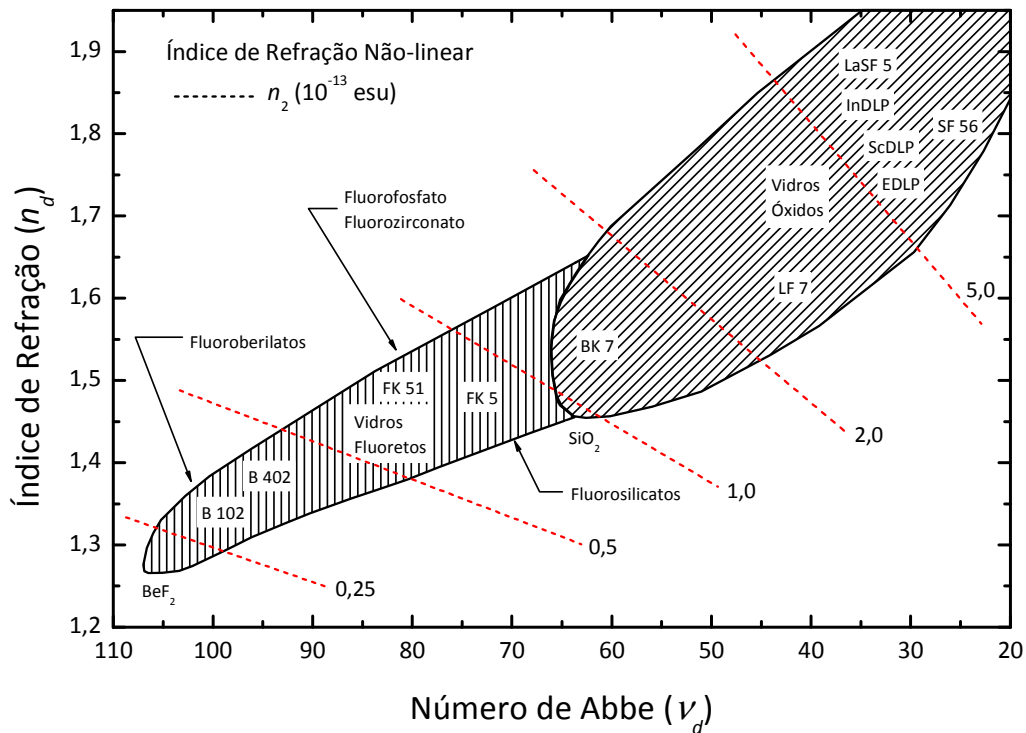


Figura 3.6. Diagrama de Abbe para alguns vidros ópticos conhecidos. As linhas tracejadas (em vermelho) representam o valor constante de  $n_2$  para alguns valores de  $n_d$  e  $v_d$  estimados pela Eq. (3.9) [46].

que correlaciona o número de Abbe ( $v_d$ ), o índice de refração linear ( $n_d$ ) e índice de refração não-linear ( $n_2$ ). O  $n_2$  foi obtido através da Eq. (3.9) e está representado no diagrama pelas linhas tracejadas. Da Eq. (3.9), então, estimamos que o vidro EDLP2 tem  $n_2 = 1,27 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$  ( $5,24 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ), que foi incluído no diagrama acima. Este alto valor de  $n_2$  é esperado para vidros com alto valor de  $n_0$  ( $\sim n_d$ ) e baixo valor do número de Abbe. Vidros com  $n_2$  elevado são úteis, por exemplo, em transistores e *chaveadores ópticos* (“optical switching”), como veremos mais adiante. A busca por materiais vítreos com alta não-linearidade (valores de  $n_2$  alto) tem revelado uma gama de materiais interessantes. Vidros óxidos com altas concentrações de chumbo, bismuto, titânio e nióbio, além de vidros calcogenetos, são alguns exemplos de materiais com  $n_2$  elevado. Observamos no diagrama da Figura 3.6 que a seguinte relação usualmente ocorre:  $n_2$  (berilatos) <  $n_2$  (oxifluoretos) <  $n_2$  (óxidos) <  $n_2$  (calcogenetos).

Outra forma de estimar o valor de  $n_2$  é através da seguinte expressão [47]:

$$n_2 [\text{m}^2/\text{W}] = \frac{120\pi^2}{n_0^2 c} \chi^{(3)} [\text{esu}], \tag{3.10}$$

onde o  $\chi^{(3)}$  é a susceptibilidade global de terceira ordem, que leva em conta além de contribuições eletrônicas, contribuições térmicas, de birrefringência, etc. Esta é a

susceptibilidade de terceira ordem que se obtém quando se realiza, por exemplo, medidas de varredura Z, para o qual  $\chi^{(3)}(\omega;\omega,-\omega,\omega)$ . O  $\chi^{(3)}$  obtido pela técnica de Franjas de Maker mede apenas a contribuição eletrônica,  $\chi^{(3)}(3\omega;\omega,\omega,\omega)$ , que é a mais rápida, com tempo de resposta da ordem de  $10^{-15}$  s. Mas, segundo Rau *et al.* [48], para a SiO<sub>2</sub> estes dois tipos de susceptibilidades são aproximadamente iguais, isto é,  $\chi^{(3)}(3\omega;\omega,\omega,\omega) \sim \chi^{(3)}(\omega;\omega,-\omega,\omega)$ .

O valor de  $\chi^{(3)}(3\omega;\omega,\omega,\omega)$  para o vidro EDLP2 é determinado comparando-se as intensidade do TH gerado tanto nele quanto na SiO<sub>2</sub>, para a qual  $\chi_{SiO_2}^{(3)} = 2,0 \times 10^{-14}$  esu [49]. Da Eq. (3.7), encontramos que a eficiência na geração de TH para a amostra EDLP2 é 6,5 vezes maior que para a SiO<sub>2</sub>, ou seja,  $\chi^{(3)} = 1,3 \times 10^{-13}$  esu para o EDLP2, para  $\lambda = 1700$  nm. Usando a Eq. (3.10), obtemos  $n_2 = 1,8 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W ( $7,39 \times 10^{-13}$  esu), que é cerca de 40% maior que o previsto pela Eq. (3.9) que utiliza os parâmetros lineares  $n_d$  e  $\nu_d$ .

### 3.2.2 Varredura Z

Com o objetivo de averiguar a validade das relações e suposições mostradas na seção anterior, realizamos medidas de varredura Z. Na Ref. [42], Sheik-Bahae *et al.* mostram como obter a expressão teórica para a transmitância normalizada,  $T(z)$ , levando em conta a variação de fase,  $\Delta\Phi_0$ , do campo de radiação induzida pelo termo não-linear  $n_2$ . Se a diferença de fase  $\Delta\Phi_0$  for pequena ( $\Delta\Phi_0 \ll 1$ ), a expressão para  $T(z)$  simplifica-se consideravelmente, e podemos obter informações acerca dos parâmetros de interesse, sem efetuar um ajuste teórico mais elaborado. No limite em que  $\Delta\Phi_0 \ll 1$ ,  $T(z)$  é dado por:

$$T(z) = 1 + \frac{4(z/z_0)\Delta\Phi_0}{\left[9 + (z/z_0)^2\right]\left[1 + (z/z_0)^2\right]}, \quad (3.11)$$

onde

$$\Delta\Phi_0 = (2\pi/\lambda)n_2I_0L_{ef}, \quad (3.12)$$

é a diferença de fase adquirida por um feixe de intensidade  $I_0$  e comprimento de onda  $\lambda$  viajando um distância  $L$  em um meio não-linear que exhibe efeito Kerr óptico. A intensidade do feixe é dada por  $I_0 = 2P/\pi\omega_0^2$ , onde  $\omega_0$  é a cintura do feixe no foco, e  $L_{ef} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$  é o comprimento efetivo da amostra, sendo  $\alpha$  o coeficiente de absorção linear da amostra.

Para  $|\Delta\Phi_0| \leq \pi$ , podemos mostrar, a partir da expressão (3.11), que os pontos de máximo e mínimo são igualmente afastados do foco por  $z = \pm 0,86z_0$ , de tal forma que a separação entre eles vale

$$\Delta Z_{p-v} \approx 1,7z_0. \quad (3.13)$$

Outra grandeza bastante importante é  $\Delta T_{p-v}$ , definida como a diferença entre o pico (máximo) e o vale (mínimo) da transmitância normalizada. Em termos de  $\Delta\Phi_0$ ,  $\Delta T_{p-v}$  é expressa por:

$$\Delta T_{p-v} \approx 0,406(1-S)^{0,25} |\Delta\Phi_0|, \quad (3.14)$$

onde  $S$  é a abertura da íris de transmitância. Dependendo da qualidade da curva de varredura  $Z$  obtida, podemos utilizar diretamente a Eq. (3.14), sem a necessidade de realizarmos o ajuste com a Eq. (3.11).

Aparentemente, bastaria conhecermos a intensidade da radiação do feixe laser na amostra ( $I_0$ ) para obter o valor de  $n_2$  por meio da Eq. (3.12) e do valor de  $\Delta\Phi_0$  obtido das Eqs. (3.11) ou (3.14). Entretanto, a principal fonte de erros em medidas de varredura  $Z$  está exatamente na determinação do valor de  $I_0$ . Isso se torna mais complicado quando lasers de pulsos ultra-curtos são utilizados, uma vez que os efeitos de dispersão da velocidade de grupo na amostra podem alterar a duração dos pulsos, alterando assim a intensidade do laser na amostra. Portanto, para reduzir estes erros, utilizamos uma amostra de calibração com valor de  $n_2$  bem estabelecido, haja visto que  $I_0$  é uma informação do feixe laser e independe da amostra. Esta amostra de calibração deve apresentar baixíssima, ou até nenhuma, absorção na região de comprimento de onda do feixe de excitação, pois, neste caso,  $L_{ef} \approx L$ . Dos resultados da amostra de calibração é possível então obter  $\Delta\Phi_0$ , da Eq. (3.11) ou (3.14), e, da Eq. (3.12), obter  $I_0$ . Esse procedimento é bastante importante por que ajuda a encontrarmos valores de  $n_2$  com maior precisão.

Para obter um valor mais preciso da intensidade da radiação, utilizamos a mesma placa de  $\text{SiO}_2$  utilizada na técnica de Franjas de Maker como amostra de referência, para a qual  $n_2 = 0,37 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$  ( $1,37 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ) [48]. O valor da intensidade da irradiação obtido para o feixe de comprimento de onda centrado em 1700 nm foi de  $I_0 = 1,11 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ .

A curva de varredura Z para o vidro EDLP2 em 1700 nm está mostrada na Figura 3.7. O perfil do sinal de varredura Z indica que, para estes vidros,  $n_2$  tem sinal positivo. Do ajuste teórico com a Eq. (3.11), representado pela linha sólida na Figura 3.7, obtivemos o  $\Delta\Phi_0 = 0,68$ . Utilizando este último valor juntamente com os valores de  $I_0$  (obtido por meio da medida da sílica), do coeficiente de absorção linear  $\alpha = 10 \text{ m}^{-1}$  (o menor valor detectável) e da abertura da íris  $S \approx 0$  na Eq. (3.12), obtivemos  $n_2 = 1,6 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$  ( $6,57 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ). Como não observamos nenhum tipo de absorção, seja linear ou por dois fótons, concluímos que o índice de refração não-linear surge principalmente de efeitos eletrônicos do tipo Kerr.

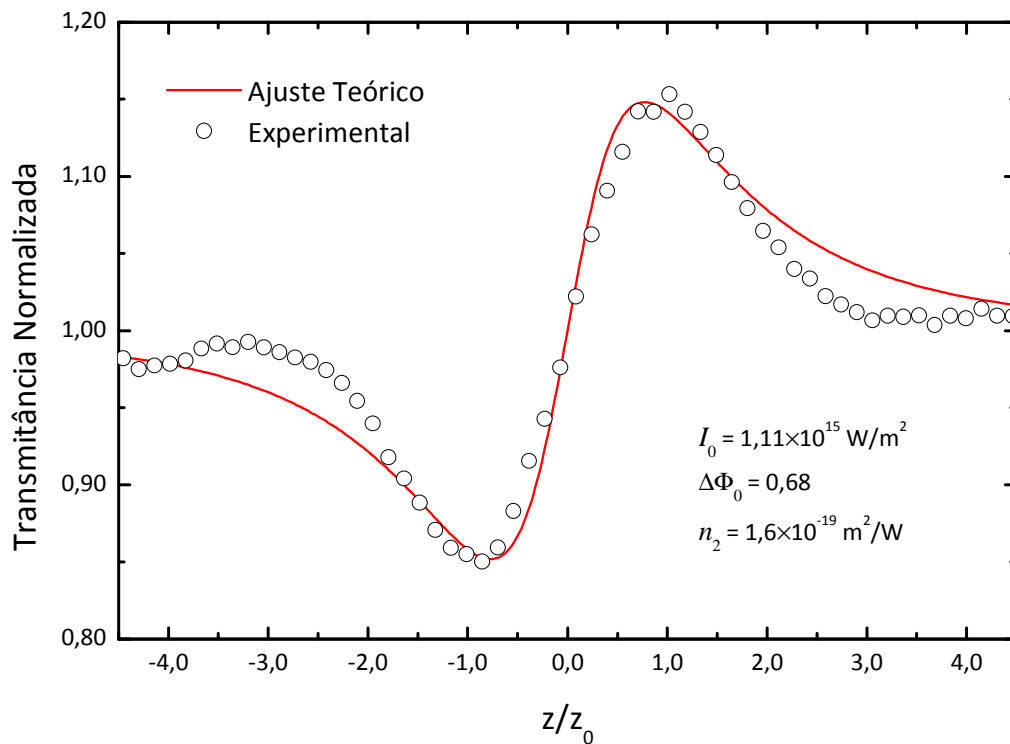


Figura 3.7. Resultado da medida de varredura Z em 1700 nm para o vidro EDLP2.

A razão entre os índices não-lineares obtidos pela técnica de varredura Z e pela geração de TH (GTH),  $n_2(\text{varredura Z})/n_2(\text{GTH}) \sim 0,89$ , é da mesma ordem de grandeza daquela encontrada para a  $\text{SiO}_2$  [48], o que indica que a relação  $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) \sim \chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$  é realmente válida para meios em que a não-linearidade cúbica em um determinado comprimento de onda seja puramente eletrônica.

Com o valor de  $n_2$  podemos também calcular a figura de mérito  $W$ , definida por  $W = n_2 I_0 / \lambda \alpha$  [50], que é um parâmetro bastante utilizado para avaliar se um determinado material é apropriado para aplicações em dispositivos que atuam, por exemplo, como

*chaveador óptico*, para o qual  $W \gg 1$ . Para o vidro EDLP2, encontramos (com  $I_0 = 1,11 \times 10^{15}$  W/m<sup>2</sup> e  $\alpha = 10$  m<sup>-1</sup>)  $W = 10,45$  em 1700 nm.

Para tentarmos obter a dispersão de  $n_2$ , realizamos medidas de varredura Z em vários outros comprimentos de onda, tanto na região do visível quanto do infravermelho. Seguimos o mesmo procedimento utilizado para obter o  $n_2$  do vidro EDLP2 em 1700 nm. Os valores encontrados para a amostra EDLP2 foram:  $1,70 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W para  $\lambda = 600$  nm,  $2,00 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W para  $\lambda = 640$  nm,  $1,85 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W para  $\lambda = 680$  nm, e  $2,00 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W para  $\lambda = 720$  nm. De acordo com Major *et al.* [51], o índice de refração não-linear tem um comportamento dispersivo semelhante àquele do índice de refração linear, isto é,  $n_2$  tende a diminuir com o aumento de  $\lambda$ . Não conseguimos perceber isso de nossas medidas. A aleatoriedade observada nos valores de  $n_2$ , que tornaram a análise da dispersão bastante complicada, é basicamente devido à grande flutuação na intensidade (~20%) do laser.

Apesar do baixo valor de  $n_0$  (~ 1,44) e de  $n_2$  ( $0,2-0,4 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W), vidros a base de SiO<sub>2</sub> ainda são bastante utilizados na fabricação de materiais fotônicos, como, por exemplo, em fibras fotônicas. Embora apresentem viabilidade e boa *performance* óptica na região compreendida entre o infravermelho próximo e visível, os vidros silicatos são caracterizados por apresentarem pontos de fusão muito altos (~1600 °C). Conseqüentemente, a busca por materiais com baixo ponto de fusão e altos valores de  $n_0$  e  $n_2$  se faz necessária, que pode ser obtido de estruturas vítreas mais complexas. Recentemente, dois artigos discutem o potencial uso de vidros não-silicatos, com baixo ponto de fusão, na fabricação de fibras fotônicas [52, 53]. Na Ref. [52], Lorenc *et al.* utilizou a técnica de varredura Z para obter os valores de  $n_2$  de vários vidros multi-componentes. Os valores dos índices de refração linear e não-linear compreendem a regiões 1,5 a 2,4 e  $0,11$  a  $4,3 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W, respectivamente. Na Ref. [53], Feng *et al.* utilizou a Eq. (3.9) para determinar o  $n_2$  para vidros silicatos com alta concentração de chumbo (vidros comerciais da Schott: SF57 e SF59), teluretos e calco-sulfeto de lantânio e gálio.

Os vidros EDLP apresentam ponto de fusão em torno de 950 °C e  $n_2 \sim 1,6-2,0 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W, em média. Observamos que o valor de  $n_2$  para os vidros EDLP é similar àqueles dos vidros F7 e SF6 [53] para os quais a produção de *fibras micro-estruturadas* (“holey fiber”) já foi demonstrada. Isto indica que os vidros EDLP podem ser usados como material base na fabricação de fibras fotônicas.



### 3.3 Análise Estrutural

#### 3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 3.8 apresenta os termogramas obtidos das medidas de DSC nos vidros EDLP. Observamos picos endotérmicos em torno de 450 °C, que são identificados como processos de transição vítrea ( $T_g$ ). Normalmente, neste tipo de transição, observa-se uma leve mudança na linha de base, semelhante à mostrada na Figura 2.2. No entanto, de acordo com Heide [54], a presença de picos endotérmicos, logo após a transição vítrea, deve-se, simplesmente, ao fato de as amostras já terem sido tratadas termicamente, isto é, elas já passaram pelo processo conhecido com recozimento (“annealing”). Com relação a essas transições, percebemos que ela aumenta com a concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . Vemos ainda nos termogramas picos exotérmicos em temperaturas acima de 525 °C. Estes são identificados como processos de cristalização. Observamos apenas um pico exotérmico para os vidros EDLP2 e EDLP4, e dois picos exotérmicos para os vidros EDLP8 e EDLP12. A presença de dois picos exotérmicos pode estar relacionada a dois processos de cristalização, ou seja, duas fases podem estar se formando durante o processo de aquecimento. Isso é bastante comum em diversos tipos de vidros [55, 56]. No entanto, Reynoso *et al.* [57], propuseram uma outra explicação para esta observação. Das medidas de DSC realizadas no pó e no *bulk* de um vidro a base de fosfato de sódio, eles concluíram que os diferentes tamanhos de partículas, presentes principalmente no pó desta amostra, eram os responsáveis pelo surgimento dos dois picos de cristalização. Segundo eles, diferentes mecanismos de cristalização ocorriam de acordo com o tamanho da partícula. Enquanto que nas partículas menores ocorriam mecanismos de nucleação pela superfície e cristalização, nas maiores ocorreriam nucleação do tipo *bulk* (nucleação interna) e cristalização. Logo, o pico localizado a temperatura mais alta seria devido às partículas maiores, pois apresentam maior resistência à transferência de calor, e o pico a temperatura mais baixa seria devido às partículas menores.

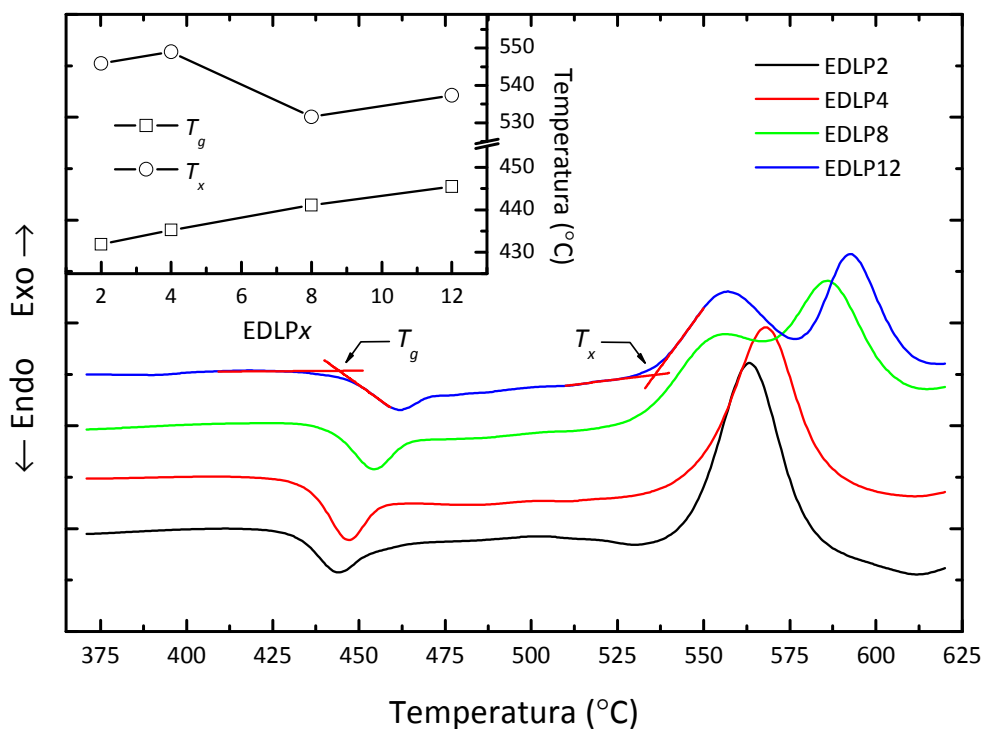


Figura 3.8. Curvas de DSC dos vidros EDLP. No detalhe, mostramos o comportamento dos eventos térmicos  $T_g$  e  $T_x$  com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ .

Os dois processos descritos acima são possíveis para nossas amostras. Primeiro, por que dependendo da quantidade e de como os íons  $\text{Er}^{3+}$  entram na estrutura do vidro, eles podem favorecer a formação de diferentes fases no mesmo material [29]. Devemos lembrar, também, que a composição dos vidros estudados neste trabalho é intermediária entre meta- e piro-fosfato, logo a presença e/ou formação de fases cristalinas, como, por exemplo,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  e  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ , podem coexistir neles. E, segundo, por que não tivemos controle do tamanho das partículas presentes no pó dos vidros analisados durante as medidas de DSC. Por isso não discutiremos os mecanismos de cristalização dos vidros EDLP, mas sim, a estabilidade deste frente à devitrificação. Para isso, identificar as posições dos *inícios* (“onset”) das temperaturas de transição vítrea e de transição cristalina já é suficiente. Para tanto, em nossas análises, utilizamos o *início* do pico de cristalização de temperatura mais baixa como a localização de  $T_x$ .

Na Tabela 3.1 listamos os valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_x - T_g$ ) para cada uma das amostras. O comportamento da  $T_g$  e da  $T_x$  com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  pode ser visto no detalhe da Figura 3.8. Como mencionamos na Seção 2.4, as amostras nas quais a diferença de temperatura entre  $T_x$  e  $T_g$  é maior que 80 °C são consideradas boas candidatas para a fabricação de fibras ópticas. Esta diferença nos diz a condição observada

empiricamente para se evitar a formação de cristais durante o puxamento da fibra. Portanto, quanto maior a diferença entre  $T_x$  e  $T_g$  mais estável é o vidro. Com isso, diante dessa consideração e dos resultados apresentados na Tabela 3.1, podemos concluir que nossos vidros são bons candidatos à fabricação de fibra óptica, pois todos apresentam  $\Delta T > 90$  °C, mesmo após a consideração feita quanto à localização da  $T_x$ . Contudo, a melhor estabilidade frente à devitrificação é apresentada pelo EDLP2.

Tabela 3.1. Eventos térmicos ( $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_p$ ) e critério de estabilidade térmica frente à devitrificação ( $\Delta T$ ) dos vidros EDLP.

Vidros	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_{p1}$ (°C)	$T_{p2}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
EDLP2	431,9	545,9	563,2	-	114,0
EDLP4	435,2	549,0	568,0	-	113,8
EDLP8	441,1	531,6	556,3	585,8	90,5
EDLP12	445,5	537,3	556,9	592,5	91,8

A seguir, discutiremos o comportamento de  $T_g$  com a concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . O aumento de  $T_g$  significa que a incorporação de  $\text{ErCl}_3$  na estrutura do vidro torna-o mais rígido. Isso pode ser devido, por exemplo, a formação de estruturas cujos átomos estão mais fortemente ligados, influenciados pela presença do  $\text{Er}^{3+}$ . Segundo Shih [25], que também observou um aumento de  $T_g$  com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  na estrutura do vidro fosfato de sódio –  $(\text{Na}_2\text{O})_{40-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{60}$  ( $x = 0-6,0$  mol%) –, três fatores contribuem para o aumento de  $T_g$  em vidros fosfatos, que são: *i*) tamanho das cadeias de fosfatos; *ii*) quantidade das ligações cruzadas entre cadeias de fosfatos; e *iii*) intensidade da interação íon-cadeia. No sistema estudado por ele, o aumento da  $T_g$  foi causado, conforme verificação estrutural (FTIR e XPS) e térmica (Dilatometria), pela combinação do aumento no número de ligações cruzadas entre as cadeias de fosfato, isto é, ligações iônicas do tipo  $\text{P-O}^-\cdots\text{Er}^{3+}$ , e do aumento da interação entre elas. De suas análises, Shih concluiu que o  $\text{Er}^{3+}$  atuava como um *modificador* de rede e que o aumento no número de ligações cruzadas ajudou a retardar a entrada de moléculas de água na estrutura, aumentando com isso a estabilidade química daqueles vidros. Seguindo as idéias de Shih, podemos supor que o  $\text{Er}^{3+}$ , assim como o  $\text{Pb}^{2+}$ , entra na rede do vidro EDLP como um *modificador*, promovendo a quebra das pontes de oxigênio P-O-P e efetuando ligações cruzadas do tipo  $\text{P-O}^-\cdots\text{Er}^{3+}$ , entre as cadeias de fosfatos presentes na estrutura. E, por apresentar um campo de interação mais forte do que o do  $\text{Pb}^{2+}$ , o  $\text{Er}^{3+}$  interage mais fortemente com as cadeias fazendo com que a estrutura do vidro torne-se

mais rígida. A Figura 3.9 mostra como os *modificadores* ( $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ), possivelmente, estão atuando na estrutura dos vidros EDLP. Na Figura 3.9(a) temos a estrutura dos vidros fosfato dopados apenas com  $\text{Pb}^{2+}$  e, na Figura 3.9(b), dopados também com íons de  $\text{Er}^{3+}$ .

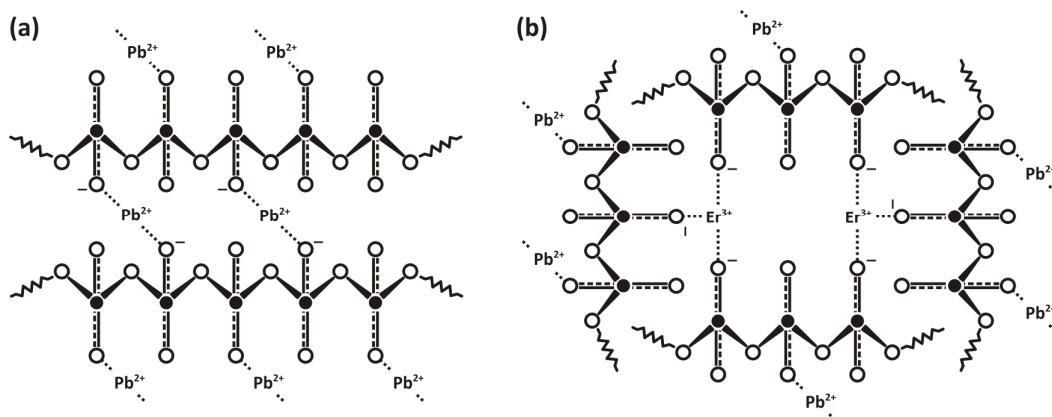


Figura 3.9. Representação esquemática da estrutura dos vidros EDLP evidenciando a ação dos *modificadores* de rede ( $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ).

O efeito da incorporação do  $\text{Er}^{3+}$  pode ser verificado comparando o valor de  $T_g$  do vidro EDLP2 ( $T_g = 431,9$  °C) com aquele de um vidro fosfato de chumbo não dopado ( $T_g = 371$  °C) [45]. Informações acerca das modificações induzidas pela presença do  $\text{Er}^{3+}$  na matriz  $\text{PbPO}_4$ , como despolimerização, puderam ser obtidas a partir da análise do espectro Raman. Como veremos a seguir.

### 3.3.2 Espectroscopia Raman

Como mencionamos no Capítulo 1, a estrutura dos vidros binários, como a dos vidros EDLP, é caracterizada por uma rede desordenada, composta de poliedros (tetraedros no presente caso) na qual cátions *modificadores* ( $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ) são incrustados e interagem com a rede aniônica. Os espectros Raman de matrizes vítreas são sensíveis, principalmente, a vibrações dos átomos em um poliedro fundamental que compõe a rede, e, geralmente, são pouco sensíveis a diferenças nos cátions *modificadores*. Aqui ainda menos, visto que a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  (o *modificador* que está sendo adicionado) é muito pequena e varia muito pouco. No entanto, os cátions *modificadores* de rede ocasionam mudanças que afetam diretamente os grupos fosfatos, cujos efeitos são facilmente detectáveis por espectroscopia Raman. Na Figura 3.10 mostramos os espectros Raman dos vidros EDLP.

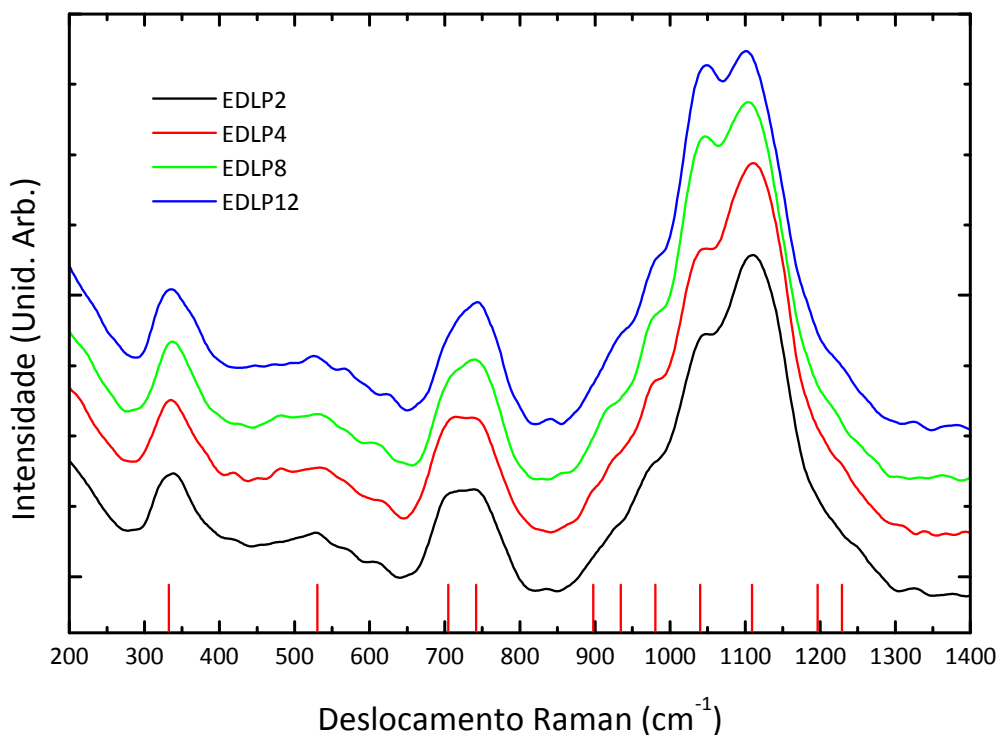


Figura 3.10. Espectros Raman dos vidros EDLP na região de 200 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . As barras em vermelho indicam a localização de modos vibracionais esperados para vidros fosfato de chumbo, conforme a Tabela 3.2.

A análise do espectro Raman de um composto na fase vítrea é geralmente feita por comparação com o espectro Raman deste composto na fase cristalina. Infelizmente, não dispomos de um cristal de  $\text{Er}^{3+}:\text{PbPO}_4$  para utilizarmos seu espectro Raman como parâmetro de comparação. Entretanto, podemos utilizar os resultados obtidos em outras amostras vítreas com composições semelhantes à dos vidros EDLP, principalmente aquelas com composições na região entre meta- e piro-fosfato. Nessa região de composição esperamos encontrar vibrações referentes preferencialmente a grupos fosfatos do tipo  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^1$ . De diversos resultados encontrados na literatura, listamos na Tabela 3.2 os modos de vibração que são comumente observados para vidros fosfatos de chumbo, identificados de acordo com o tipo de vibração e de grupo fosfato que pertencem ( $\text{Q}^i$ ).

Tabela 3.2. Designação das bandas dos espectros Raman segundo algumas referências encontradas na literatura.

$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )		Designação, Q <sup>i</sup>	Referências
Centro	FWHM		
336 – 334	396 – 407	$\delta(\text{PO}_4)^{3-}$ , Q <sup>0</sup>	[58-60]
529 – 527	474 – 584	??	
706 – 714	69 – 62	$\nu_s(\text{P-O-P})$ , Q <sup>2</sup>	[29, 58-62]
754 – 756	54 – 52	$\nu_s(\text{P-O-P})$ , Q <sup>1</sup>	[29, 60]
890 – 892	33 – 31	$\nu_{as}(\text{P-O-P})$ , Q <sup>1</sup>	[29]
920 – 932	41 – 53	$\nu_s(\text{PO}_3)^{2-}$ , Q <sup>1</sup>	[29, 60, 63]
974 – 979	65 – 46	$\nu_s(\text{PO}_4)^{3-}$ , Q <sup>0</sup>	[29, 62]
1032	56	$\nu_s(\text{PO}_2)^-$ , Q <sup>1</sup>	[58-62]
1111 – 1103	108 – 107	$\nu_s(\text{PO}_2)^-$ , Q <sup>2</sup>	[29, 60-62]
1205 – 1208	34 – 102	$\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$ , Q <sup>2</sup>	[29, 60-62]
1241 – 1218	62 – 82	$\nu_s(\text{P=O})$ , Q <sup>3</sup>	[29, 62]

Os espectros Raman apresentam duas bandas bastante intensas em torno de 1110 e 1030 cm<sup>-1</sup> que são identificadas como devidas a estiramentos simétricos entre os átomos de oxigênio *não-ligantes* conectados aos fósforos,  $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ , dos grupos Q<sup>2</sup> e Q<sup>1</sup>, respectivamente. Ao lado do pico em torno de 1110 cm<sup>-1</sup>, na região de maior frequência, é possível perceber uma assimetria alargando esta banda. De acordo com a literatura, esta assimetria pode ser resultado da sobreposição de vibrações do tipo  $\nu_s$  da ligação P=O, pertencente ao grupo Q<sup>3</sup>, e ao estiramento assimétrico entre os oxigênios *não-ligantes*,  $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$ , do grupo Q<sup>2</sup>. A presença de grupos Q<sup>3</sup> sugere que a rede não foi totalmente polimerizada. As bandas em torno de 970 e 330 cm<sup>-1</sup> indicam a presença de grupos fosfatos isolados (Q<sup>0</sup>), visto que correspondem a vibrações do tipo  $\nu_s$  e dobramento ( $\delta$ ) do grupo  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , respectivamente. Os  $\nu_s$  dos grupos fosfatos do tipo Q<sup>1</sup> localizados nos fins das cadeias e os  $\nu_{as}$  da ligação P-O-P com os grupos Q<sup>1</sup> estão localizados em torno de 920 e 890 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A banda em torno de 730 cm<sup>-1</sup> é atribuída à sobreposição de dois modos vibracionais (do tipo  $\nu_s$ ) da ligação P-O-P com os grupos fosfato Q<sup>1</sup> (~750 cm<sup>-1</sup>) e Q<sup>2</sup> (~705 cm<sup>-1</sup>). A banda em torno de 530 cm<sup>-1</sup> não pôde ser identificada. A Figura 3.11 mostra a deconvolução das bandas Raman, na região de 600 a 1400 cm<sup>-1</sup>, das amostras EDLP2 e EDLP12. Procuramos ajustar as bandas de acordo com as designações mostradas na Tabela 3.2.

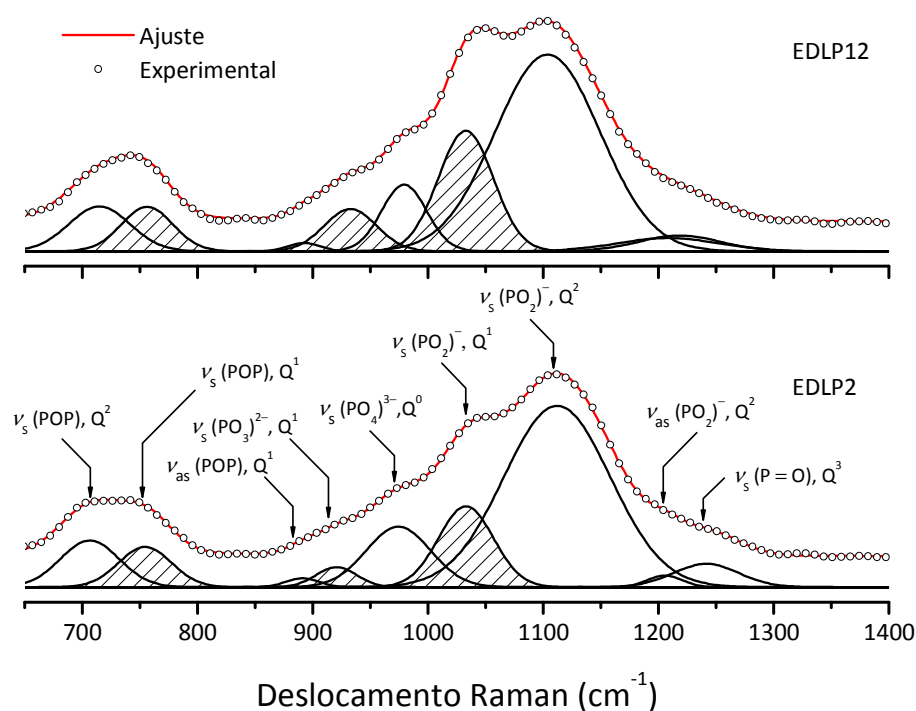


Figura 3.11. Deconvolução das bandas Raman, na região de 600 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , dos vidros EDLP2 e EDLP12.

Podemos verificar da Figura 3.11 que a maioria das bandas devido a vibrações dos fosfatos do tipo  $Q^1$  (picos hachurados) aumentam de intensidade, com relação às demais bandas, à medida que a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  é aumentada. Esse aumento é mais perceptível nas bandas referentes às vibrações do tipo  $\nu_s(\text{PO}_3)^{2-}$  e  $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ . Esse comportamento pode ser um indicativo de despolimerização da rede, onde cadeias de fosfatos do tipo  $Q^2$  estão sendo quebradas e dando lugar a cadeias menores do tipo  $Q^1$ , formadas por dímeros de  $Q^1$  ou terminadas com grupos  $Q^1$ . Portanto, quanto maior o número de grupos  $Q^1$ , maior a contribuição sobre estas bandas. Aumentando, assim, suas intensidades. Outra mudança bastante evidente ocorre na banda identificada com sendo devido ao estiramento da ligação  $\text{P}=\text{O}$  em torno de  $1241\text{cm}^{-1}$ . Ela, que já não é esperada para essa composição, praticamente desaparece, indicando a completa eliminação dos grupos  $Q^3$  remanescentes na estrutura. Como vimos anteriormente, o  $\text{Er}^{3+}$  deve entrar na estrutura como um *modificador* de rede. Ele pode promover a quebra das ligações covalentes  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  entre grupos fosfatos do tipo  $Q^2$  e dá origem a ligações iônicas do tipo  $\text{P}-\text{O}^-\cdots\text{Er}^{3+}$ . As cadeias menores são então conectadas através dessas ligações iônicas, que são mais fortes. Com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  mais cadeias são quebradas e mais fosfatos do tipo  $Q^1$  são criados, portanto mais vibrações referentes a esses grupos passam a contribuir para a formação das bandas. Esta análise corrobora com a discussão apresentada para o comportamento da  $T_g$  com o aumento na

concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . O aumento na quantidade de ligações cruzadas entre cadeias de fosfatos é resultado, possivelmente, da despolimerização da estrutura, que resulta numa estrutura mais rígida devido às ligações  $\text{P-O}^- \cdots \text{Er}^{3+}$ .

Um estudo que pode ser feito para verificar a despolimerização da rede é verificar a relação entre oxigênios *ligantes* e *não-ligantes* presentes na estrutura, como fez Shih [25]. Um aumento de oxigênios *não-ligantes* é um forte indício de quebra das ligações P-O-P. Para obter tal informação é necessário realizamos medidas como XPS (“X-ray Photoelectron Spectroscopy”), que até o momento não foram possíveis. Quando vidros compostos de diferentes grupos fosfatos (por exemplo,  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^1$ ) na mesma estrutura são submetidos a tratamentos térmicos, podem resultar em diferentes estruturas cristalinas, como vimos. Isso explicaria, por exemplo, a presença dos dois picos de cristalização para as amostras com maior concentração de RE. Entretanto, para termos certeza dos tipos de grupos presentes na estrutura, precisaríamos realizar medidas de Ressonância Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance – NMR) ou Cromatografia Líquida, que infelizmente ainda não realizamos. Contudo, nossos resultados estão de acordo com trabalhos que realizaram tais medidas, logo acreditamos que a discussão a cerca da estrutura dos vidros EDLP é válida.

## 3.4 Espectroscopia Eletrônica

### 3.4.1 Espectro de Absorção

Os espectros de absorção óptica, à temperatura ambiente, dos vidros EDLP estão mostrados na Figura 3.12. Todas as bandas de absorção presente nos espectros são atribuídas ao íon de  $\text{Er}^{3+}$  e correspondem a transições a partir do estado fundamental ( $^4I_{15/2}$ ) para os primeiros estados excitados (devidamente identificados na figura). Todas as bandas foram ajustadas usando gaussianas como componentes espectrais para remover o “background” devido perdas lineares (reflexão). Desses espectros, os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt [64, 65] foram calculados seguindo o procedimento apresentado no Apêndice A. Estes parâmetros são bastante sensíveis ao campo cristalino do ambiente onde os íons estão inseridos. Eles podem variar bastante de uma matriz para outra e, dependendo da homogeneidade, também entre sítios na mesma matriz. E, por isso, de acordo com Richard C. Powell [66], são bastante susceptíveis a erros. Segundo o autor, as principais fontes de erros na obtenção destes parâmetros estão no cálculo da densidade iônica (íons RE's / $\text{cm}^3$ ), na dependência do índice de refração com a frequência e no número de bandas de absorção utilizadas no cálculo, fatores diretamente relacionados à estrutura do material. Neste trabalho



levamos estes fatores de erro em consideração e buscamos obter valores bastante precisos para eles, como vistos nas Seções 2.2 e 3.2.1, e todas as bandas de absorção foram consideradas nos cálculos, sendo que, as bandas devido às absorções dos níveis  ${}^4F_{5/2}$  e  ${}^4F_{3/2}$  foram consideradas como uma única banda, visto que ocorre a sobreposição de suas áreas [67].

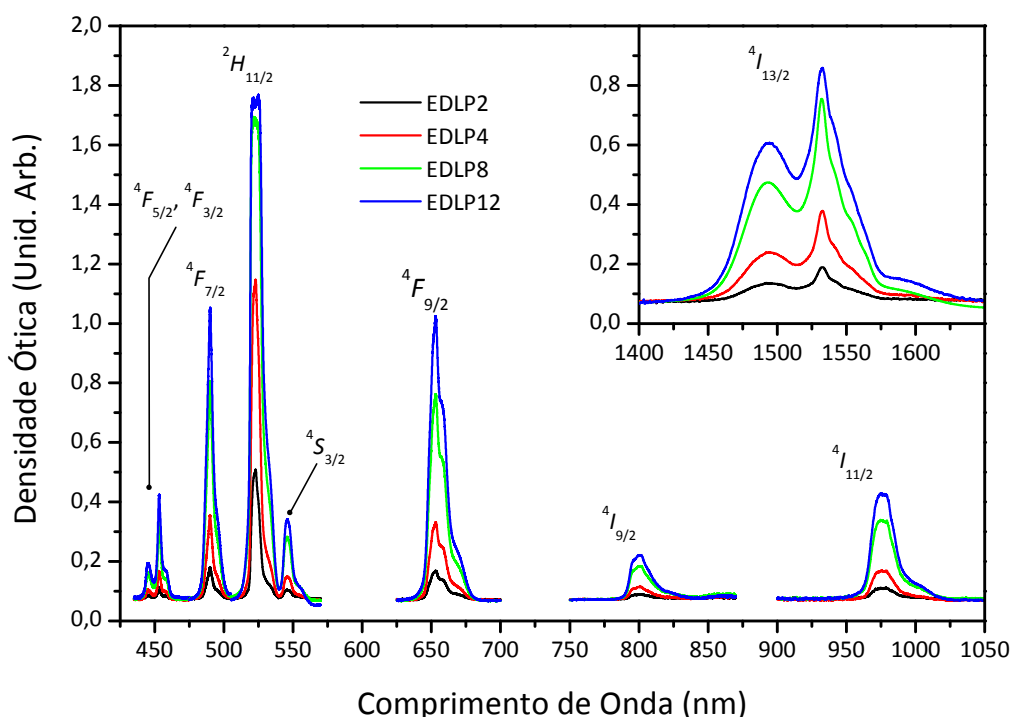


Figura 3.12. Espectro de absorção na região UV-VIS-IV dos vidros EDLP em função da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . As transições observadas ocorrem a partir do estado fundamental  ${}^4I_{15/2}$  para os níveis indicados na figura.

Os resultados para as forças de oscilador e parâmetros fenomenológicos para os vidros EDLP estão apresentados na Tabela 3.3. Para a maioria das transições, observamos uma boa concordância entre os valores das forças de oscilador calculada e experimentalmente obtidas – o desvio quadrático médio ficou abaixo de  $4,0 \times 10^{-7}$ . As exceções foram as transições em 450 e 1530 nm, que apresentaram valores bastante diferentes. O fato de termos considerado a absorção por volta de 450 nm, devido aos níveis  ${}^4F_{5/2}$  e  ${}^4F_{3/2}$ , como uma banda apenas pode explicar a grande diferença observada. Já a diferença observada para a transição  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (em 1530 nm) precisa ser investigada com mais atenção. Uma possível explicação será dada mais adiante.

Tabela 3.3. Força do oscilador medida ( $F_{exp}$ ) e calculada pela teoria de Judd-Ofelt ( $F_{calc}$ ) para as transições do íon  $Er^{3+}$  nos vidros EDLP e parâmetros de Judd-Ofelt.

Transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow$	EDLP2		EDLP4		EDLP8		EDLP12	
	$F_{calc}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{exp}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{calc}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{exp}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{calc}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{exp}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{calc}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{exp}$ ( $\times 10^{-6}$ )
${}^4I_{13/2}$	3,187	3,938	3,247	4,182	3,284	3,964	3,115	3,697
${}^4I_{11/2}$	1,475	1,412	1,486	1,401	1,445	1,464	1,335	1,395
${}^4I_{9/2}$	0,763	0,710	0,733	0,777	0,711	0,817	0,744	0,731
${}^4F_{9/2}$	5,147	5,183	5,092	5,116	5,052	5,017	5,072	5,095
${}^4S_{3/2}$	1,160	1,016	1,196	1,060	1,229	1,286	1,164	1,310
${}^2H_{11/2}$	20,244	20,239	18,786	18,779	15,132	15,126	13,261	13,255
${}^4F_{7/2}$	4,785	4,549	4,863	4,548	4,935	4,810	4,759	4,572
${}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}$	2,209	1,782	2,282	1,777	2,346	1,733	2,209	1,694
$\delta_{rms} (\times 10^{-7})$	4,1		5,0		4,2		3,6	
$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	12,75		11,72		8,95		7,46	
$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	3,92		3,77		3,65		3,83	
$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	2,97		3,06		3,15		2,97	

A Figura 3.13 mostra a dependência dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt,  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  e  $6$ ), com a concentração de  $Er^{3+}$ . Percebemos que, com o aumento da concentração de  $Er^{3+}$ , os valores dos parâmetros  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  permanecem praticamente constantes, enquanto que o de  $\Omega_2$  decresce. Existem algumas controvérsias quanto ao comportamento destes parâmetros. Alguns pesquisadores [68-71] atribuem as variações em  $\Omega_2$  e  $\Omega_6$  a mudanças na assimetria local da estrutura vítrea e na covalência das ligações entre os RE's e seus ligantes, respectivamente. Enquanto outros relacionam as mudanças em  $\Omega_2$  à covalência nas ligações e em  $\Omega_6$  à rigidez da estrutura [72-75]. Portanto, para uma melhor análise dos parâmetros de Judd-Ofelt é interessante começarmos pela definição deles.

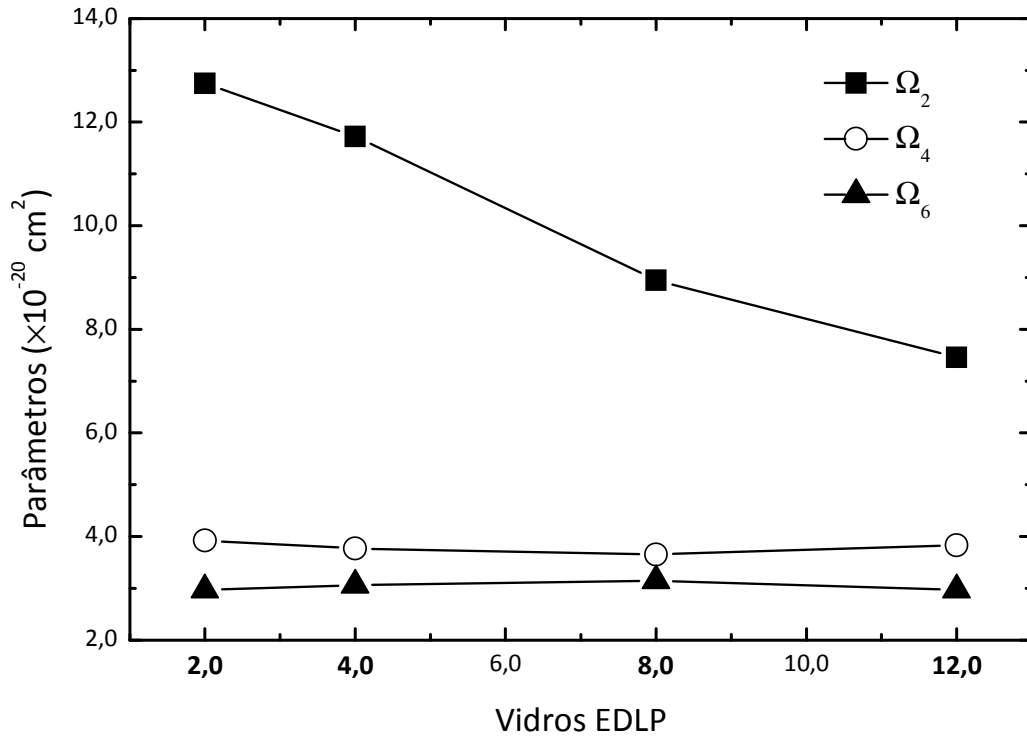


Figura 3.13. Dependência dos parâmetros fenomenológicos  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) com a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  nos vidros EDLP.

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, os valores de  $\Omega_\lambda$  podem ser representados simplesmente por

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{p,t} |A_{tp}|^2 \Xi^2(t, \lambda) (2t + 1)^{-1}, \quad (3.15)$$

onde as principais contribuições surgem dos termos  $A_{tp}$  e  $\Xi(t, \lambda)$ . Enquanto o termo  $A_{tp}$  está associado aos parâmetros de campo cristalino, que, por sua vez, estão relacionados às mudanças estruturais nas vizinhanças dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , o termo  $\Xi(t, \lambda)$  é afetado pela covalência das ligações entre esses íons e os átomos vizinhos (os ligantes). Os parâmetros de campo cristalino podem ser expressos pela seguinte relação [67]

$$A_{tp} = (-1)^p \left\{ \frac{(t-p)!}{(t+p)!} \right\}^{1/2} \sum_n g_n \frac{e^2}{r_n^{t+1}} P_t^p(\cos \phi_n) \exp(-ip\theta_n), \quad (3.16)$$

onde  $g_n$  são as cargas dos ligantes localizados nas posições  $(r_n, \phi_n, \theta_n)$ , em coordenadas esféricas, com relação à posição do RE. E o termo  $\Xi(t, \lambda)$  pode ser expresso por [69]

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n,l} (-1)^{f+l} (2f+1)(2l+1) \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{Bmatrix} \times \frac{\langle f | C^{(1)} | l \rangle \langle l | C^{(t)} | f \rangle \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r' | 4f \rangle}{\Delta E(\psi)}, \quad (3.17)$$

ou, simplesmente, por

$$\Xi(t, \lambda) = \sum_n \left( a(t, \lambda) \frac{\langle 4f | r | nd \rangle \langle nd | r' | 4f \rangle}{\Delta E(nd)} + b(t, \lambda) \frac{\langle 4f | r | ng \rangle \langle ng | r' | 4f \rangle}{\Delta E(ng)} \right), \quad (3.18)$$

onde  $a(t, \lambda)$  e  $b(t, \lambda)$  são constantes que englobam as informações dos símbolos 3- $j$  relacionados às probabilidades de acoplamento entre momentos angulares, respectivamente,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre a configuração  $4f^n$  e a configuração mista  $4f^{n-1}nl^1$  e  $\langle nl | r^k | n'l' \rangle$  é a abreviação para

$$\int_0^\infty R(nl)r^k R(n'l')dr, \quad (3.19)$$

onde  $R/r$  é a parte radial apropriada da função de onda de um elétron.

De acordo com a Eq. (3.16), o parâmetro  $\Omega_2$  é afetado pela simetria do campo cristalino, pelas mudanças nas contribuições das integrais radiais e, também, pela diferença de energia,  $\Delta E$ , entre as configurações. Isso por que a influência dos parâmetros de campo cristalino,  $A_{tp}$ , não depende apenas de  $p$ , depende também de  $t$  por meio de sua dependência com a distância elétron-ligante dada por  $r_n^{-(t+1)}$ , onde quanto maior a ordem  $t$  menor a contribuição de  $A_{tp}$ . A ordem  $t$  é determinada pelas desigualdades de acoplamento de momento angular,  $|1-\lambda| \leq t \leq |1+\lambda|$ , onde para  $\lambda = 2 \Rightarrow t = 1$  ou  $3$ , para  $\lambda = 4 \Rightarrow t = 3$  ou  $5$  e para  $\lambda = 6 \Rightarrow t = 5$  ou  $7$ ) [66]. Portanto, é esperado que o parâmetro  $\Omega_2$  seja mais sensível ao ambiente cristalino que os outros. Com relação ao parâmetro  $\Omega_6$ , Tanabe *et al.* [69] analisaram a relação dele (medido para o  $\text{Er}^{3+}$ ) com a densidade eletrônica do orbital  $6s$  do <sup>151</sup>Eu obtido por medidas de espectroscopia Mössbauer. Eles perceberam que as integrais radiais  $\langle 4f | r^t | nl \rangle$  (presentes no termo  $\Xi(t, \lambda)$ ), que surgem da sobreposição dos orbitais  $4f$  e  $5d$ , eram fortemente afetadas pelas mudanças na densidades eletrônicas (covalência) dos respectivos orbitais. Segundo os autores, o aumento na densidade eletrônica do orbital  $6s$  diminuía a densidade eletrônica dos orbitais  $4f$  e  $5d$ , por efeitos de blindagem ou repulsão proporcionada pelos elétrons do orbital  $6s$ , diminuindo, assim, as contribuições das integrais

radiais. Como resultado, os autores verificaram variações nos parâmetros fenomenológicos. A confirmação dessa análise foi feita correlacionando os valores do parâmetro  $\Omega_6$ , conhecido por ser mais sensível a efeitos de covalência do que  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , para um conjunto de vidros óxidos, aos respectivos resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer. Esta última fornece os valores do *deslocamento de isômero* (“Isomer Shift” – IS), os quais podem ser relacionados à densidade eletrônica do orbital  $6s$ . Os resultados, mostrados na Figura 3.14, indicam que o  $\Omega_6$  diminui como o aumento de IS, ou seja, o aumento da densidade do orbital  $6s$  causa a redução na intensidade de  $\Omega_6$ . Entretanto, para aplicar estas considerações a vidros fosfatos, é necessário considerar que a principal interação com os orbitais  $5d$  do íon RE ocorre através da sobreposição da ligação  $\pi$  dos orbitais  $3d$  do P e o orbital  $2p$  do O *não-ligante* em um tetraedro  $PO_4$  [76]. Assim, a ocupação do orbital  $5d$  do RE aumentaria sua densidade eletrônica, como resultado da ligação, e, conseqüentemente,  $\Omega_6$  também aumentaria.

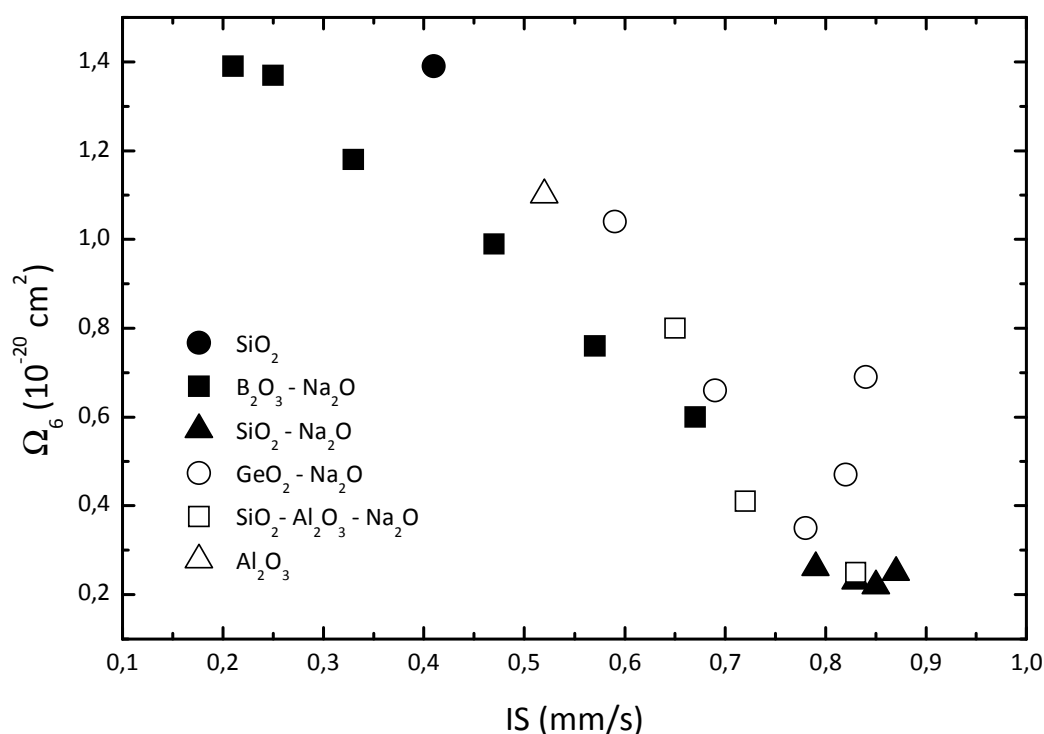


Figura 3.14. Relação entre o parâmetro fenomenológico  $\Omega_6$  do  $\text{Er}^{3+}$  e o IS do  $^{151}\text{Eu}$  para diversos vidros óxidos [69].

De acordo com as considerações acima, podemos concluir que: *i*) a diminuição de  $\Omega_2$  pode ser resultado das mudanças estruturais na matriz vítrea, que reduzem a assimetria do ambiente cristalino, motivadas pela concentração moderadamente alta de  $\text{Er}^{3+}$ , ou do aumento no número de oxigênios *não-ligantes*, conforme observamos por espalhamento Raman (ver

Seção 3.3.1); e *ii*) a quase invariância de  $\Omega_6$  indica que a densidade eletrônica do orbital  $5d$  dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  permanece inalterada.

Os parâmetros de Judd-Ofelt determinados neste trabalho estão de acordo com aqueles encontrados na literatura. Na Tabela 3.4 mostramos os parâmetros de Judd-Ofelt de vários vidros dopados com  $\text{Er}^{3+}$ , entre eles algumas a base de fósforo. Percebemos que, em geral, os vidros a base de fosfatos apresentam valores de  $\Omega_2$  maiores que nas outras matrizes. No entanto, é muito difícil traçar alguma correlação entre elas. Alguns pesquisadores sustentam a idéia de que estes parâmetros são característicos daquele determinado material e, portanto, não pode servir como parâmetro de comparação para outros materiais.

Tabela 3.4. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para vários vidros dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ .

Vidros	Parâmetros ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )			Refs.
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	
Alumínio-Fluoreto – 45AlF <sub>3</sub> ·30BaF <sub>2</sub> ·25YF <sub>3</sub>	2,27	1,31	0,98	[77]
Fluoreto – 53ZrF <sub>4</sub> ·20BaF <sub>2</sub> ·20NaF·4LaF <sub>3</sub> ·3AlF <sub>3</sub>	2,91	1,27	1,11	[74]
Flúor-fosfato – 33AlF <sub>3</sub> ·10P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·4YF <sub>3</sub> ·48(R'F <sub>2</sub> )·5NaF	2,91	1,63	1,29	[74]
Chumbo-fluoreto – 70PbF <sub>2</sub> ·30PbO	3,22	1,34	0,61	[78]
Flúor-chumbo-germanato – 60GeO <sub>2</sub> ·40(PbO·PbF <sub>2</sub> )	3,76	1,35	0,53	[73]
Bismuto-Silicato – 43Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·57(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	3,86	1,52	1,17	[79]
Telurito – 80TeO <sub>2</sub> ·19Na <sub>2</sub> O	4,12	1,81	0,85	[80]
Silicato – 50SiO <sub>2</sub> ·5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·36(Li <sub>2</sub> O·Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·9SrO	4,23	1,04	0,61	[74]
Telúrio-fosfato – 45TeO <sub>2</sub> ·35P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·19Na <sub>2</sub> O	4,25	1,50	0,43	[81]
Zinco-Cloreto	4,73	0,65	0,21	[82]
Bismuto-chumbo-germanato – 62GeO <sub>2</sub> ·25Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·13(PbO·PbF <sub>2</sub> )	4,96	1,29	1,08	[83]
Germânio-Telurito – 75TeO <sub>2</sub> ·20ZnO·5Na <sub>2</sub> O·(GeO <sub>2</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5,05	1,45	1,22	[84]
Chumbo-germanato – 55GeO <sub>2</sub> ·20PbO·10BaO·10ZnO·5K <sub>2</sub> O	5,14	1,24	0,68	[85]
Telurito – 80TeO <sub>2</sub> ·19Na <sub>2</sub> O	5,18	2,02	0,40	[81]
Aluminato – 48Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·36CaO·8MgO·8BaO	5,60	1,60	0,61	[74]
Germanato – 60GeO <sub>2</sub> ·20Na <sub>2</sub> O·20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,97	0,83	0,48	[86]
Fosfato	6,28	1,03	1,39	[87]
Chumbo-fosfato – 97,5%Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5%Er(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,30	2,00	1,10	[88]
Zinco-fosfato – 97,5%Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5%Er(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9,90	1,60	1,80	[88]
Índio-chumbo-fosfato – Pb·In·(PO <sub>4</sub> )	11,24	4,17	1,61	[89]
Borato	11,30	3,60	2,20	[72]
Cloro-boro-fosfato – 39(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·20R'Cl·10BaCl <sub>2</sub>	11,50	3,07	3,69	[75]

R' = Mg, Ca, Sr e Ba; R'' = Li, Na e K

Os parâmetros fenomenológicos permitem a determinação de características espectroscópicas relevantes dos íons  $\text{Er}^{3+}$  nos vidros EDLP. Resultados característicos dos vidros EDLP estão mostrados nas Tabela 3.5 e Tabela 3.6. A emissão ou absorção do  $\text{Er}^{3+}$  no

infravermelho, em 1530 nm, descrito pela transição  ${}^4I_{15/2} \leftrightarrow {}^4I_{13/2}$ , consiste de duas componentes associadas às contribuições de dipolo elétrico e de dipolo magnético. As contribuições destas componentes para a taxa de decaimento radiativo é dada por meio das forças de linha ( $S_{DE}$  e  $S_{DM}$ ) de acordo com a equação:

$$A(\psi J, \psi' J') = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3h(2J+1)} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right], \quad (3.20)$$

onde  $\chi$ ,  $\chi'$ ,  $h$ ,  $c$  e  $\bar{\nu}$  estão definidos no Apêndice A. É verificado que  $S_{DM}$  é constante e independe do campo ligante, enquanto que  $S_{DE}$  dependente. Portanto, somente as transições de dipolo elétrico são dependentes da composição e estrutura da matriz. De acordo com a Eq. (3.20), a contribuição  $S_{DE}$  é mais efetiva para matrizes com altos índices de refração. Valores de  $S_{DE}$  altos correspondem a emissões com largura de banda maiores [68]. De acordo com a Eq. (A.7), a força de linha para a transição em 1530 nm pode ser expressa em termos dos parâmetros de Judd-Ofelt como

$$S_{DE}({}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}) = 0,0195\Omega_2 + 0,1173\Omega_4 + 1,4299\Omega_6, \quad (3.21)$$

onde os coeficientes dos parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  e  $6$ ) são os elementos de matriz reduzida,  $U^{(\lambda)}$ , calculado na aproximação de acoplamento intermediário (veja Tabela A.1). Assim, da Eq. (3.21), entre os três parâmetros fenomenológicos, o  $\Omega_6$  é o fator dominante para  $S_{DE}$ . Portanto, nossos resultados revelam que a transição  ${}^4I_{15/2} \leftrightarrow {}^4I_{13/2}$  não deve alterar muito com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ , visto que  $\Omega_6$  permanece praticamente constante. Outro fato que podemos considerar é que a diminuição de  $\Omega_2$  não deve contribuir significativamente na aplicabilidade destes materiais em possíveis dispositivos, pois sua contribuição em  $S_{DE}$  é muito pequena.

Tabela 3.5. Parâmetros espectroscópicos determinados pela teoria de Judd-Ofelt para os vidros EDLP2 e EDLP4.

Transições	EDLP2				EDLP4			
	E (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>DE</sub> (s <sup>-1</sup> )	A <sub>DM</sub> (s <sup>-1</sup> )	β(%)	E (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>DE</sub> (s <sup>-1</sup> )	A <sub>DM</sub> (s <sup>-1</sup> )	β(%)
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> →								
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	1142,79	0,0249	0,0019		1143,04	0,0356	0,0020	
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	1289,24	0,3900			1292,37	0,3225		
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	2079,10	0,2192			2115,49	0,3561		
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	5140,58	32,6497		1,1	5139,64	107,4759		2,2
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	7939,24	92,1680		3,2	7962,43	144,9980		3,0
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10169,68	465,0601		16,0	10165,40	164,4450		3,4
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	13792,29	2291,5984		79,0	13801,87	1891,2038		39,6
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	20373,56	19,0361		0,7	20373,81	2468,5127		51,7
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> →								
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	146,45	0,0027			149,33	0,0041		
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	936,30	0,0345			972,45	0,0684		
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3997,78	8,2781	19,9001	0,1	3996,60	5,9793	19,8821	0,1
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6796,45	63,9506		0,9	6819,39	180,6695		2,6
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	9026,89	477,9675		6,5	9022,36	342,0718		4,9
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12649,50	1284,8043		17,6	12658,83	809,2064		11,6
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19230,77	5472,2668		74,9	19230,77	5629,0327		80,8
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> →								
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	789,85	0,2447			823,12	0,2245		
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3851,33	10,7176		0,3	3847,27	51,3354		0,3
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6650,00	158,1391		3,9	6670,05	205,6380		1,3
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8880,44	443,5742		10,8	8873,03	150,4283		1,0
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12503,05	1475,3939		36,0	12509,49	269,6829		1,7
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19084,32	2006,7405		49,0	19081,44	15145,7334		95,7
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> →								
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3061,48	1,9413			3024,15	1,1346		
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	5860,14	87,2368		2,2	5846,94	130,8767		3,4
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8090,58	97,5978		2,4	8049,91	81,4717		2,1
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	11713,20	658,0889		16,4	11686,38	1039,1001		26,7
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	18294,47	3173,1191		79,0	18258,32	2643,0359		67,8
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> →								
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2798,66	6,7229		0,2	2822,79	7,8868		0,2
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	5029,10	72,4436		2,1	5025,76	146,2525		4,3
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	8651,72	168,6540		4,9	8662,23	153,5734		4,5
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	15232,99	3188,0263		92,8	15234,17	3108,4516		9,1
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> →								
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2230,44	3,1595	2,2833	0,8	2202,98	1,7668	2,1927	0,4
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5853,05	106,5481		26,5	5839,44	107,2299		26,5
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12434,32	291,7903		72,7	12411,38	295,5902		73,1
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> →								
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3622,61	40,0262	6,7990	11,0	3636,46	41,7034	6,8792	11,0
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	10203,88	322,5014		89,0	10208,41	336,0612		89,0
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> →								
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6581,27	246,6348	23,2481	100,0	6571,94	250,6837	23,1486	100,0



Tabela 3.6. Parâmetros espectroscópicos determinados pela teoria de Judd-Ofelt para os vidros EDLP8 e EDLP12.

Transições	EDLP8				EDLP12			
	E (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>DE</sub> (s <sup>-1</sup> )	A <sub>DM</sub> (s <sup>-1</sup> )	β(%)	E (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>DE</sub> (s <sup>-1</sup> )	A <sub>DM</sub> (s <sup>-1</sup> )	β(%)
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> →								
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	1140,48	0,0122	0,0005		1139,25	0,0049	0,0001	
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	1222,87	0,2237			1228,82	0,2395		
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	2136,89	0,1763			2029,88	0,1293		
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	5136,57	31,8688		1,1	5133,93	31,7560		1,1
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	7962,77	87,4860		3,0	7946,90	89,0853		3,1
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10165,17	458,2084		15,6	10164,75	457,9130		15,9
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	13796,48	2346,1485		79,7	13794,87	2276,7751		79,2
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	20371,25	20,2246		0,7	20370,02	19,0363		0,7
				τ <sub>rad</sub> = 339,63 μs				τ <sub>rad</sub> = 347,83 μs
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> →								
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	82,39	0,0005			89,56	0,0006		
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	996,41	0,2522			890,63	0,0166		
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3996,08	7,0174	19,8743	0,1	3994,68	6,6272	19,8529	0,1
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6822,29	56,1657		0,8	6807,64	53,5885		0,7
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	9024,69	478,4750		6,4	9025,49	471,6117		6,5
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12656,00	1259,1959		17,0	12655,62	1266,8182		17,5
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19230,77	5626,7780		75,8	19230,77	5439,3565		75,1
				τ <sub>rad</sub> = 134,27 μs				τ <sub>rad</sub> = 137,78 μs
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> →								
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	914,02	0,7454			801,06	0,2628		
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3913,69	11,1615		0,3	3905,11	10,9740		0,3
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6739,90	168,0985		3,9	6718,08	155,9777		3,9
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8942,30	421,6931		9,9	8935,93	388,1389		9,6
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12573,61	1529,8202		35,8	12566,05	1446,6144		35,9
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19148,38	2145,7649		50,2	19141,20	2022,4409		50,3
				τ <sub>rad</sub> = 233,79 μs				τ <sub>rad</sub> = 248,48 μs
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> →								
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	2999,68	1,9180			3104,05	2,0239		
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	5825,88	89,5564		2,1	5917,01	89,5756		2,2
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8028,28	100,9314		2,4	8134,87	99,2001		2,4
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	11659,59	689,7453		16,3	11764,99	667,3331		16,4
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	18234,36	3338,3855		79,1	18340,14	3199,3572		78,9
				τ <sub>rad</sub> = 236,94 μs				τ <sub>rad</sub> = 246,46 μs
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> →								
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2826,20	5,1487		0,2	2812,96	4,3276		0,1
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	5028,60	67,3993		2,0	5030,81	61,6354		1,8
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	8659,91	159,6712		4,7	8660,94	159,0660		4,7
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	15234,68	3131,0264		93,1	15236,09	3142,6979		93,3
				τ <sub>rad</sub> = 297,33 μs				τ <sub>rad</sub> = 296,94 μs
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> →								
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2202,40	3,1379	2,1908	0,8	2217,85	3,0805	2,2415	0,8
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5833,71	111,7987		29,0	5847,98	106,2136		27,0
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12408,48	270,7099		70,2	12423,13	284,0168		72,2
				τ <sub>rad</sub> = 2,578 ms				τ <sub>rad</sub> = 2,528 ms
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> →								
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3631,31	40,5311	6,8493	11,3	3630,13	38,3878	6,8424	11,5
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	10206,08	318,0720		88,7	10205,28	294,1293		88,5
				τ <sub>rad</sub> = 2,736 ms				τ <sub>rad</sub> = 2,946 ms
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> →								
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6574,77	253,8593	23,1787	100,0	6575,15	240,3768	23,1828	100,0
				τ <sub>rad</sub> = 3,609 ms				τ <sub>rad</sub> = 3,794 ms

### 3.4.2 Fluorescência no Infravermelho e Conversões Ascendentes

Os espectros de emissão dos vidros EDLP, à temperatura ambiente, estão mostrados na Figura 3.15. Excitando os vidros EDLP em  $\lambda = 800$  nm, observamos emissões nas regiões do visível e do infravermelho. O largo espectro de fluorescência no infravermelho cobrindo a região 1470-1625 nm surge da transição do nível  ${}^4I_{13/2}$  para o  ${}^4I_{15/2}$  (veja detalhe na Figura 3.15). As bandas de emissão no visível centradas em 530, 550 e 660 nm surgem das transições dos níveis  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4F_{9/2}$  para o nível  ${}^4I_{15/2}$ , respectivamente. Estas bandas são resultados de *conversões ascendentes* de energia (“up-conversion” – UP), onde materiais dopados com RE’s, podem emitir luz com energias mais altas que a energia da fonte de excitação. Aqui a energia de excitação foi de  $12,5 \times 10^3$   $\text{cm}^{-1}$  (800 nm), enquanto que as energias das conversões ascendentes foram de  $18,8 \times 10^3$  (530 nm),  $18,1 \times 10^3$  (550 nm) e  $15,1 \times 10^3$  (660 nm)  $\text{cm}^{-1}$ . A baixa intensidade dessas emissões, quando observadas a olho nu e no escuro, revela a baixa eficiência dos processos de conversões ascendentes.

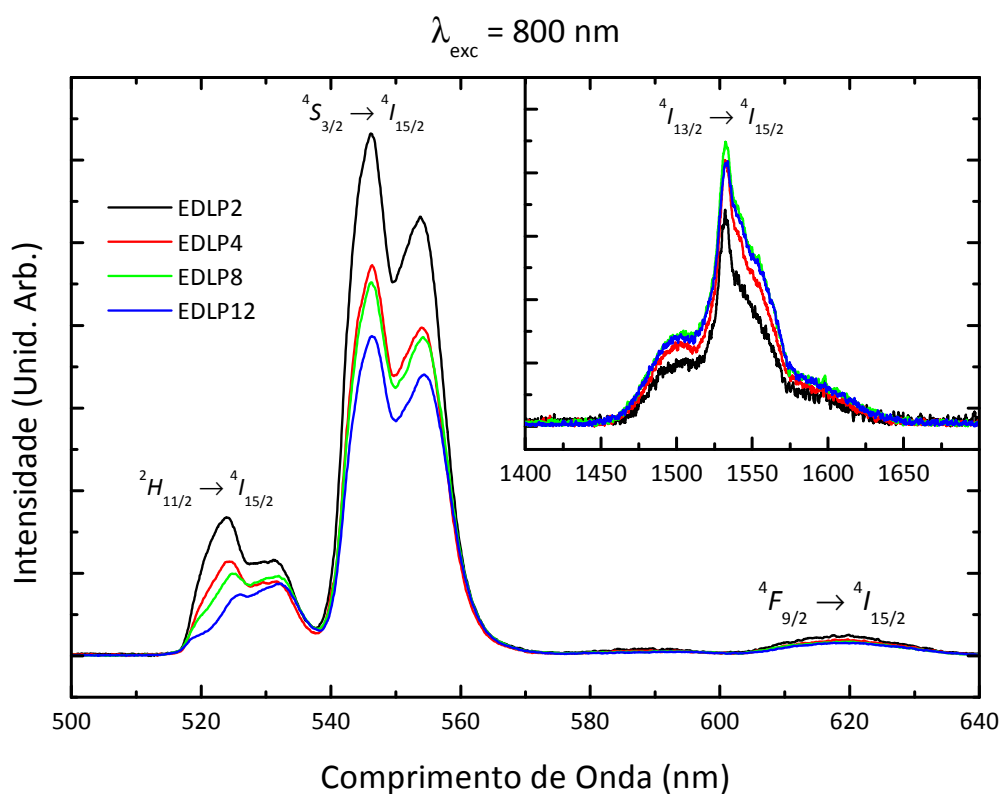


Figura 3.15. Espectros de emissão no visível e no infravermelho (detalhe) dos vidros EDLP utilizando como comprimento de onda de excitação 800 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 800$  nm).

Na Figura 3.16 mostramos a dependência das intensidades (representadas pelas áreas) das emissões em torno de 530, 550 e 1530 nm com a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  nos vidros EDLP. Podemos ver que as intensidades das emissões no visível tendem a diminuir ainda mais com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ , enquanto que a intensidade da emissão em torno de 1530 nm inicialmente aumenta, chegando a um máximo na concentração de  $1,0 \times 10^{20}$  íons/cm<sup>2</sup> de íons  $\text{Er}^{3+}$ , mas depois tende a diminuir também. Esse comportamento está diretamente ligado à energia de fônon máxima dos vidros EDLP ( $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ; veja Figura 3.10), que restringe a relaxação não-radiativa assistida por fônons a partir do estado excitado  $^4I_{13/2}$ . A aplicação destes vidros como matrizes laser para emissão no visível fica, portanto, difícil. No entanto, em fibras ópticas, esta é uma característica interessante. Quanto menos energia for perdida por conversão ascendente melhor, visto que, para comunicação óptica, a região de comprimento de onda de interesse é exatamente a da emissão em 1530 nm. Pela Figura 3.16, vemos que a amostra EDLP8 é a mais indicada para esta finalidade.

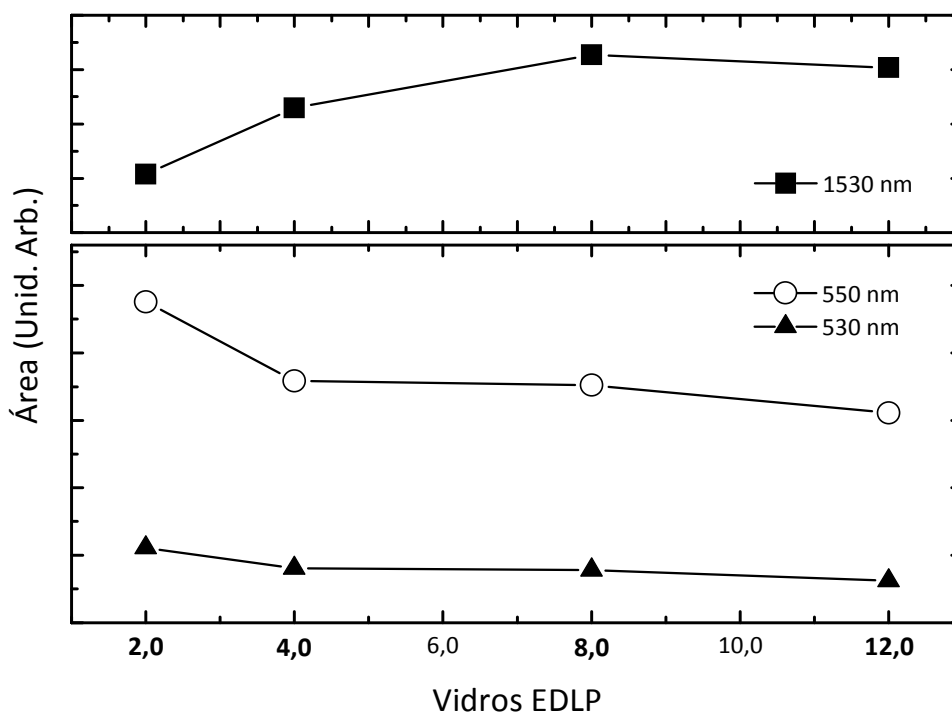


Figura 3.16. Dependência das intensidades das emissões centradas em 530, 550 e 1530 nm com a concentração de  $\text{Er}^{3+}$ .

Em um mecanismo de conversão ascendente, a intensidade da emissão,  $I_{UP}$ , é proporcional à  $k$ -ésima potência da intensidade de bombeio (geralmente no IR), isto é, obedece à relação:  $I_{UP} \propto I_{IR}^k$  – onde  $k$  é o número de fótons absorvidos no infravermelho por

fóton emitido no visível. Um gráfico  $\text{Log}(I_{UP}) \times \text{Log}(I_{IR})$  fornece uma reta com inclinação  $k$ . A Figura 3.17 mostra gráficos desse tipo para a emissão por conversão ascendente em 530 nm nos vidros EDLP2 e EDLP12. Nestes gráficos,  $I_{UP}$  é proporcional à área do perfil da emissão da conversão ascendente, enquanto  $I_{IR}$  é proporcional a potência de bombeio. Percebemos através da Figura 3.17 que, apesar da leve mudança de inclinação (representada pelos ajuste lineares em azul e vermelho), as medidas apresentaram  $k \sim 2,0$ , que é característico de um processo de dois fótons. Este valor também assegura a ausência de saturação na população do nível intermediário  ${}^4I_{13/2}$ , pois, caso ocorresse,  $k$  tenderia a 1. Nesta condição, a densidade eletrônica deste nível seria comparável à densidade eletrônica do nível  ${}^4I_{15/2}$  (nível fundamental), logo a absorção óptica passaria a ocorrer, também, a partir do nível  ${}^4I_{13/2}$ .

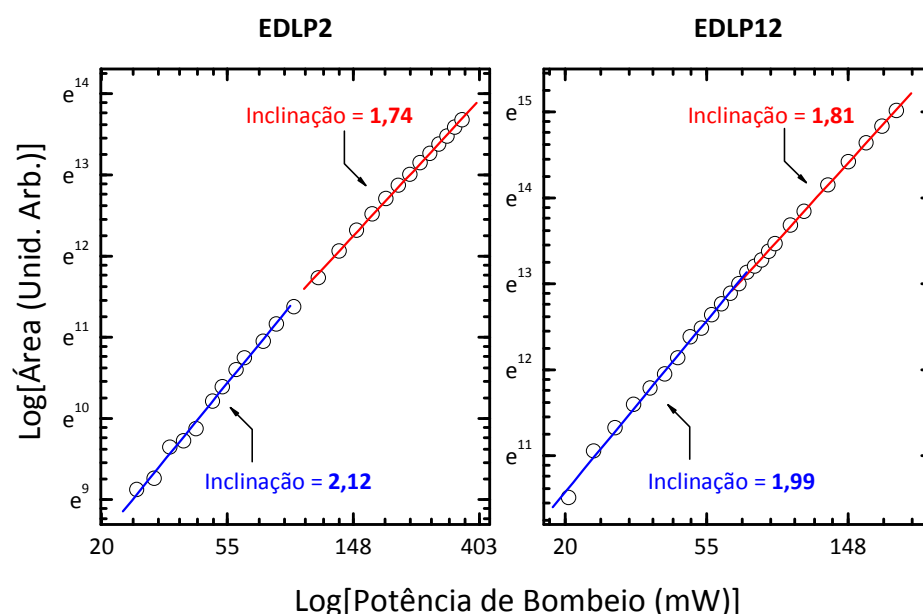


Figura 3.17. Dependência da emissão em 530 nm, devido a processos de *conversão ascendente*, com a potência de excitação do laser.

Combinando a energia das emissões com a diferença entre os níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  e a dependência quadrática com a potência de excitação, discutimos os possíveis mecanismos de *conversão ascendente* para as bandas de emissão com base em um diagrama simplificado de níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$ , mostrado na Figura 3.18.

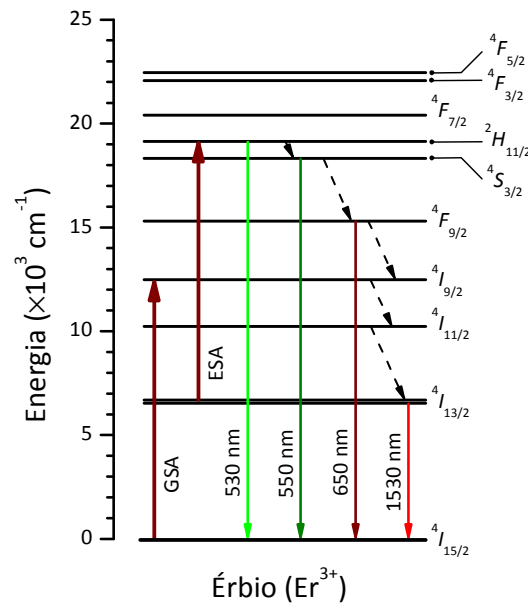


Figura 3.18. Diagrama simplificado de níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  e possíveis caminhos das transições. GSA e ESA são o bombeio a partir do estado fundamental e a absorção de estado excitado (“Ground State Absorption” e “Excited State Absorption”), respectivamente.

Como mostrado no diagrama, basicamente três processos se combinam para que ocorram emissões no visível. O primeiro é a absorção a partir do estado fundamental (“Ground State Absorption” - GSA), que excita os elétrons daquele nível para o nível  ${}^4I_{9/2}$ . Este processo está representado pela seta grossa apontando para cima começando no nível  ${}^4I_{15/2}$ . O segundo são as relaxações multifônons (linhas tracejadas), onde parte da energia é absorvida pela rede através da geração de fônons, resultando desta forma em sucessivos decaimentos não-radiativos. Primeiramente do nível  ${}^4I_{9/2}$  para o nível  ${}^4I_{11/2}$  e depois para o nível  ${}^4I_{13/2}$ . Essas transições são possíveis por que a energia de fônons dos vidros EDLP é relativamente alta, ou seja, da ordem da diferença de energia entre esses níveis. O terceiro são as absorções a partir de estados excitados (“Excited State Absorption” - ESA). A transição mais provável é aquela partir do nível  ${}^4I_{13/2}$ , visto que o tempo de vida é alto. De acordo com os resultados mostrados nas Tabela 3.5 e Tabela 3.6, os níveis  ${}^4I_{11/2}$  e  ${}^4I_{9/2}$  também apresentam tempos de vida relativamente altos. No entanto, processos de relaxação não-radiativos assistidos por fônons a partir desses níveis são consideravelmente altos e logo depopulam estes níveis, reduzindo assim a probabilidade de que um segundo fóton seja absorvido a partir deles. Relaxações multi-fonônicas entre os níveis  ${}^4I_{15/2}$  e  ${}^4I_{13/2}$  são consideradas desprezíveis, visto que a diferença de energia entre eles é grande ( $\sim 6530 \text{ cm}^{-1}$ ) se comparada à energia de fônons da matriz vítrea ( $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta transição está representada pela linha grossa iniciando no nível  ${}^4I_{13/2}$ . Essa transição excita os elétrons daquele nível diretamente no nível

${}^2H_{11/2}$ . A partir dele os elétrons podem decair radiativamente para o nível fundamental, emitindo luz verde com comprimento em torno de 530 nm, ou não-radiativamente para os níveis inferiores com a assistência de fônons. Os níveis  ${}^4S_{3/2}$  e  ${}^4F_{9/2}$  se comportam conforme o nível  ${}^2H_{11/2}$ , onde emissões com comprimentos de onda em torno de 550 e 650 nm podem ser observadas. A emissão no infravermelho é resultado de sucessivas relaxações assistidas por fônons e conseqüente emissão a partir do nível  ${}^4I_{13/2}$ .

### 3.4.3 Tempo de Vida da Emissão em 1530 nm

Na Figura 3.19 temos as medidas dos tempos de vida da emissão em 1530 nm para as diferentes concentrações de  $\text{Er}^{3+}$  nos vidros EDLP.

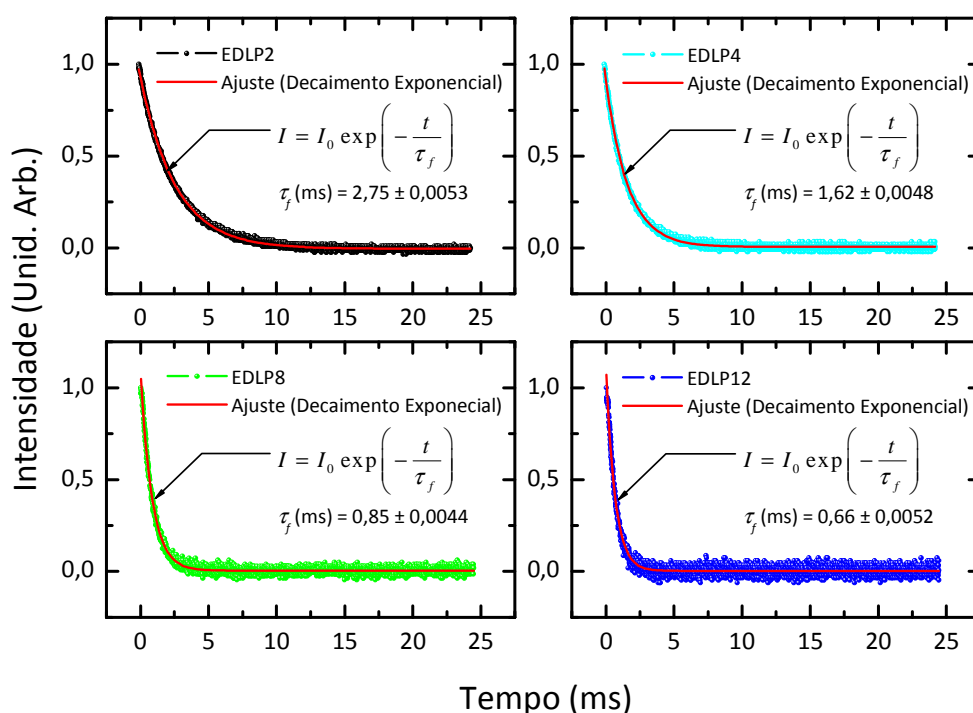


Figura 3.19. Decaimento exponencial dos tempos de vida das amostras de EDLP e seus respectivos ajustes teóricos.

O tempo de vida da emissão usualmente pode ser ajustado pela seguinte equação:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right), \quad (3.22)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz emergente momentos antes da fonte de excitação ser desligada,  $\tau_f$  é o tempo de vida do nível emissor e  $I$  é a intensidade da emissão após o desligamento da excitação.

Outra expressão que pode ser utilizada para obter o tempo de vida é dada por:

$$\tau_f = \int_0^{\infty} tI(t)dt / \int_0^{\infty} I(t)dt, \quad (3.23)$$

onde  $I(t)$  é a curva de decaimento da luminescência, e as integrações são realizadas a partir do instante que o bombeio é desligado.

Em cálculos prévios, verificamos que ambas as expressões fornecem resultados muito próximos. Por isso, decidimos por usar a Eq. (3.22) no ajuste das curvas de decaimento, como está mostrado na Figura 3.19.

Observamos que  $\tau_f$  diminui de 2,75 ms para 0,66 ms quando o conteúdo de  $\text{Er}^{3+}$  vai de 0,87 para 4,79 peso%. Este resultado indica fortemente a presença de processos não-radiativos associados a esta transição. O tempo de vida radiativo,  $\tau_{rad}$ , foi calculado baseado nos parâmetros de Judd-Ofelt, onde obtivemos 3,70, 3,65, 3,61 e 3,79 ms para os vidros EDLP2, EDLP4, EDLP8 e EDLP12, respectivamente. A eficiência quântica da transição em 1530 nm para o vidro EDLP2, conforme a Eq. (A.13), é de ~75%, o que está consistente com os resultados para os vidros fosfatos [87]. No entanto, para o vidro EDLP12, este valor reduz-se para ~17%, devido aos processos não-radiativos, que geralmente são mais acentuados em amostras com maior concentração de dopante.

Levando em conta o caráter não-radiativo do mecanismo de transferência de energia, o tempo de vida da fluorescência ( $\tau_f$ ) de um determinado nível pode ser escrito como

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nrad} + W_Q, \quad (3.24)$$

onde  $\tau_{rad}$  é o tempo de vida radiativo,  $W_{nrad}$  é a taxa de decaimento não-radiativo devido as perdas por multifônon, e  $W_Q$  representa um mecanismo de perda não-radiativa adicional conhecido como supressão da luminescência causada pela concentração de dopante (“concentration quenching”). A contribuição das perdas por multifônons para os decaimentos não-radiativos entre os estados  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{15/2}$ , como mencionamos anteriormente, é desprezível. A supressão da luminescência é baseada na transferência de energia entre íons de  $\text{Er}^{3+}$ , isto é, um íon, que se encontra em seu estado excitado, transfere energia para outro no estado

fundamental tornando-o excitado. Esse processo se repete várias vezes e só cessa quando a energia é aprisionada por defeitos (impurezas devido a outros elementos químicos) ou grupos hidroxila,  $\text{OH}^-$ , comumente encontrados em vidros fosfatos.

A quantidade de grupos  $\text{OH}^-$  em alguns vidros fosfatos é consideravelmente mais alta que a encontrada em outros vidros [76]. Nos vidros fosfatos, os grupos  $\text{OH}^-$  podem estar presentes em diferentes posições na cadeia fosfato, os quais causam o surgimento de diferentes associações OH-O. Isso se reflete no número de bandas de absorção, devido a vibrações de estiramento do grupo  $\text{OH}^-$ , que se sobrepõem para alargar a banda resultante a qual se estende entre 2500 e 3800  $\text{cm}^{-1}$  [90]. Para baixas concentrações de  $\text{Er}^{3+}$ , o processo  $\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  de supressão (migração de energia e conversão ascendente) é desprezível, e  $W_Q$  representa somente supressões resultantes dos grupos  $\text{OH}^-$ . No entanto, quando a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  aumenta, as distâncias médias entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  vizinhos diminuem simultaneamente e as interações do tipo dipolo-dipolo elétrico entre diferentes íons  $\text{Er}^{3+}$  tornam-se mais importantes. Neste caso, a migração de energia e os processos de conversão ascendente podem ocorrer. No entanto, como dito na Seção 3.4.1, a baixa intensidade das emissões das fluorescências no visível mostra a baixa eficiência dos processos de conversão ascendente. Assim é provável que o processo de migração de energia entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  siga a rota:  $\text{Er}_1[{}^4I_{13/2}] + \text{Er}_2[{}^4I_{15/2}] \rightarrow \text{Er}_1[{}^4I_{15/2}] + \text{Er}_2[{}^4I_{13/2}]$ . No entanto, devemos observar que a migração de energia não suprime a própria fluorescência, ela, na verdade, acelera o processo de transferência de energia entre os íons doadores e aceitadores permitindo o movimento de energia de excitação para locais onde as supressões podem ocorrer [66]. De acordo com vários trabalhos [70, 91-94], a relaxação não-radiativa induzida pelo  $\text{OH}^-$  é mais eficiente em grandes concentrações de  $\text{Er}^{3+}$ . Quando a migração de energia através dos íons  $\text{Er}^{3+}$  torna-se eficiente, apenas dois ou três fônons, relacionados à vibração de estiramento do  $\text{OH}^-$ , são necessários para que o decaimento não-radiativo, dos íons  $\text{Er}^{3+}$  que se encontravam no estado excitado  ${}^4I_{13/2}$ , ocorra.

Para verificarmos se a supressão da energia do nível  ${}^4I_{13/2}$  é devido realmente à presença de grupos  $\text{OH}^-$ , realizamos medidas de infravermelho por ATR<sup>1</sup>. Com essa técnica, a medida é realizada diretamente sobre a superfície da amostra. Dessa forma podemos garantir que, se alguma banda na região de vibração dos grupos OH ocorrer no espectro, ela será devido, certamente, à amostra que está sendo analisada.

<sup>1</sup> Nas medidas de ATR, o eixo y é originalmente obtido em reflectância e só depois é transformado para transmitância através de um cálculo bastante simples.



Na Figura 3.20 apresentamos os resultados das medidas para os vidros EDLP. Neles podemos identificar algumas bandas de vibrações em torno de 725, 850 e 1020  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com a literatura, elas podem ser identificadas como vibrações dos anéis O-P-O [95], estiramentos assimétricos das ligações P-O-P em cadeia [96, 97] e vibrações de estiramento do grupo  $(\text{PO}_4)^{3-}$  [33], respectivamente. Contudo, nenhuma evidência mensurável de vibrações relacionadas ao estiramento de grupos  $\text{OH}^-$ , livre ou de ligações de hidrogênio ( $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$ ), foi observada. Este resultado sugere que o aprisionamento da radiação em 1530 nm, que seria devido a esses grupos, é provavelmente devido a defeitos na matriz vítrea. Isso confirma também a eficácia do método empregado para a obtenção de vidros fosfato não higroscópicos.

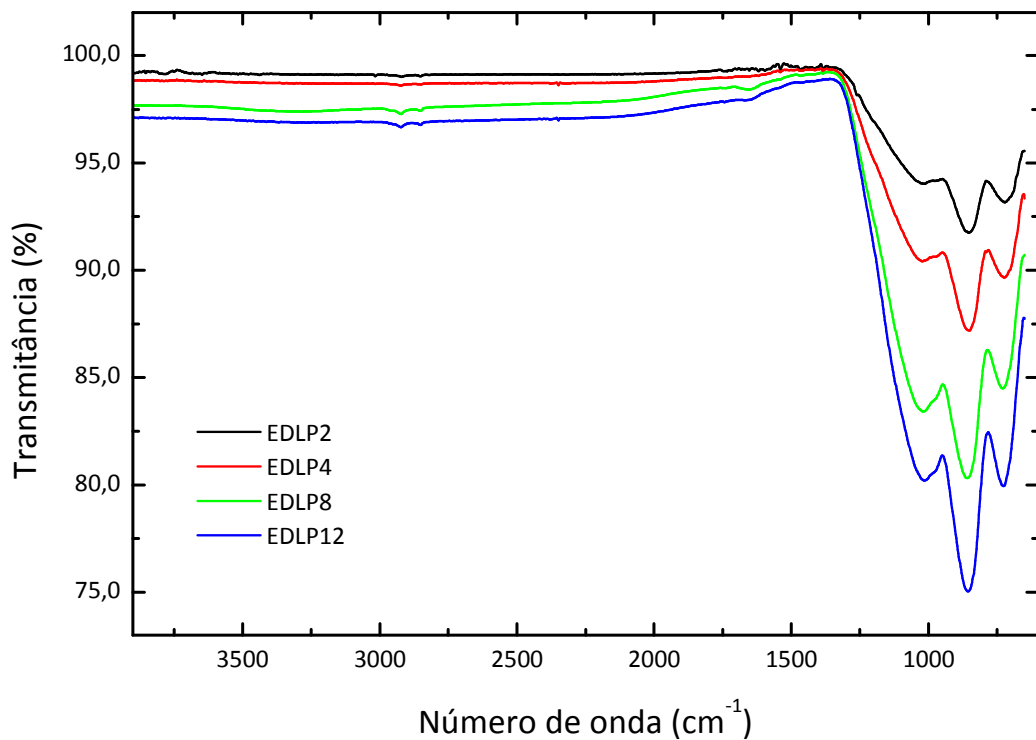


Figura 3.20. Espectro de transmissão no infravermelho dos vidros EDLP.

De acordo com Stokowski [98] e Miniscalco [99], a diminuição no tempo de vida da luminescência a partir do estado excitado  $^4I_{13/2}$  com o aumento na concentração de  $\text{Er}^{3+}$  pode ser descrito pela seguinte equação empírica

$$\tau_f = \frac{\tau_0}{1 + (N_{Er} / Q)^p}, \quad (3.25)$$

onde  $\tau_0$  é o tempo de vida ideal da luminescência no limite de concentração zero de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $Q$  é a supressão da fluorescência devido a concentração, quanto maior este número, mais dopante pode ser adicionado à matriz hospedeira, e  $p$  é um parâmetro fenomenológico que caracteriza a inclinação da curva de decaimento da luminescência. Segundo Feng *et al.* [100], para baixas concentrações do dopante, o valor de  $p$  pode ser considerado aproximadamente 2, pois, nesta condição, o mecanismo de transferência de energia mais relevante é apenas a transição via dipolo-dipolo elétrico. Já para altas concentrações, transições via quadrupolo não podem ser desprezados e  $p$  deve tender a um valor maior que 2. As outras quantidades ( $\tau_f$  e  $N_{Er}$ ) foram definidas anteriormente. Se o material não apresentar relaxação por multifônons nem qualquer outro processo de supressão da fluorescência do nível  ${}^4I_{13/2}$ , então  $\tau_0$  pode ser considerado aproximadamente igual a  $\tau_{rad}$  no limite de  $N_{Er} \rightarrow 0$ . Caso contrário,  $\tau_{rad}$  será maior que  $\tau_0$ . Na Figura 3.21 mostramos o ajuste teórico, realizado com a Eq. (3.25), sobre os tempos de vida experimentais da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  para as várias concentrações de  $\text{Er}^{3+}$ . Dos ajustes obtivemos os seguintes parâmetros:  $\tau_0 = 3,8$  ms,  $Q = 0,42 \times 10^{20}$  íons/cm<sup>3</sup> e  $p = 1,53$ .

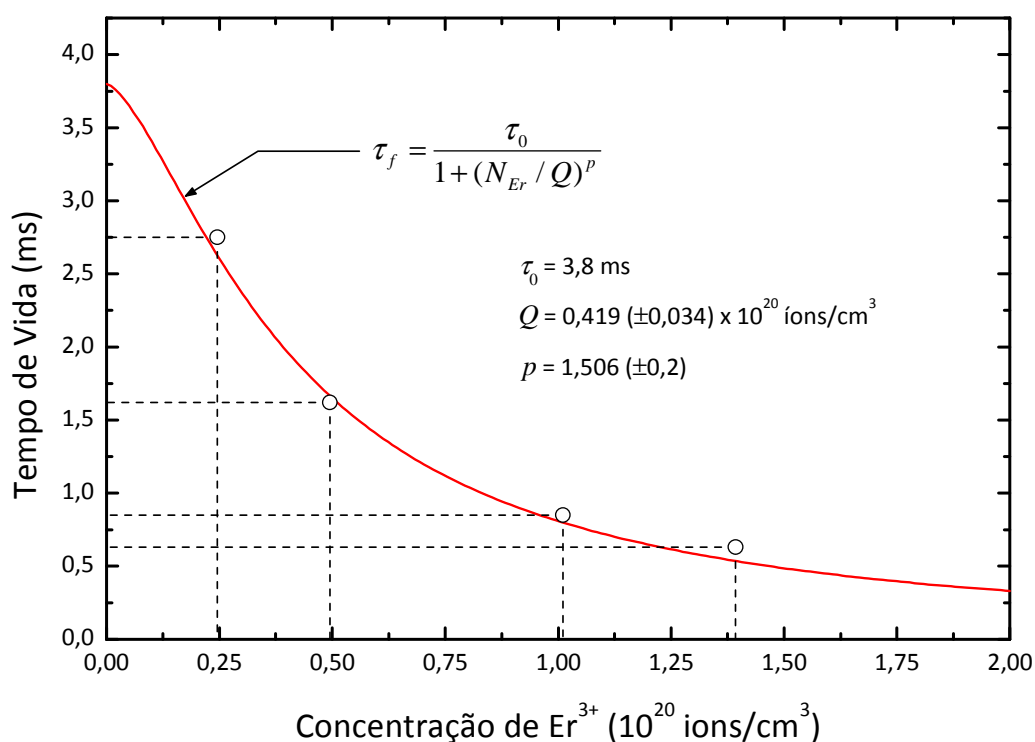


Figura 3.21. Dependência do tempo de vida do estado  ${}^4I_{13/2}$  com a concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . A linha sólida representa o ajuste usando a Eq. (3.25).

A Tabela 3.7 lista os valores de  $\tau_0$ ,  $Q$  e  $p$  para várias matrizes vítreas dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ . Nossos vidros EDLP exibem valores de  $\tau_0$  comparáveis com aqueles exibidos por outras

matrizes vítreas dopadas com Er, isto é, silicato ( $80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 0,5\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $\tau_0 = 6,4$  ms) [101] e fosfato ( $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16,66\text{MgO} \cdot 33,33\text{Li}_2\text{O}$ ) ( $\tau_0 = 4,0$  ms) [102], maior que o do vidro sulfato ( $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{GeS}_2 \cdot \text{La}_2\text{S}_3$ ) ( $\tau_0 = 2,2$  ms) [103] e menor que os demais. O valor de  $Q$  é uma ordem de magnitude menor que o dos vidros sulfato ( $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{GeS}_2 \cdot \text{La}_2\text{S}_3$ ) ( $Q = 3,2 \times 10^{20}$  íons/cm<sup>3</sup>) [103] e silicato ( $57\text{SiO}_2 \cdot 14\text{MgO} \cdot 27\text{LiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $Q = 4,2 \times 10^{20}$  íons/cm<sup>3</sup>) [104], mas uma ordem de magnitude maior que o dos vidros fosfato ( $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16,66\text{MgO} \cdot 33,33\text{Li}_2\text{O}$ ) ( $Q = 1,9 \times 10^{18}$  íons/cm<sup>3</sup>) [102], germanato ( $70\text{GeO}_2 \cdot 24\text{PbO} \cdot 6\text{PbF}_2$ ) ( $Q = 5,2 \times 10^{18}$  íons/cm<sup>3</sup>) [102], aluminato ( $58,5\text{CaO} \cdot 27,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,4\text{MgO} \cdot 5,6\text{SiO}_2$ ) ( $Q = 4,0 \times 10^{18}$  íons/cm<sup>3</sup>) [102] e silicato ( $66\text{SiO}_2 \cdot 13,9\text{Na}_2\text{O} \cdot 22,5\text{PbO} \cdot 2,5\text{BaO} \cdot 0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $Q = 5,6 \times 10^{18}$  íons/cm<sup>3</sup>) [102]. O valor de  $p$  é comparável com aqueles de silicato ( $57\text{SiO}_2 \cdot 14\text{MgO} \cdot 27\text{LiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $p = 1,33$ ) [104], boro-silicato ( $p = 1,55$ ) [105] e germanato ( $70\text{GeO}_2 \cdot 24\text{PbO} \cdot 6\text{PbF}_2$ ) ( $p = 1,74$ ) [102].

Tabela 3.7. Supressão da fluorescência devido a concentração ( $Q$ ), tempo de vida da fluorescência do nível  $^4I_{13/2}$  metaestável no limite de concentração zero de  $\text{Er}^{3+}$  ( $\tau_0$ ) e parâmetro fenomenológico ( $p$ ), para o  $\text{Er}^{3+}$  em várias matrizes vítreas.

Vidros	$Q$ (íons/cm <sup>3</sup> )	$\tau_0$ (ms)	$p$	Ref.
Silicato – $80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 0,5\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$	$1,4 \times 10^{20}$	6,4	1,27	[101]
Silicato – $66\text{SiO}_2 \cdot 13,9\text{Na}_2\text{O} \cdot 22,5\text{PbO} \cdot 2,5\text{BaO} \cdot 0,3\text{Al}_2\text{O}_3$	$5,6 \times 10^{18}$	7,5	0,99	[102]
Silicato – $57\text{SiO}_2 \cdot 14\text{MgO} \cdot 27\text{LiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$4,2 \times 10^{20}$	8,9	1,33	[104]
Fibra de Sílica dopada com Al–Ge	$1,0 \times 10^{20}$	9,6	1,27	[106]
Boro-silicato	$7,0 \times 10^{19}$	9,9	1,55	[105]
Sódio-silicato – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (20h/1300 °C)	$6,8 \times 10^{20}$	19,9	3,66	[107]
Sódio-silicato – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (50h/1400 °C)	$2,1 \times 10^{21}$	20,1	2,80	[107]
Fosfato	$2,0\text{-}3,0 \times 10^{19}$	14,0	2,00	[108]
Fosfato – $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16,66\text{MgO} \cdot 33,33\text{Li}_2\text{O}$	$1,9 \times 10^{18}$	4,0	1,26	[102]
Flúor-fosfato – $12,5\text{MgF}_2 \cdot 14,87\text{CaF}_2 \cdot 33,41\text{BaF}_2 \cdot 21,9\text{AlF}_3 \cdot 15,35\text{NaPO}_3$	$6,0 \times 10^{18}$	12,5	2,25	[102]
Aluminato – $58,5\text{CaO} \cdot 27,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,4\text{MgO} \cdot 5,6\text{SiO}_2$	$4,0 \times 10^{18}$	7,6	0,97	[102]
Germanato – $70\text{GeO}_2 \cdot 24\text{PbO} \cdot 6\text{PbF}_2$	$5,2 \times 10^{18}$	7,3	1,74	[102]
Sulfato – $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{GeS}_2 \cdot \text{La}_2\text{S}_3$	$3,2 \times 10^{20}$	2,2	1,29	[103]

### 3.4.4 Seções de Choque de Emissão e de Absorção da Transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$

Além de  $\tau_f$ , as seções de choque de emissão,  $\sigma_{emi}$ , e de absorção,  $\sigma_{abs}$ , são outros importantes parâmetros para avaliarmos o potencial de utilização de um material na

fabricação de dispositivos ópticos. Nesta seção determinaremos  $\sigma_{emi}$  e  $\sigma_{abs}$  para a emissão em 1530 nm utilizando a teoria de McCumber [109], discutida no Apêndice B.

A Figura 3.22 mostra um espectro típico relacionando  $\sigma_{emi}$  (linha vermelha) obtida a partir da medida de  $\sigma_{abs}$  (linha preta) para o vidro EDLP2. O máximo de  $\sigma_{abs}$  ( $\sigma_{emi}$ ) para os vidros EDLP é  $7,32 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  ( $8,45 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ).

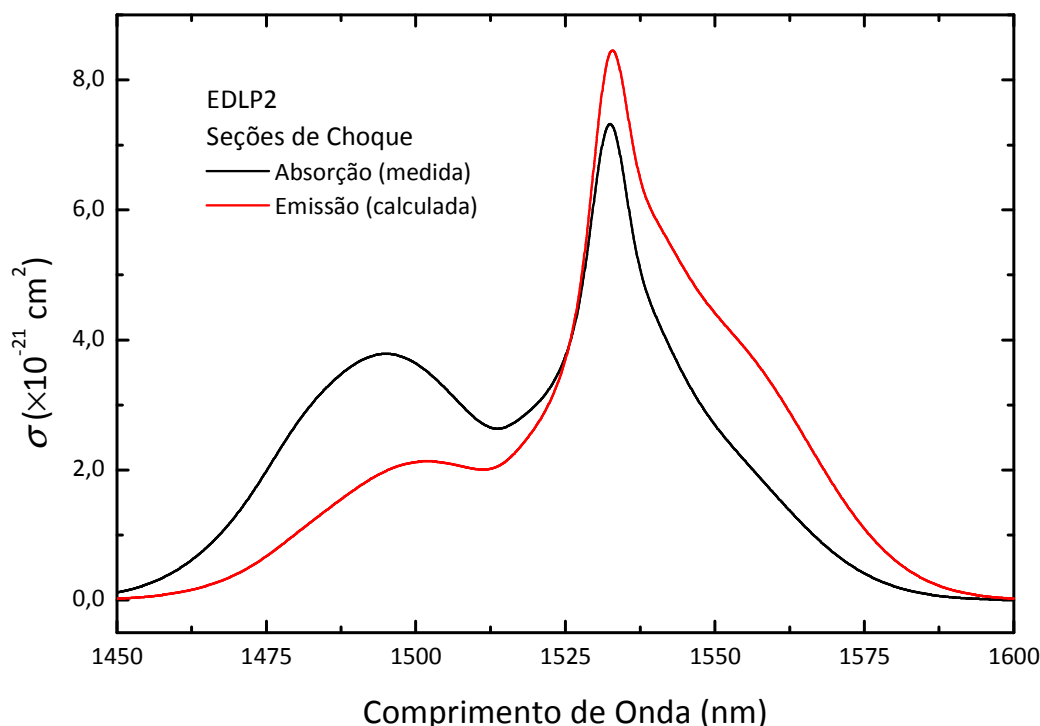


Figura 3.22. Seções de choque de absorção (linha preta), obtida através da Eq. (A.15), e de emissão estimulada (linha vermelha) do vidro EDLP2, calculada através da teoria de McCumber

A alta seção de choque de absorção associada à concentração moderadamente alta de  $\text{Er}^{3+}$  leva a uma reabsorção do pico de fluorescência em 1530 nm em apenas alguns milímetros de comprimento de interação. Este efeito é bastante evidente para a amostra EDLP12 (veja Figura 3.23). Nessas medidas, a fluorescência foi coletada perpendicularmente ao feixe de bombeio, o qual foi movido da borda da amostra em direção ao centro. Como pode ser visto, há também um aumento no sinal em torno de 1600 nm. Este efeito pode ser atribuído a re-emissão do sub-nível de menor energia do nível  $^4I_{13/2}$  para sub-níveis de maior energia do nível  $^4I_{15/2}$ , como está mostrado na Figura 3.24.

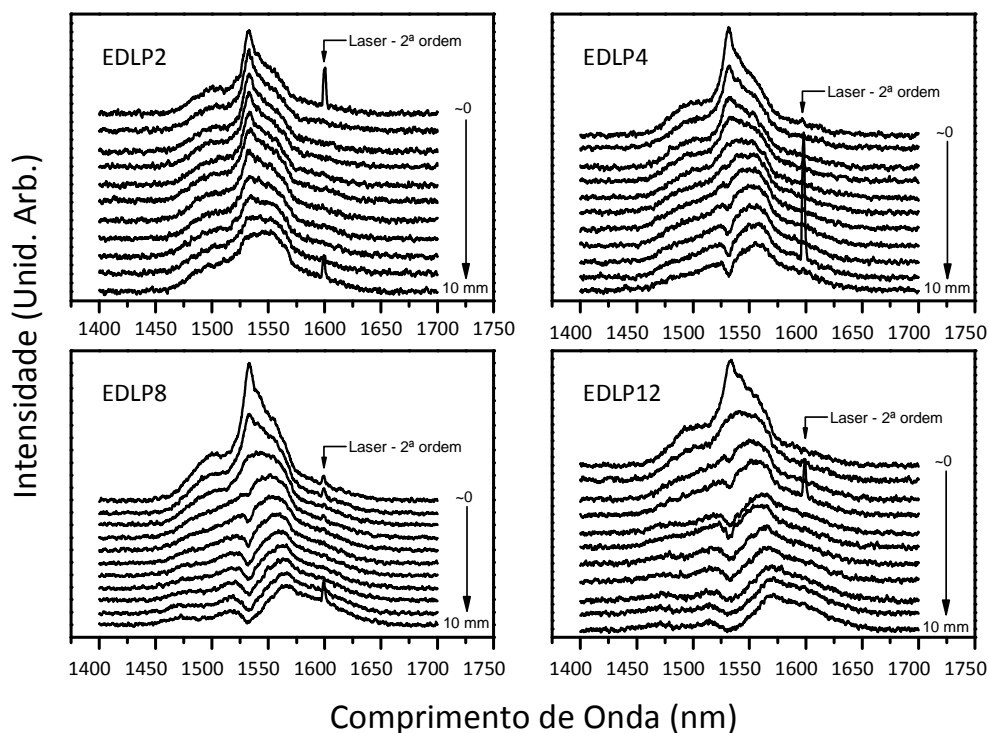


Figura 3.23. Efeito de re-absorção da fluorescência em 1530 nm devido à transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  emitida pelo  $\text{Er}^{3+}$  nas amostras EDLP. A focalização do laser na amostra ocorre desde a borda ( $\sim 0$  mm) até a distância de 10 mm em direção ao centro da amostra.

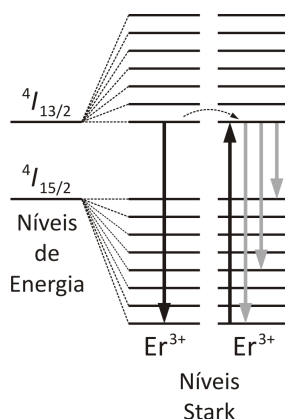


Figura 3.24. Diagrama de energias mostrando a emissão, a reabsorção e a re-emissão entre os sub-níveis (Stark) dos níveis  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{15/2}$ .

Outro efeito do aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  é o alargamento da banda de absorção em 1530 nm, como mostra a Figura 3.25(a), onde as espessuras das amostras eram aquelas mostradas na Tabela 2.2. Os espectros foram normalizados pelos valores máximos de intensidade. Observamos que ocorre um alargamento das bandas de absorção quando a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  aumenta. Enquanto a área normalizada da banda em 1530 nm aumentou 45%, a da banda em 650 nm aumentou apenas 5% (ver detalhe).

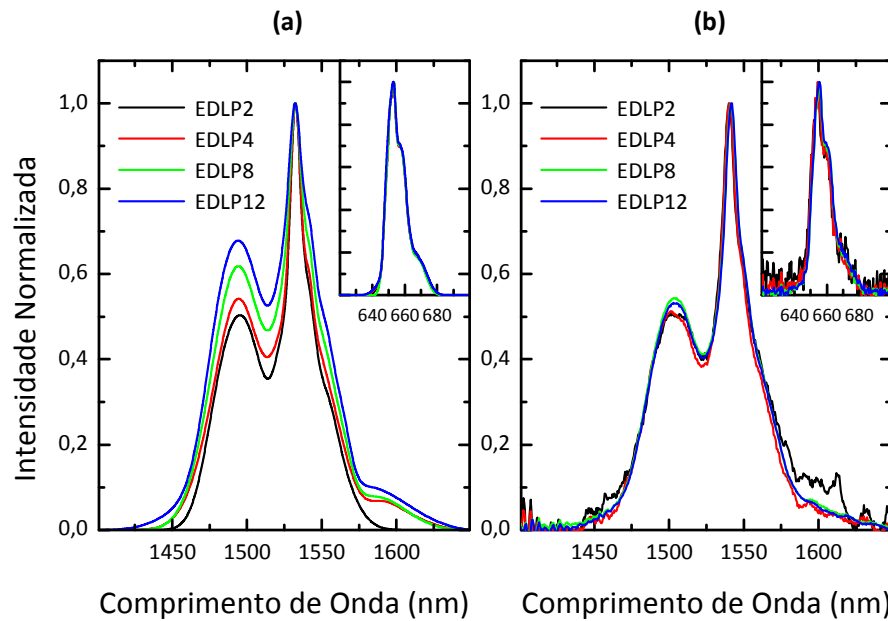


Figura 3.25. Hiper-sensibilidade das transições  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (no detalhe).

Essa banda obedece às regras de seleção  $|\Delta J| \leq 2$ ,  $|\Delta L| \leq 2$  e  $\Delta S = 0$  e poderia ser considerada como uma transição hiper-sensível. No entanto, segundo Peacock [110], uma transição para ser considerada hiper-sensível deve ter um valor de  $U^{(2)}$  grande. Na Tabela 3.8 listamos os valores de  $\Delta J$ ,  $\Delta L$ ,  $\Delta S$ ,  $U^{(2)}$  e  $\Omega_2 \cdot U^{(2)}$  para as bandas de absorção observadas. Portanto, de acordo com Peacock e das regras de seleção, nenhuma das transições observadas nos espectros de absorção dos vidros EDLP (veja Figura 3.12) pode ser considerada como hiper-sensível, visto que os valores de  $U^{(2)}$  para aquelas que obedecem as regras de seleção são pequenos. Contudo, Malta e Carlos [111] mostraram que o fator que realmente caracteriza uma transição como hiper-sensível é o operador  $\Omega_2 \cdot U^{(2)}$ . Logo, de acordo com os nossos resultados, apenas as transições  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  podem ser consideradas como hiper-sensíveis. A hiper-sensibilidade destas bandas de absorção no infravermelho explica, portanto, o grande erro entre as forças de oscilador calculada e experimental, mostrado na Tabela 3.3. Entretanto, como as amostras EDPL eram espessas (veja Figura 2.1), esse efeito pode ser devido, também, ao alargamento não homogêneo [112]. Para verificarmos isto, medimos o espectro de absorção em amostras delgadas com cerca de 1 mm de espessura. Como mostrado na Figura 3.25(b), não observamos o alargamento das bandas. Portanto, podemos concluir que, nas primeiras medidas observamos, muito provavelmente, o efeito de alargamento não homogêneo devido à espessura das amostras, associado, talvez, à hiper-sensibilidade daquelas transições como relatada por Malta e Carlos, visto que a banda devido

à transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , que não é considerada hiper-sensível, não sofreu nenhuma alteração nas duas situações.

Tabela 3.8. Regras de seleção e condições para que uma transição seja considerada hiper-sensível segundo Peacock [110] e Malta *et al.* [111]. As transições em negrito são consideradas hiper-sensíveis.

Transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow$	Regras de Seleção			$U^{(2)}$	$\Omega_2 \cdot U^{(2)}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\lambda$ (nm)
	$ \Delta J  \leq 2$	$ \Delta L  \leq 2$	$\Delta S = 0$			
<b><math>{}^4I_{13/2}</math></b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,0195</b>	<b>0,1455</b>	<b>1530</b>
<b><math>{}^4I_{11/2}</math></b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,0282</b>	<b>0,2103</b>	<b>980</b>
${}^4I_{9/2}$	3	0	0	0	0,0000	800
${}^4F_{9/2}$	3	3	0	0	0,0000	620
${}^4S_{3/2}$	6	6	0	0	0,0000	550
${}^2H_{11/2}$	2	1	2	0,7125	5,3152	530
${}^4F_{7/2}$	4	3	0	0	0,0000	490
${}^4F_{5/2}$	5	3	0	0	0,0000	450

Dado:  $\Omega_2 = 7,46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , referente à amostra EDLP12.

Após determinarmos vários parâmetros dos vidros EDLP, verificaremos seu potencial uso em dispositivos fotônicos. De acordo com Shih [25], fibras dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  são componentes importantes em sistemas de comunicação óptica como, por exemplo, amplificadores na região de  $1,55 \mu\text{m}$  para transmissão em longa distância. Para obter o maior ganho possível por unidade de comprimento da fibra, a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  na matriz deve ser a mais alta possível. Alto ganho por unidade de comprimento é também necessário em dispositivos de tamanho reduzido. No entanto, quanto mais alta a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  maior é a transição cooperativa por conversão ascendente, reduzindo a população efetiva do nível  ${}^4I_{13/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Ou seja, entre outros fatores, uma matriz ideal deve ter grande solubilidade e baixa conversão ascendente.

O ganho por unidade de comprimento é linearmente proporcional a  $N_{\text{Er}} \times \tau_f \times \sigma_{\text{emi}}$ , onde  $N_{\text{Er}}$  é a concentração de íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\tau_f$  é o tempo de vida da fluorescência da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , e  $\sigma_{\text{emi}}$  é a seção de choque da transmissão estimulada. Na Tabela 3.9 listamos os parâmetros usados para quantificar o desempenho de vários vidros dopados com  $\text{Er}^{3+}$  como dispositivos fotônicos. Com relação às propriedades de ganho, entre os vidros EDLP, o vidro EDLP2 exibe o maior valor de  $\sigma_{\text{emi}} \times \tau_f$  ( $23,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{ms}$ ). Este valor é comparável aquele exibido pelos vidros BGPP1 [83], telureto [113] e fósforo-telureto [81]. No entanto, é menor que aqueles exibidos pelo ZBLAN [113] e flúor-fósforo [114]. Por outro lado, considerando as propriedades da largura de banda, o vidro EDLP12 exibe o maior valor

de  $\sigma_{emi} \times \text{FWHM}$  ( $338 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{nm}$ ) – um valor que é maior que aqueles exibidos pelos vidros silicato [74], fosfato [74], germanato [115] e Z-BLAN [113] mas é menor que aqueles exibidos pelos vidros telureto [113], bismuto [113] e fósforo-telureto [81]. Esses resultados sugerem a possibilidade de uso do vidro EDLP como dispositivo fotônico.

Tabela 3.9. A seção de choque estimulada ( $\sigma_{emi}$ ), a largura a meia altura (“Full Width at Half Maximum” - FWHM), o tempo de vida medido ( $\tau_f$ ),  $\sigma_{emi} \times \text{FWHM}$ , e  $\sigma_{emi} \times \tau_f$  da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

Vidros	$\sigma_{emi}$ ( $\times 10^{-21} \text{ cm}^2$ )	FWHM (nm)	$\tau_f$ (ms)	$\sigma_{emi} \times \text{FWHM}$	$\sigma_{emi} \times \tau_f$	Ref.
EDLPx						N.T. <sup>1</sup>
x = 2	8,45	27,0	2,75	228,0	23,2	
x = 4	8,45	32,0	1,48	270,4	12,5	
x = 8	8,45	33,5	0,85	283,1	7,2	
x = 12	8,45	40,0	0,66	338,0	5,6	
BGPP1	7,04–8,66	62,2–64,5	3,30–4,80	443,0– 559,0	28,5–38,1	[83]
Silicato	5,50	40,0	–	220,0	–	[74]
Fosfato	6,40	37,0	–	236,8	–	[74]
Fosfato	8,00	55,0	7,90	440,0	63,2	[22]
Germanato	5,68	53,0	–	301,0	–	[115]
Bismuto	7,00	79,0	1,90	554,0	13,3	[113]
Telureto	6,60	60,0	4,00	396,0	26,4	[113]
ZBLAN	4,80	65,0	10,00	312,0	48,0	[113]
Flúor-fosfato	6,77	56,0	$\geq 7,36$	379,1	$\geq 49,8$	[114]
Na-Fósforo-Telureto	6,80	58,6	–	398,5	–	[116]
Li-Fósforo-Telureto	6,20	55,8	–	346,0	–	[116]
Te-Fósforo-Telureto	6,90	58,7	–	405,0	–	[116]
Fósforo-Telureto	6,83–7,18	58,6–49,6	4,02–4,13	400,2–356,1	27,4–29,6	[81]

<sup>1</sup> N.T. = Neste Trabalho



# Capítulo 4

## Conclusões

As diversas medidas realizadas nos vidros EDLP foram de suma importância no sentido de nos familiarizarmos com as diversas propriedades e características destes materiais. As principais observações foram:

**Densidade:** A densidade dos vidros EDLP aumenta gradualmente com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  indo de 5,0955 (EDLP2) para 5,1869  $\text{g/cm}^3$  (EDL12). Este aumento na densidade pode estar relacionado ao próprio  $\text{Er}^{3+}$ , que possui densidade um pouco mais alta que a dos outros componentes e/ou ao maior empacotamento da rede causado pela maior interação do  $\text{Er}^{3+}$  com as cadeias de fosfatos presentes na estrutura.

**Índice de Refração Linear:** Medimos os índices de refração linear das amostras utilizando a técnica de Franjas de Maker. Com esta técnica obtivemos os coeficientes de Sellmeier ( $a = 1,479$ ,  $b = 0,0192 \mu\text{m}^2$ ,  $c = 0,385$ ,  $d = 0,012 \mu\text{m}^2$ ,  $e = 0,924$  e  $f = 107,14 \mu\text{m}^2$ ) e, a partir deles, a curva de dispersão do índice de refração,  $n_0(\lambda)$ . A determinação da dispersão de  $n_0$  foi essencial para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt, que requer, para a realização dos cálculos, os valores dos índices de refração para cada comprimento de onda médio das bandas de absorção. Da curva de dispersão calculamos ainda o número de Abbe,  $\nu_d$ , que, juntamente com o valor de  $n_d$  (índice de refração para  $\lambda = 587,6 \text{ nm}$ ), possibilitou estimarmos o valor de  $n_2$  ( $7,39 \times 10^{-19}$  esu). Obtivemos também a susceptibilidade de terceira ordem,  $\chi^{(3)}$  ( $1,30 \times 10^{-13}$  esu), do qual estimamos o valor do índice de refração não-linear,  $n_2$  ( $5,24 \times 10^{-19}$  esu).

**Índice de Refração Não-Linear:** Para confirmar se os valores de  $n_2$  estimados pelos resultados obtidos a partir da técnica de Franjas de Maker são corretos, realizamos medidas de varredura Z e obtivemos valores de  $n_2$  muito próximos aos previstos ( $6,57 \times 10^{-19}$  esu).

**Análise Térmica (DSC):** Empregando a técnica de calorimetria exploratória diferencial pudemos identificar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de transição cristalina ( $T_x$ ). Das quatro amostras, duas (EDLP8 e EDLP12) apresentaram dois picos característicos de transição cristalina, que pode ser indício de formação de novas fases

cristalinas ou de diferentes processos de cristalização. Verificamos ainda que os vidros EDLP apresentam boa estabilidade térmica ( $\Delta T > 90$  °C) e que  $T_g$  aumenta com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . Este aumento na  $T_g$  foi explicado como sendo devido ao aumento no número de ligações do tipo  $\text{P-O}^-\cdots\text{Er}^{3+}$  entre as cadeias de fosfatos (corroborado pelo aumento na densidade), cuja interação do oxigênio *não-ligante* com o  $\text{Er}^{3+}$  é mais forte do que com o  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Espalhamento Raman:** Os espectros Raman apresentaram as bandas vibracionais características das unidades estruturais do fosfato ( $\text{PO}_4$ ). Identificamos e designamos a maioria delas de acordo com a literatura. Percebemos que algumas das bandas mudavam de intensidade à medida que a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  aumentava, sugerindo mudanças sutis na estrutura. As principais mudanças ocorreram naquelas identificadas como sendo devido a vibrações de grupos fosfatos do tipo  $\text{Q}^1$ . O aumento de suas intensidades reflete o aumento no número de grupos  $\text{Q}^1$  na rede. Esses grupos surgem da despolimerização das longas cadeias de fosfatos, formadas, basicamente, por grupo  $\text{Q}^2$ , em cadeias menores terminadas com grupos  $\text{Q}^1$  ou até mesmo em dímeros de  $\text{Q}^1$ .

**Absorção Óptica:** Os íons de  $\text{Er}^{3+}$  apresentam bandas de absorção bem definidas. Essas bandas foram utilizadas tanto para identificar os níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  quanto para o cálculo dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt,  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  e  $6$ ). Utilizamos estes últimos para calcular as taxas radiativas e tempo de vida radiativo das fluorescências. Enquanto o parâmetro  $\Omega_2$  diminuiu com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ , os parâmetros  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  praticamente não se alteraram. O comportamento de  $\Omega_2$  pode ter sido causado pela redução na covalência das interações com os íons de  $\text{Er}^{3+}$  causada pelo aumento no número de oxigênios *não-ligantes*, os quais surgem da despolimerização da estrutura. A não variação do parâmetro  $\Omega_6$  é, possivelmente, devido ao fato de não ocorrerem mudanças na densidade eletrônica do orbital  $5d$  do  $\text{Er}^{3+}$ .

**Luminescência:** Estudamos em detalhes a transição  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , com o comprimento de onda do pico medido em 1530 nm. O tempo de vida medido desta transição diminuiu com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . Já que nenhuma vibração OH foi observada, supomos que a supressão da fluorescência em 1530 nm é devido ao aprisionamento de energia por defeitos (ex., impurezas de outros elementos químicos). A análise de vários parâmetros tais como  $\tau_f$ , FWHM,  $\sigma_{emi}$ ,  $\sigma_{emi} \times \tau_f$  e  $\sigma_{emi} \times \text{FWHM}$ , revelou que os vidros EDLP podem ser materiais potencialmente úteis para o desenvolvimento de dispositivos ópticos.

A seguir, na Tabela 4.1, listamos os principais resultados obtidos para este conjunto de amostras:

Tabela 4.1. Sumário dos resultados experimentais obtidos das análises nos vidros EDLP.

Propriedades	Vidros			
	EDLP2	EDLP4	EDLP8	EDLP12
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,0955	5,1018	5,1834	5,1869
$N_{Er}$ ( $\times 10^{20}$ íons/cm <sup>3</sup> )	0,245	0,495	1,011	1,393
$n_d$	1,721	1,721	1,721	1,721
$V_d$	34,0	34,0	34,0	34,0
$\chi^{(3)}$ ( $\times 10^{-13}$ esu)	1,3	1,3	1,3	1,3
$n_2$ [ $\times 10^{-19}$ m <sup>2</sup> /W ( $\times 10^{-13}$ esu)]*	1,27 (5,24)	1,27 (5,24)	1,27 (5,24)	1,27 (5,24)
$n_2$ [ $\times 10^{-19}$ m <sup>2</sup> /W ( $\times 10^{-13}$ esu)]**	1,80 (7,39)	1,80 (7,39)	1,80 (7,39)	1,80 (7,39)
$n_2$ [ $\times 10^{-19}$ m <sup>2</sup> /W ( $\times 10^{-13}$ esu)]***	1,60 (6,57)	1,60 (6,57)	1,60 (6,57)	1,60 (6,57)
Energia de fônon máxima (cm <sup>-1</sup> )	~1109	~1109	~1104	~1102
$T_g$ (°C)	431,9	435,2	441,1	445,5
$T_x$ (°C)	545,9	549,0	531,6	537,3
$\Delta T$ (°C)	114,0	113,8	90,5	91,8
$\Omega_2$ ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	12,75	11,72	8,92	7,46
$\Omega_4$ ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	3,92	3,77	3,65	3,83
$\Omega_6$ ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	2,97	3,06	3,15	2,97
$\tau_{rad}$ (ms) <sup>#</sup>	3,705	3,651	3,609	3,794
$\tau_f$ (ms) <sup>#</sup>	2,75	1,62	0,85	0,66
$\eta$ (%) <sup>#</sup>	~75,0	~45,0	~24,0	~17,0
$\sigma_{abs}$ ( $\times 10^{-21}$ cm <sup>2</sup> ) <sup>#</sup>	7,32	7,32	7,32	7,32
$\sigma_{emi}$ ( $\times 10^{-21}$ cm <sup>2</sup> ) <sup>#</sup>	8,45	8,45	8,45	8,45
FWHM (nm) <sup>#</sup>	27,0	32,0	33,5	40,0
$\sigma_{emi} \times \tau_f$ <sup>#</sup>	23,2	12,5	7,5	5,6
$\sigma_{emi} \times \text{FWHM}$ <sup>#</sup>	228,0	270,4	283,1	338,0

\* Da Eq. (3.9); \*\* Da Eq. (3.10); \*\*\* Varredura Z; <sup>#</sup> Refere-se à transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

# Referências Bibliográficas

- [1] G. Tammann, *Der Glaszustand*, Leopold Voss Verl, Leipzig (1933).
- [2] ASTM, Standards definition of terms relating to glass and glass products, ASTM committee C14, American Society for Testing and Materials (1955).
- [3] J. Wong and C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc, New York (1976).
- [4] A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Springer-Verlag, New York (1990).
- [5] W. Vogel, *Glass Chemistry*, Springer-Verlag, New York (1994).
- [6] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- [7] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932), p. 3841.
- [8] G. Fuxi, *Optical and Spectroscopic Properties of Glass*, Springer-Verlag, New York (1992).
- [9] H. Rawson, *Properties and Applications of Glass*, Elsevier Science Publisher B. V., New York (1980).
- [10] M. Yamane and Y. Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, New York (2000).
- [11] H. Bach and N. Neuroth, *The Properties of Optical Glass*, Springer-Verlag, New York (1998).
- [12] C. K. Loong, K. Suzuya, D. L. Price, B. C. Sales and L. A. Boatner, *Physica B* **241** (1997), p. 890.
- [13] T. Y. Wei, Y. Hu and L. G. Hwa, *J. Non-Cryst. Solids* **288** (2001), p. 140.
- [14] S. Kumar, P. Vinatier, A. Levasseur and K. J. Rao, *J. Solid State Chem.* **177** (2004), p. 1723.
- [15] A. G. Dias, J. M. S. Skakle, I. R. Gibson, M. A. Lopes and J. D. Santos, *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005), p. 810.
- [16] L. E. Zapata, *J. Appl. Phys.* **62** (1987), p. 3110.
- [17] T. Sato, Y. Fujimoto, H. Okada, H. Yoshida, M. Nakatsuka, T. Ueda and A. Fujinoki, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007).
- [18] N. Kagi, A. Oyobe and K. Nakamura, *IEEE Photonic. Tech. L.* **2** (1990), p. 559.
- [19] R. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey and D. N. Payne, *Electron. Lett* **23** (1987), p. 1026.
- [20] A. Rapaport, O. Moteau, M. Bass, L. A. Boatner and C. Deka, *J. Opt. Soc. Am. B - Opt. Phys.* **16** (1999), p. 911.
- [21] A. Rapaport, V. David, M. Bass, C. Deka and L. A. Boatner, *J. Lumin.* **85** (1999), p. 155.
- [22] S. B. Jiang, M. Myers and N. Peyghambarian, *J. Non-Cryst. Solids* **239** (1998), p. 143.

- [23] B. C. Sales, M. M. Abraham, J. B. Bates and L. A. Boatner, *J. Non-Cryst. Solids* **71** (1985), p. 103.
- [24] B. C. Sales and L. A. Boatner, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987), p. 615.
- [25] P. Y. Shih, *Mater. Chem. Phys.* **84** (2004), p. 151.
- [26] T. Uchino and Y. Ogata, *J. Non-Cryst. Solids* **191** (1995), p. 56.
- [27] R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* **263** (2000), p. 1.
- [28] P. Singh, S. S. Das and S. A. Agnihotry, *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005), p. 3730.
- [29] G. Le Saout, P. Simon, F. Fayon, A. Blin and Y. Vaills, *J. Raman Spectrosc.* **33** (2002), p. 740.
- [30] J. R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Interscience Publishers, Inc., New York (1958).
- [31] H. S. Liu, P. Y. Shih and T. S. Chin, *Phys. Chem. Glasses* **37** (1996), p. 227.
- [32] B. C. Sales and L. A. Boatner, *Mater. Lett.* **2** (1984), p. 301.
- [33] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. J. Tyagaraju, M. Salagram and A. S. R. K. Murthy, *J. Mater. Sci.* **31** (1996), p. 1945.
- [34] M. J. Weber, L. A. Boatner and B. C. Sales, *J. Non-Cryst. Solids* **74** (1985), p. 167.
- [35] M. Poulain, *Thermochim. Acta* **280** (1996), p. 343.
- [36] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [37] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962), p. 21.
- [38] I. A. Heisler, L. Misoguti, S. C. Zilio, E. V. Rodriguez and C. B. de Araujo, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008), p. 091109.
- [39] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961), p. 118.
- [40] H. Nasu, Y. Ibara and K. Kubodera, *J. Non-Cryst. Solids* **110** (1989), p. 229.
- [41] F. Kajzar and J. Messier, *Phys. Rev. A* **32** (1985), p. 2352.
- [42] M. Sheik-Bahae, D. C. Hutchings, D. J. Hagan and E. W. Vanstryland, *IEEE J. Quantum Elect.* **QE-27** (1991), p. 1296.
- [43] D. Zeidler, S. Frey, K. L. Kompa and M. Motzkus, *Phys. Rev. A* **64** (2001), p. 023420.
- [44] A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez and M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* **273** (2000), p. 257.
- [45] N. L. Boling, A. J. Glass and A. Owyong, *IEEE J. Quantum Elect.* **QE-14** (1978), p. 601.
- [46] M. J. Weber, C. F. Cline, W. L. Smith, D. Milam, D. Heiman and R. W. Hellwarth, *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978), p. 403.
- [47] R. W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic Press, San Diego, CA (2003).
- [48] I. Rau, F. Kajzar, J. Luc, B. Sahraoui and G. Boudebs, *J. Opt. Soc. Am. B - Opt. Phys.* **25** (2008), p. 1738.

- [49] G. R. Meredith, B. Buchalter and C. Hanzlik, *J. Chem. Phys.* **78** (1983), p. 1533.
- [50] G. I. Stegeman In: H. S. Nalwa and S. Miyata, Editors, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, Fl. (1997).
- [51] A. Major, I. Nikolakakos, J. S. Aitchison, A. I. Ferguson, N. Langford and P. W. E. Smith, *Appl. Phys. B: Lasers and Opt.* **77** (2003), p. 433.
- [52] D. Lorenc, M. Aranyosiova, R. Buczynski, R. Stepień, I. Bugar, A. Vincze and D. Velic, *Appl. Phys. B: Lasers and Opt.* **93** (2008), p. 531.
- [53] M. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak and T. M. Monro, *IEEE J. Lightwave Technol.* **23** (2005), p. 2046.
- [54] K. Heide, *Thermochim. Acta* **110** (1987), p. 419.
- [55] G. Y. Guo and Y. L. Chen, *J. Non-Cryst. Solids* **201** (1996), p. 262.
- [56] A. Mogus-Milankovic, A. Santic, S. T. Reis, K. Furic and D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005), p. 3246.
- [57] V. C. S. Reynoso, K. Yukimitu, T. Nagami, C. L. Carvalho, J. C. S. Moraes and E. B. Araujo, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003), p. 27.
- [58] G. S. Baskaran, G. L. Flower, D. K. Rao and N. Veeraiah, *J. Alloys Compd.* **431** (2007), p. 303.
- [59] G. L. Flower, A. S. Reddy, G. S. Baskaran and N. Veeraiah, *Opt. Mater.* **30** (2007), p. 357.
- [60] M. El Hezzat, M. Et-tabirou, L. Montagne, E. Bekaert, G. Palavit, A. Mazzah and P. Dhamelincourt, *Mater. Lett.* **58** (2004), p. 60.
- [61] B. C. Sales, R. S. Ramsey, J. B. Bates and L. A. Boatner, *J. Non-Cryst. Solids* **87** (1986), p. 137.
- [62] O. Cozar, D. A. Magdas, L. Nasdala, I. Ardelean and G. Damian, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006), p. 3121.
- [63] G. Le Saout, F. Fayon, C. Bessada, P. Simon, A. Blin and Y. Vaills, *J. Non-Cryst. Solids* **293** (2001), p. 657.
- [64] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962), p. 750.
- [65] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962), p. 511.
- [66] R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, AIP Press, New York (1998).
- [67] W. F. Krupke, *Phys. Rev.* **145** (1966), p. 325.
- [68] S. Q. Xu, Z. M. Yang, S. X. Dai, G. N. Wang, L. L. Hu and Z. H. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* **347** (2004), p. 197.
- [69] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada and N. Soga, *J. Appl. Phys.* **73** (1993), p. 8451.
- [70] H. Ebdorff-Heidepriem, D. Ehrt, M. Bettinelli and A. Speghini, *J. Non-Cryst. Solids* **240** (1998), p. 66.
- [71] H. Wang, G. Qian, Z. Wang and M. Wang, *Spectrochim. Acta A* **62** (2005), p. 146.
- [72] R. Reisfeld, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984), p. 1360.
- [73] Z. M. Yang and Z. H. Jiang, *J. Lumin.* **121** (2006), p. 149.

- [74] X. L. Zou and T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids* **162** (1993), p. 68.
- [75] L. R. Moorthy, T. S. Rao, K. Janardnam and A. Radhathy, *Spectrochim. Acta A* **56** (2000), p. 1759.
- [76] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber and D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* **183** (1995), p. 191.
- [77] S. Tanabe, K. Takahara, M. Takahashi and Y. Kawamoto, *J. Opt. Soc. Am. B - Opt. Phys.* **12** (1995), p. 786.
- [78] P. Nachimuthu and R. Jagannathan, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999), p. 387.
- [79] S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito and T. Hanada, *J. Lumin.* **87-9** (2000), p. 670.
- [80] Y. Ohishi, A. Mori, M. Yamada, H. Ono, Y. Nishida and K. Oikawa, *Opt. Lett.* **23** (1998), p. 274.
- [81] P. Nandi and G. Jose, *Physica B* **381** (2006), p. 66.
- [82] M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono, *J. Appl. Phys.* **82** (1997), p. 6259.
- [83] G. E. Yang, Q. Y. Zhang, T. Li, D. M. Shi and Z. H. Jiang, *Spectrochim. Acta A* **69** (2008), p. 41.
- [84] X. Feng, S. Tanabe and T. Hanada, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001), p. 165.
- [85] Z. D. Pan, S. H. Morgan, K. Dyer, A. Ueda and H. M. Liu, *J. Appl. Phys.* **79** (1996), p. 8906.
- [86] M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Ouada, H. Maaref, A. Brenier and B. Champagnon, *Mater. Sci. Eng. C* **26** (2006), p. 523.
- [87] D. K. Sardar, J. B. Gruber, B. Zandi, J. A. Hutchinson and C. W. Trussell, *J. Appl. Phys.* **93** (2003), p. 2041.
- [88] G. Ingletto, M. Bettinelli, L. Disipio, F. Negrisolo and C. Aschieri, *Inorg. Chim. Acta* **188** (1991), p. 201.
- [89] T. B. Brito, M. V. D. Vermelho, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, I. Guedes, C. K. Loong and L. A. Boatner, *J. Appl. Phys.* **102** (2007), p. 043113.
- [90] E. De la Rosa-Cruz, G. A. Kumar, L. A. Diaz-Torres, A. Martinez and O. Barbosa-Garcia, *Opt. Mater.* **18** (2001), p. 321.
- [91] M. P. Hehlen, N. J. Cockroft, T. R. Gosnell and A. J. Bruce, *Phys. Rev. B* **56** (1997), p. 9302.
- [92] S. N. Houde-Walter, P. M. Peters, J. F. Stebbins and Q. Zeng, *J. Non-Cryst. Solids* **286** (2001), p. 118.
- [93] C. Duverger, M. Montagna, R. Rolli, S. Ronchin, L. Zampedri, M. Fossi, S. Pelli, G. C. Righini, A. Monteil, C. Armellini and M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solids* **280** (2001), p. 261.
- [94] T. Ishizaka, R. Nozaki and Y. Kurokawa, *J. Phys. Chem. Solids* **63** (2002), p. 613.
- [95] Y. M. Moustafa and K. El-Egili, *J. Non-Cryst. Solids* **240** (1998), p. 144.
- [96] H. S. Liu, T. S. Chin and S. W. Yung, *Mater. Chem. Phys.* **50** (1997), p. 1.
- [97] J. O. Byun, B. H. Kim, K. S. Hong, H. J. Jung, S. W. Lee and A. A. Izyneev, *J. Non-Cryst. Solids* **190** (1995), p. 288.

- [98] S. E. Stokowski, R. A. Saroyan and M. J. Weber, Nd-Doped Laser Glass Spectroscopic and Physical Properties, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California (1981).
- [99] W. J. Miniscalco, *IEEE J. Lightwave Technol.* **9** (1991), p. 234.
- [100] X. Feng, S. Tanabe and T. Hanada, *J. Appl. Phys.* **89** (2001), p. 3560.
- [101] X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy and E. Yeatman, *Opt. Mater.* **12** (1999), p. 1.
- [102] F. Auzel, Contribution à l'étude spectroscopique des verres dopés avec  $\text{Er}^{3+}$  pour obtenir l'effet laser, Paris (1968).
- [103] T. Ohtsuki, Rare-earth doped glass waveguides for amplifiers and lasers The University of Arizona (1996).
- [104] J. G. Edwards and J. N. Sandoe, *J. Phys. D - Appl. Phys.* **7** (1974), p. 1078.
- [105] P. Camy, Réalisation d'un amplificateur optique planaire dans la bande 1.5  $\mu\text{m}$  des télécommunications, Paris (1996).
- [106] J. L. Wagener, P. F. Wysocki, M. J. F. Digonnet, H. J. Shaw and D. J. DiGiovanni, Effect of concentration on the efficiency of erbium-doped silica fiber lasers, *Fiber Laser Sources and Amplifiers IV*, SPIE, Boston, MA, USA (1993).
- [107] A. J. Bruce, W. A. Reed, A. E. Neeves, L. R. Copeland, W. H. Grodkiewicz and A. Lidgard, *Optical Waveguide Materials*, Materials Research Society, Pittsburg (1992).
- [108] O. Lumholt, T. Rasmussen and A. Bjarklev, *Electron. Lett* **29** (1993), p. 495.
- [109] D. E. McCumber, *Phys. Rev. A* **136** (1964), p. A954.
- [110] R. D. Peacock, *Struct. Bond.*, Springer Berlin / Heidelberg (1975).
- [111] O. L. Malta and L. D. Carlos, *Quim. Nova* **26** (2003), p. 889.
- [112] A. Yariv, *Quantum Electronics*, John Wiley & Sons, (1975).
- [113] S. Shen, M. Naftaly and A. Jha,  $\text{Tm}^{3+}$ - and  $\text{Er}^{3+}$ - doped tellurite glass fibers for a broadband amplifier at 1430 to 1600 nm, *Infrared Optical Fibers and Their Applications*, SPIE, Boston, MA, USA (1999).
- [114] M. Liao, L. Hu, Z. Duan, L. Zhang and L. Wen, *Appl. Phys. B: Lasers and Opt.* **86** (2007), p. 83.
- [115] H. Lin, E. Y. B. Pun, S. Q. Man and X. R. Liu, *J. Opt. Soc. Am. B - Opt. Phys.* **18** (2001), p. 602.
- [116] P. Nandi and G. Jose, *Opt. Commun.* **265** (2006), p. 588.
- [117] W. T. Carnall, P. R. Fields and B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* **42** (1965), p. 3797.
- [118] W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49** (1968), p. 4424.
- [119] W. J. Miniscalco and R. S. Quimby, *Opt. Lett.* **16** (1991), p. 258.



# Apêndice A

## Teoria de Judd-Ofelt (JO)

Os íons RE's são elementos opticamente ativos que englobam os elementos pertencentes à série dos lantanídeos<sup>1</sup> e os elementos Sc e Y e são comumente incorporados como dopantes em materiais vítreos ou cristalinos. Todos os elementos RE's formam cátion trivalentes, mas alguns também podem apresentar estados de oxidação divalentes e tetravalentes, contudo, estes íons são quase sempre menos estáveis que os trivalentes. As características físicas e químicas destes íons derivam de suas configurações eletrônicas, que, para o caso dos íons trivalentes, são caracterizadas pela configuração eletrônica do gás nobre Xenônio [Xe]<sup>2</sup>, ou seja

$$[\text{Xe}]4f^N 6s^2 \text{ ou } [\text{Xe}]4f^{N-1}5d^1 6s^2, \quad (\text{A.1})$$

com a camada  $4f$  parcialmente preenchida. Devido à blindagem dos elétrons da camada  $4f$  pelos elétrons das camadas mais externas  $5d$  e  $6s$ , o efeito do campo cristalino sobre os níveis eletrônicos da camada  $4f$  é fraco. Deste modo o íon RE tem, na maioria dos casos, um acoplamento próximo ao do íon em seu estado livre.

Na aproximação de íons livre, as transições eletrônicas entre os estados  $4f$  dos íons RE's são proibidas por paridade (regra de Laporte). Contudo, a inserção destes íons em matrizes, cujos sítios ocupados por eles não apresentem simetria de inversão, tornam possíveis tais transições. Baseados nestas considerações, em 1962 B. R. Judd [64] e, independentemente, G. S. Ofelt [65] propuseram uma teoria que permite calcular semi-empiricamente as intensidades das transições eletrônicas entre os estados  $4f$ . Esta teoria é um método teórico-experimental que consiste em igualar as forças de oscilador experimental provenientes do espectro de absorção do íon RE, com a expressão teórica obtida para as mesmas. É uma teoria bastante usada para obter informações relevantes na caracterização de materiais com possíveis aplicações em dispositivos ópticos, como lasers e amplificadores.

---

<sup>1</sup> Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pm), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolímio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu).

<sup>2</sup> [Xe] =  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$

A força do oscilador para cada banda de absorção obtida experimentalmente pode ser expressa por:

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (A.2)$$

onde,  $m = 9,11 \times 10^{-28}$  g e  $e = 4,8063 \times 10^{-10}$  stc<sup>1</sup> são a massa e a carga do elétron, respectivamente,  $c = 2,99 \times 10^{10}$  cm/s é a velocidade da luz,  $N$  é o número de íons por cm<sup>3</sup> e  $\int \alpha(\nu) d\nu$  é a área sob a banda de absorção.  $\nu$  é a frequência da transição, dada em s<sup>-1</sup> e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção, dado por (em cm<sup>-1</sup>)

$$\alpha = 2,303 \times \frac{OD}{d}, \quad (A.3)$$

onde  $OD$  é a *densidade ótica* (“Optical Density” -  $OD$ ), uma forma bastante comum de representar espectros de absorção, e  $d$  é a espessura da amostra. A densidade ótica é calculada como segue

$$OD = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right), \quad (A.4)$$

onde  $I$  e  $I_0$  são, respectivamente, as intensidades incidente e emitida de um feixe de luz monocromática.

De acordo com o modelo de Judd-Ofelt, a força de oscilador experimental é o resultado das forças de oscilador descritas por mecanismos de dipolo elétrico e magnético. Segundo ainda essa teoria, podemos escrever a força de oscilador teórica ( $F_{calc}$ ) como:

$$F_{calc} = \frac{8\pi^2 mc\nu}{3h(2J+1)e^2} \left[ \chi S_{DE}(f^N \psi J; f^N \psi' J') + \chi' S_{DM}(f^N \psi J; f^N \psi' J') \right], \quad (A.5)$$

onde  $h = 6,62 \times 10^{-27}$  erg·s é a constante de Planck  $J$  e  $J'$  são, respectivamente, os números quânticos dos níveis fundamental e excitado,  $\chi$  e  $\chi'$  são os fatores de correção de Lorentz (em meios dielétricos) para transições de dipolo elétrico e magnético, dados por

$$\chi = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \text{ e } \chi' = n, \quad (A.6)$$

---

<sup>1</sup> stc<sup>2</sup> = g·cm<sup>3</sup>·s<sup>-2</sup>

onde  $n$  é o índice de refração da amostra para as diferentes energias de excitação, que neste caso foram obtidos da curva de dispersão mostrada na Figura 3.3, e

$$S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle|^2 \quad e$$

$$S_{DM} = \left( \frac{eh}{8\pi^2 mc} \right)^2 |\langle f^N \psi J | \bar{L} + 2\bar{S} | f^N \psi' J' \rangle|^2, \quad (A.7)$$

são as forças de linha para as transições de dipolo elétrico e magnético, respectivamente. Os termos  $\Omega_{\lambda}$ ,  $|U^{(\lambda)}|$  e  $\bar{L} + 2\bar{S}$  são, respectivamente, os parâmetros fenomenológicos de intensidade de Judd-Ofelt, os elementos de matriz reduzida e o operador de dipolo magnético. As regras de seleção para transições de dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico são agora dadas por:

- Dipolo elétrico:  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $|\Delta L| \leq 6$  e  $|\Delta J| \leq 6$  (mas quando  $J$  (ou  $J'$ ) = 0  $\Rightarrow |\Delta J| = 2, 4, 6$  e a transição  $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$  é proibida);
- Dipolo Magnético:  $\Delta S = \Delta L = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  (a transição  $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$  é proibida);
- Quadrupolo Elétrico:  $\Delta S = 0$  e  $|\Delta L|, |\Delta J| < 2$

sendo a contribuição desta última para a força de oscilador cerca de três ordens de grandeza menores que os valores medidos. Portanto, podemos desconsiderá-las no restante do trabalho.

Os valores dos elementos de matriz reduzida para as transições via dipolo elétrico forçado foram calculados para várias soluções e tabelados por Carnall *et al.* [117, 118]. Como foi observado, estes valores não variam significativamente de uma matriz para outra (por efeito de blindagem<sup>1</sup> da camada 4f). Portanto, a utilização deles em nossas análises não deve inserir erros consideráveis. Na Tabela A.1 listamos os valores de  $|U^{(\lambda)}|$  e de utilizadas para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt para o íon  $\text{Er}^{3+}$ .

Então, de posse dos resultados para a força do oscilador experimental, os parâmetros de Judd-Ofelt são obtidos através da igualdade  $F_{exp} = F_{calc}$ . Esta igualdade resulta em um sistema de  $j$  equações, que corresponde ao número de bandas de absorção observadas, e  $i$  incógnitas ( $j > i$ ), que são os parâmetros a serem determinados. Através do melhor ajuste dos valores experimentais, usando o método dos mínimos quadrados, o sistema anterior pode

<sup>1</sup> Nos RE's a camada 4f encontra-se blindada pelas camadas 5d e 6s.

ser reduzido para um sistema de  $j$  equações e  $j$  incógnitas. Os resultados obtidos são os parâmetros  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ), que, substituídos na Eq. (A.5), fornece  $F_{calc}$ . Estes três parâmetros contêm implicitamente os termos ímpares do campo cristalino, as integrais radiais e os denominadores das energias de perturbação. Contudo, não há um significado físico para estes parâmetros, conforme é verificado na Seção 3.4.1.

Tabela A.1. Valores dos elementos da matriz reduzida,  $|U^{(\lambda)}|$ , para o íon  $\text{Er}^{3+}$  em solução aquosa, segundo Carnall *et al.* [117].

Transições $^4I_{15/2} \rightarrow$	$ U^{(2)} $	$ U^{(4)} $	$ U^{(6)} $
$^4I_{13/2}$	0,0195	0,1173	1,4316
$^4I_{11/2}$	0,0282	0,0003	0,3953
$^4I_{9/2}$	0	0,1733	0,0099
$^4F_{9/2}$	0	0,5354	0,4618
$^4S_{3/2}$	0	0	0,2211
$^2H_{11/2}$	0,7125	0,4125	0,0925
$^4F_{7/2}$	0	0,1469	0,6266
$^4F_{5/2}$	0	0	0,2232
$^4F_{3/2}$	0	0	0,1272
$^2G_{9/2}$	0	0,0189	0,2256
$^4G_{11/2}$	0,9183	0,5262	0,1172
$^2K_{15/2}$	0,0219	0,0041	0,0758
$^4G_{9/2}$	0	0,2416	0,1235
$^2G_{7/2}$	0	0,0174	0,1163

Nota:  $|U^{(\lambda)}| \equiv |\langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle|^2$

O melhor conjunto de parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt é obtido através da minimização do desvio quadrático médio ( $\delta_{rms}$ ) entre  $F_{exp}$  e  $F_{calc}$  através da seguinte expressão:

$$\delta_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (F_{exp}^{(i)} - F_{calc}^{(i)})^2}{M - N_p}}, \quad (\text{A.8})$$

onde  $M$  é o número de bandas de absorção analisadas e  $N_p$  é o número de parâmetros de ajuste. A determinação destes parâmetros permite calcular algumas propriedades espectroscópicas do sistema, como por exemplo, probabilidade de transição radiativa ( $A_{rad}$ ), tempo de vida radiativo ( $\tau_{rad}$ ), eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ), razão de ramificação ( $\beta$ ), seções de choque ( $\sigma$ ), etc.

A probabilidade de transição radiativa para uma transição eletrônica entre os estados  $\psi J \rightarrow \psi' J'$  pode ser calculada a partir da seguinte equação

$$A(\psi J, \psi' J') = A_{DE} + A_{DM}, \quad (\text{A.9})$$

onde  $A_{DE}$  e  $A_{DM}$  são as probabilidades de transição radiativa por dipolo elétrico e magnético, respectivamente, dadas por:

$$A_{DE} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{DE} \quad \text{e} \quad (\text{A.10})$$

$$A_{DM} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3h(2J+1)} n^3 S_{DM}, \quad (\text{A.11})$$

onde  $\bar{\nu}$  é a energia da emissão expressa em  $\text{cm}^{-1}$ .

Com as probabilidades calculadas, podemos obter agora o tempo de vida radiativo do nível emissor  $J$ . Isto é feito com o auxílio da seguinte equação:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{rad}(\psi J)}, \quad (\text{A.12})$$

onde  $A_{rad}(\psi J) = \sum_{J'} A(\psi J, \psi' J')$ . A razão entre o tempo de vida experimental ( $\tau_f$ ) e o tempo de vida radiativo ( $\tau_{rad}$ ) fornece a eficiência quântica, isto é,

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_{rad}}. \quad (\text{A.13})$$

Com ela é possível saber o quão severo são os processos não-radiativos no material em análise. Já a taxa de ramificação, que corresponde à emissão de um nível excitado para seus níveis inferiores – de onde é possível saber a possibilidade de se obter emissão estimulada a partir de um dado canal luminescente –, é obtida a partir das probabilidades de transição radiativa, dada por

$$\beta(\psi J, \psi' J') = \frac{A(\psi J, \psi' J')}{A_{rad}(\psi J)}. \quad (\text{A.14})$$

Outras propriedades não menos importantes, principalmente para materiais com aplicação óptica, são as seções de choque de absorção ( $\sigma_{abs}$ ) e de emissão ( $\sigma_{emi}$ ). A primeira está relacionada ao coeficiente de absorção através da relação

$$\sigma_{abs} = \frac{\alpha}{N}, \quad (\text{A.15})$$

lembrando que  $N$  é o número de íons RE's por  $\text{cm}^3$ . Já a segunda é obtida a partir da seguinte relação:

$$\sigma_{emi} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{ef}} A(\psi J, \psi' J'), \quad (\text{A.16})$$

onde  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do pico de emissão e  $\Delta\lambda_{ef}$  é a largura de linha efetiva da transição, que é determinada pela área da banda de emissão dividida pela intensidade em  $\lambda_p$ .

# Apêndice B

## Teoria de McCumber

Apesar de ser possível obter as seções de choque de emissão e absorção pela teoria de Judd-Ofelt, a verificação experimental deste modelo tem mostrado que os resultados apresentam erros em torno de 10-15%. Visto que estes parâmetros são bastante importantes para materiais ópticos, procuramos calcular as seções de choques para os vidros estudados neste trabalho por meio de uma teoria que tem mostrado resultados mais precisos, a teoria de McCumber [109]. Esta teoria é uma generalização das relações de Einstein para transições eletrônicas, cuja demonstração pode ser encontrada em [109]. Ela relaciona as seções de choque de emissão ( $\sigma_{emi}$ ) e absorção ( $\sigma_{abs}$ ) através da seguinte relação:

$$\sigma_{emi}(\nu) = \sigma_{abs}(\nu) \cdot \exp\left[\frac{(\varepsilon - h\nu)}{k_B T}\right], \quad (\text{B.1})$$

onde  $h$ ,  $k_B$  e  $T$  são, respectivamente, a constante de Planck, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta. Esta relação é válida se, dentro de cada nível, o tempo necessário para que a população se distribua pelos sub-níveis *Stark*, de acordo com a Lei de Boltzmann, for pequeno se comparado com o tempo de vida do nível. A seção de choque de absorção pode ser obtida das medidas de absorção de amostras cuja concentração de RE's seja conhecida através da Eq. (A.15). Portanto, para obter a seção de choque de emissão devemos primeiramente obter o potencial de excitação dependente da temperatura,  $\varepsilon$ , visto que  $\sigma_{emi}$  e  $\sigma_{abs}$  estão relacionadas por meio desse parâmetro. O potencial de excitação,  $\varepsilon$ , é a energia líquida livre necessária para excitar os elétrons de um íon de um determinado nível para outro de maior energia, considerando que os níveis envolvidos permanecem em equilíbrio térmico. Neste trabalho, este parâmetro foi estimado através do procedimento fenomenológico proposto por Miniscalco *et al.* [119]. O procedimento comumente usado para obter este parâmetro parte da seguinte relação:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp(\varepsilon / k_B T), \quad (\text{B.2})$$

onde  $N_i$  representa a população de equilíbrio do  $i$ -ésimo nível à temperatura  $T$  na ausência de bombeio ótico. A razão entre  $N_1$  e  $N_2$ , para o íon de  $\text{Er}^{3+}$ , por exemplo, cujos níveis

fundamental ( ${}^4I_{15/2}$ ) e o excitado ( ${}^4I_{13/2}$ ) se desdobram em 8 e 7 multipletos *Stark*, respectivamente, é então obtida de

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{1 + \sum_{j=2}^8 \exp(-E_{1j} / k_B T)}{\exp(-E_0 / k_B T) \left[ 1 + \sum_{j=2}^7 \exp(-E_{2j} / k_B T) \right]}, \quad (\text{B.3})$$

onde  $E_0$  é a separação entre os multipletos *Stark* de menor energia de cada nível de energia e  $E_{ij}$  é a separação entre o multipletos *Stark*  $j$  e o de menor energia do nível  $i$ .

No entanto, utilizar-se desta expressão para obter  $\varepsilon$  é uma tarefa um tanto quanto complicada, pois é necessário conhecer a estrutura eletrônica do íon que está sendo considerado para aquela determinada matriz hospedeira. Foi, então, que Miniscalco *et al.* [119] propuseram uma maneira alternativa que poderia evitar tal requerimento e ainda assim obter uma boa estimativa para  $\varepsilon$ . Primeiramente, eles consideraram que os multipletos *Stark*, de um determinado nível, estavam igualmente espaçados, isto é, que a seguinte igualdade  $E_{ij} = (j-1)E_i$  era válida, onde  $E_i$  é a separação entre dois multipletos *Stark* adjacentes. Depois, consideraram que  $E_0$  poderia ser dado pela média entre as posições dos picos de absorção e emissão, visto que medidas realizadas à temperatura ambiente mostraram que a separação entre estes picos era de menos de  $5,0 \text{ cm}^{-1}$  ( $1,0 \text{ nm}$ ). Estas considerações reduzem o número de parâmetros necessário na Eq. (B.3). E por fim, que  $7E_1$  e  $6E_2$ , que surgem das considerações anteriores, poderiam ser representados pelas larguras média dos picos de menor (da banda de emissão) e maior energia (da banda de absorção), respectivamente.

Identificado todos os requerimentos, que são facilmente obtidos dos espectros de emissão e absorção, é possível então realizar o cálculo da  $\sigma_{emi}$  substituindo-se o resultado da Eq. (B.3) na Eq. (B.2) e, por fim, na Eq. (B.1).



# Apêndice C

## Publicações

[1] C. C. Santos, I. Guedes, C. K. Loong, L. A. Boatner, A. L. Moura, M. T. de Araujo, C. Jacinto and M. V. D. Vermelho, “Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>-doped lead phosphate glasses for photonic application,” *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** (2010) 025102.

DOI 10.1088/0022-3727/43/2/025102

[2] C. C. Santos, I. Guedes, J. P. Siqueira, L. Misoguti, S. C. Zilio and L. A. Boatner, “Third-order nonlinearity of Er<sup>3+</sup>-doped lead phosphate glass,” *Applied Physics B: Lasers and Optics* **99** (2010) 559.

DOI 10.1007/s00340-010-3922-0