

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MARCIO DA SILVA FIGUEIREDO

**“Avaliação óptica de vidros teluritos preparados com Er^{3+}
e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para aplicação em fotônica”**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Avaliação óptica de vidros teluritos preparados com Er³⁺
e Er³⁺/Yb³⁺ para aplicação em fotônica”**

MARCIO DA SILVA FIGUEIREDO

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
- UNESP – Campus de Ilha Solteira, para
obtenção do título de Doutor em Ciência dos
Materiais.

Área do conhecimento: Física da Matéria
Condensada.

Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes

Orientador

Prof. Sandro Márcio Lima

Co-orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

F475a Figueiredo, Marcio da Silva.
Avaliação óptica de vidros teluritos preparados com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para aplicação em fotônica / Marcio da Silva Figueiredo. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2013.
62 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2013

Orientador: João Carlos Silos Moraes
Coorientador: Sandro Márcio Lima
Inclui bibliografia

1. Vidro. 2. Vidros teluritos. 3. Érbio. 4. Itérbio. 5. Aplicação fotônica.



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Avaliação óptica de vidros teluritos preparados com Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ para aplicação em fotônica

AUTOR: MÁRCIO DA SILVA FIGUEIREDO

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais ,
Área: ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALÚRGICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA

Departamento de Física / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. NOELIO OLIVEIRA DANTAS

Departamento de Física / Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DE OLIVEIRA NUNES

Departamento de Física e Informática / Universidade de São Paulo

Data da realização: 22 de março de 2013.

Dedico este trabalho:

Aos meus pais Idalício Figueiredo e
Maria de Fátima.

A minha esposa Simone e a minha filha
Manuelle.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que é Pai e que não desampara seus filhos. Mesmo não sendo fiel, Ele é fiel!

A minha “família feliz”, Simone e Manuelle, pelo amor, carinho, paciência e compreensão nos momentos em que estive ausente.

A meus pais Idalício e Fátima pelo amor incondicional demonstrado. Vocês são os melhores pais do Mundo! Muito Obrigado!

Aos meus irmãos Mauricio e Marcos pelo incentivo e apoio que sempre me deram.

Ao professor Dr. João Carlos Silos Moraes pela orientação, ensinamentos e amizade.

Ao professor Dr. Sandro Marcio Lima pela co-orientação, ensinamentos, incentivo, apoio, conselhos e amizade.

Aos professores Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade (UEMS) e Luiz Antônio de Oliveira Nunes (IFSC/USP) pelos ensinamentos e discussão dos resultados.

Ao professor Dr. Mauro Luciano Baesso por ceder o laboratório para medidas de Lente térmica

Aos amigos Fábio e Júnior pela dedicação e companheirismo.

Aos amigos do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica da universidade Estadual de Mato Grosso do Sul e do PPGCM pelas sugestões e convivência.

A toda minha família, pelo incentivo e ajuda. Muito obrigado.

E finalmente, ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizados vidros Te-Li-Ti (TLT) dopados com Er^{3+} e também codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para o estudo das propriedades da emissão em $1,5 \mu\text{m}$ do íon. Inicialmente foi estudado um conjunto com diferentes concentrações de Er^{3+} para ver a dependência com a concentração de dopante da eficiência quântica de emissão (η). Foi empregado como método experimental de análise a técnica de lente térmica (LT) e os resultados foram confrontados com os determinados usando dados espectroscópicos combinados com a teoria de Judd-Ofelt. Embora sejam fortemente dependentes com a concentração, os valores de η para as concentrações mais baixas de dopante ($\sim 76\%$ para o vidro TLT: 0,05% molar de Er_2O_3) são maiores que os valores reportados na literatura para o mesmo íon em outras matrizes teluritos. Adicionalmente, o sistema codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi estudo a fim de avaliar se a adição do Yb^{3+} na matriz promove o aumento da emissão do érbio em $1,5 \mu\text{m}$, excitando o nível emissor via Yb^{3+} . Os resultados mostraram que há um eficiente mecanismo de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} de maneira que a intensidade de emissão no infravermelho foi aumentada. Ademais, avaliou-se a existência ou não da emissão “downconversion” em 980 nm do itérbio mediante excitação do Er^{3+} no visível. Do ponto de vista do “downconversion”, que é interessante para aplicação do material em placas solares à base de silício, os resultados mostraram, pela primeira vez em um vidro telurito, que o efeito ocorre com uma eficiência na transferência de energia do Er^{3+} para o Yb^{3+} de 56%, indicando que o material tem boa perspectiva para utilização comercial.

Palavras chave: Vidros teluritos. Érbio. Itérbio. Aplicação fotônica.

ABSTRACT

In this paper Er^{3+} doped and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped Te-Li-Ti (TLT) glasses were synthesized to study the properties of the emission at 1.5 μm . One set was initially studied with different Er^{3+} concentrations to see the dependence of emission quantum efficiency (η) with the dopant concentration. The thermal lens spectrometry (TL) was employed as the method of experimental analysis and the results were compared with those determined using spectroscopic data combined with the Judd-Ofelt theory. Although they are highly dependent on the concentration, the η values for the lower dopant concentrations ($\sim 76\%$ for the TLT glass doped with 0.05 mol% Er_2O_3) are higher than those reported in literature for the same ion at tellurite other matrices. Additionally, the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped system was studied to evaluate the increased emission of erbium at 1.5 μm as a function of Yb^{3+} increment by excitation in the metastable state in Yb^{3+} . The results show that there is an efficient transfer of energy from Yb^{3+} to Er^{3+} , so that the infrared emission of Er^{3+} was increased, as was desired. Furthermore, we assessed whether or not the ytterbium downconversion emission at 980 nm upon excitation visible in the Er^{3+} . From the viewpoint of the downconversion mechanism, which is interesting for application of the material in solar cells based on silicon, the results showed for the first time in a glass tellurite, which effect occurs with efficiency in energy transfer from $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ to 56%, indicating that the material has good prospects for commercial use.

Keywords: Tellurite glass. Erbium. Ytterbium. Photonics application.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Processo de aquecimento usado na produção dos vidros.....	18
Figura 2 -	Fotografia de algumas amostras produzidas.....	19
Figura 3 -	Representação esquemática do funcionamento de um espectrofotômetro de absorção.....	20
Figura 4 -	Intensidade da radiação na amostra.....	20
Figura 5 -	Representação do aparato usado nas medidas de emissão.....	22
Figura 6 -	Aparato utilizado nas medidas do tempo de vida.....	23
Figura 7 -	Configuração experimental da técnica de LT com feixe duplo no modo descasado.....	26
Figura 8 -	Posição geométrica dos feixes de excitação e prova próximos à amostra.....	27
Figura 9 -	(a) Espectros dos coeficientes de absorção do vidro TLT dopado com 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0% molar de Er ₂ O ₃ . (b) Dependência linear do coeficiente de absorção em 976 nm (⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2}).	30
Figura 10 -	(a) Espectros de emissão normalizada pelo coeficiente de absorção em 976 nm dos vidros TLT dopados com diferentes percentuais em mol de Er ₂ O ₃ com excitação em 976 nm (⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2} (figura inserida)). (b) Área da emissão normalizada em função da concentração de Er ³⁺	31
Figura 11 -	Espectro de emissão “upconversion” de vidro telurito em função da concentração de Er ³⁺ com excitação em 976 nm.....	32
Figura 12 -	(a) Sinais transientes de lente térmica para o vidro telurito dopado com 0,05% molar de Er ₂ O ₃ com λ _{exc} = 976 nm e λ _p = 632,8 nm para diferentes potências do laser de excitação. (b) Amplitude do sinal de lente térmica (θ) em função da potência do laser de excitação P _e para diferentes concentrações de Er ₂ O ₃	33
Figura 13 -	Espectro de emissão NIR da amostra com 0,5% de Er ₂ O ₃ com excitação em 488 nm.....	36
Figura 14 -	Curvas de decaimento de emissão em 1,5 μm (a) e 0,98 μm (b) do vidro telurito dopado com diferentes concentrações de Er ³⁺ , excitados respectivamente em 1,5 μm e 0,488 μm com um laser pulsado OPO.....	37
Figura 15 -	Eficiência quântica de luminescência do vidro TLT como função da concentração de Er ₂ O ₃ determinada pelo método de Lente Térmica e pela teoria de JO.....	39

Figura 16 - (a) Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis e NIR dos vidros teluritos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. (b) Área da banda de absorção centrada em 980 nm.....	41
Figura 17 - (a) Emissões NIR e “upconversion” do vidro TLT com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de Yb_2O_3 sob excitação em 976 nm. (b) Diagrama com os níveis de energia dos íons codopantes mostrando as transições relevantes para o estudo.	42
Figura 18 - Espectros de emissão da banda centrada em 1,5 μm dos vidros TLT’s codopados com diferentes percentuais de Yb_2O_3 com excitação em 976 nm.....	43
Figura 19 - Espectros de emissão “upconversion” dos vidros TLT's codopados com diferentes percentuais de Yb_2O_3 com excitação em 976 nm.....	44
Figura 20 - Curvas de decaimento da emissão do Yb^{3+} em 1020 nm (a), e do Er^{3+} em 1,5 μm (b) após o pulso de excitação em 976 nm para o sistema codopado.....	45
Figura 21 - Amplitude do sinal transiente de lente térmica versus potência do laser de excitação em 976 nm em função da concentração de Yb^{3+} adicionado ao vidro TLT:0,5% em mol de Er.	46
Figura 22 - Diferença de fase induzida normalizada pela potência incidente (θ/P) em função do comprimento de onda de excitação (pontos pretos) e o produto entre coeficiente de absorção e espessura efetiva da amostra (αL_{eff}) (linha sólida vermelha).....	48
Figura 23 - Diagrama com os níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+}	49
Figura 24 - Espectros de emissão ((a) Vis e (b) NIR) dos vidros codopado com Er/Yb sob excitação em 488 nm.....	50
Figura 25 - (a) Curvas de decaimento da emissão em 545 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) com excitação pulsada em 488 nm. (b) Valores do tempo de vida do nível $^4\text{S}_{3/2}$ e eficiência na transferência de energia em função da concentração de Yb^{3+}	52
Figura 26 - Dependência da emissão “downconversion” em 980 nm em função da potência de excitação em 488 nm.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração molar dos reagentes usados na produção dos vidros.....	17
Tabela 2 - Resultados obtidos por espectrometria de Lente Térmica para diferentes concentrações de Er_2O_3	34
Tabela 3 - Intensidade dos parâmetros de JO e medidas do tempo de vida para o vidro TLT dopado com diferentes concentrações de Er^{3+} e de outros materiais hospedeiros reportados na literatura.	38
Tabela 4 - Resultados obtidos por lente térmica.....	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	MATERIAIS E MÉTODOS	17
2.1	Preparação dos Vidros.....	17
2.2	Espectroscopia de absorção óptica no UV-Vis-NIR.....	19
2.3	Espectroscopia de emissão no Vis-NIR	21
2.4	Medidas do Tempo de Vida.....	22
2.5	Análise de Judd-Ofelt	24
2.6	Espectrometria de Lente Térmica	25
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.1	Estudo das propriedades luminescentes no infravermelho próximo dos vidros teluritos dopados com Er³⁺	29
3.2	Estudo das propriedades luminescentes no infravermelho próximo dos vidros teluritos codopados com Er³⁺/Yb³⁺	40
3.3	Processo “downconversion” em vidros teluritos codopados com Er³⁺/Yb³⁺	48
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
4.1	Produção bibliográfica	55
4.1.1	<i>Artigos publicados em Periódico Internacional.....</i>	55
4.1.2	<i>Resumos em anais de congressos</i>	56
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

É bem sabido que materiais vítreos são caracterizados por um arranjo atômico completamente desordenado e assimétrico a longo alcance, diferindo-se assim de materiais cristalinos, que possuem átomos bem ordenados e espaçados simetricamente. Historicamente, na evolução da humanidade, estes materiais foram sendo utilizados em variadas aplicações, desde utensílios domésticos a objetos de decoração. Em tempos modernos, a humanidade passou a emprega-los como dispositivos ópticos com diferentes aplicações^{1,2}.

Tradicionalmente a formação vítrea se dá pelo super-resfriamento de um líquido fundido. Este processo é capaz de formar vidros de diferentes composições, simples, binárias, ternárias, ou multicomponentes, ou seja, com um, dois, três, ou mais reagentes químicos, respectivamente. No entanto, a formação vítrea a partir de um único composto exige uma alta taxa de resfriamento, o que torna o processo de preparação mais caro e difícil. Deste modo, é propícia a introdução de outros reagentes à composição base (formador da rede vítrea), a fim de modificar sua rede estrutural, promovendo maior desordem entre os átomos, e também estabilizar a rede, bem como, diminuir a taxa de resfriamento e temperatura de fusão do composto³.

Os vidros são classificados em diferentes famílias de acordo com sua composição básica de formação da rede, e no caso em que o oxigênio é o elemento básico, recebe o nome de vidros óxidos. A regra para a formação estrutural de vidros óxidos foi proposta por Zachariansen (1932), apresentando quatro regras básicas para um composto formador de vidro: i) nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions; ii) a quantidade de oxigênios ao redor de um átomo “A” deve ser pequena (3 ou 4); iii) o poliedro deve se unir pelos vértices e não por arestas ou faces; iv) ao menos três vértices de cada poliedro deve se unir com outros¹.

Dentre os óxidos formadores de rede vítrea, vale destacar o crescente interesse pelos vidros baseados em TeO_2 , que quando dopados com íons terras-raras são materiais promissores para aplicação como fibras ópticas, lasers de estado sólido, guias de onda, amplificadores ópticos, moduladores ópticos e dobradores de frequência⁴⁻⁸. Esta matriz apresenta algumas vantagens nas suas propriedades ópticas quando comparadas a outros vidros, a qual se pode destacar seu alto índice de refração linear (2,0-2,2), que favorece um aumento na correção do campo local no sitio de íons terras-raras e conduz a um aumento das taxas de transições radiativas⁹. Além disso, vidros a base de TeO_2 possuem baixa energia de

fônons (750 cm^{-1}) quando comparado a outros vidros óxidos, alta janela de transparência óptica (de $0,4$ a $6,0 \text{ }\mu\text{m}$), bem como boa estabilidade química, elevada solubilidade a adição de íon terra-rara e baixo ponto de fusão¹⁰.

Devido suas interessantes propriedades ópticas luminescentes, os elementos terras-raras têm sido extensivamente estudados, especialmente devido a incorporação em hospedeiros na forma iônica trivalente (3^+). Nesta condição, a camada 4f é blindada pelas mais externas 5s e 5p, que são totalmente preenchidas, resultando em baixa interação entre a matriz hospedeira e o íon ativo.

Nesta configuração ionizada a forte atração dos elétrons pelo núcleo provoca uma contração dos raios dos orbitais eletrônicos e principalmente das funções de onda 4f. Este efeito provoca uma contração no raio iônico dos lantanídeos e ela tem influência na interação com íons vizinhos sob a ação do campo cristalino da matriz hospedeira¹¹. Os estados resultantes dessas interações são representados pela notação espectroscópica dada por $^{2S+1}L_J$, em que L, S e J são os momentos angulares orbital, de spin e total, respectivamente.

A influência da matriz hospedeira ocorre a partir do campo cristalino em torno do íon terra-rara. Ele faz com que os estados degenerados do momento angular total J sejam resolvidos e desdobrados em $(2J+1)$ subníveis quando o número de elétrons da camada 4f é par e em $(J+1/2)$ quando é ímpar, denominados subníveis Stark. As bandas de absorção podem ter larguras que variam de 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} dependendo das desordens dos átomos nos vidros¹¹.

Dentre os elementos terras-raras usados como dopantes em hospedeiros óxidos, o íon Yb^{3+} é interessante por apresentar um sistema de níveis de energia com apenas dois níveis: o fundamental e o excitado na região do infravermelho próximo. Recentemente esse íon foi inserido em vidros aluminosilicatos e emissão laser em 1070 nm pode ser observada¹². Quando inserido em cristais óxidos esse íon proporcionou a observação do efeito de refrigeração óptico¹³.

O íon Er^{3+} tem sido amplamente estudado, principalmente por apresentar banda larga de emissão e alto tempo de vida em $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ ¹⁴⁻¹⁶. Tais características possibilitam seu uso como meio ativo em lasers de estado sólido e amplificador óptico na região de interesse para fins das telecomunicações, pois o coeficiente de atenuação nesta faixa do espectro é mínimo¹⁷⁻¹⁸. A intensidade de emissão atribuída à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, centrada em $1,5 \text{ }\mu\text{m}$, pode apresentar um aumento significativo quando o íon itérbio trivalente (Yb^{3+}) é inserido no material como um codopante, pois possui um nível metaestável com alta seção de choque de

absorção e com energia coincidente à do Er^{3+} , resultando em uma transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} ¹⁹.

A pesquisa em materiais vítreos a base de TeO_2 vem sendo realizada a aproximadamente 10 anos pelo Grupo de Vidros e Cerâmicas (GVC) da UNESP – Campus de Ilha Solteira. Nos primeiros trabalhos realizados pelo GVC, Yukimitu *et al.* investigaram a cinética de cristalização na matriz $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$ utilizando a calorimetria exploratória diferencial (DSC)²⁰. Nesse estudo determinou-se, para amostras em pó com tamanho de grão menor que 38 μm , dois picos de cristalização associados a distintas transformações de fase desta matriz vítrea. Tais fases foram reveladas por difração de raios-x (DRX) como sendo o TeO_2 cristalino e $\alpha\text{-TeO}_3$.

Em 2006, pesquisadores do GVC em colaboração com pesquisadores do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (GEOF-UEMS), e do Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos da Universidade Estadual de Maringá (Geff-Uem) investigaram via espectrometria de lente térmica, calorimetria de relaxação térmica, e métodos interferométricos, as propriedades termo-ópticas dos vidros teluritos $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$ (TeLi), $80\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O}\text{-}5\text{TiO}_2$ (TeLiTi-5), e $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{TiO}_2$ (TeLiTi-10). Neste trabalho foram determinadas a difusividade térmica, a condutividade térmica, bem como, o coeficiente de temperatura de índice de refração, a dependência do caminho óptico com a temperatura, o coeficiente de expansão térmica e a polarizabilidade eletrônica para cada um dos vidros. Os resultados mostraram que o coeficiente de expansão térmica e a diferença de caminho óptico com a temperatura foram significativamente alterados com a adição do óxido de titânio^{21,22}.

Em trabalho posterior, o GVC estudou a influência do tamanho de partículas e história térmica sob a temperatura de nucleação e cinética de cristalização dos vidros TeLi²³.²⁴ Foram utilizadas medidas de DSC, DRX, espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) e Espalhamento Raman para tais estudos, que mostraram a cristalização das fases $\gamma\text{-TeO}_2$, $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$.

S. M. Sidel *et al.* utilizaram diferentes quantidades de WO_3 adicionadas ao vidro TeLi e verificaram a influência do mesmo sob a cinética de cristalização via DSC e DRX²⁵. De outro modo, Capanema *et al.* estudaram a relação entre a mudança estrutural e a dispersão do índice de refração, utilizando medidas de FTIR e índice de refração por ângulo de Brewster²⁶. A adição de TiO_2 na matriz TeLi em diferentes concentrações revelou uma mudança estrutural por FTIR, que indica a mudança da coordenação do átomo de Te. Tal

resultado concorda com o aumento do número de coordenação do átomo de Te determinado pelos dados de dispersão usando a teoria de Wemple.

Mais recentemente, F. A. Santos em seu trabalho de doutoramento no GVC preparou amostras de vidros teluritos com niobato de lítio e submeteu as mesmas à polarização termoelétrica promovendo a anisotropia óptica. Tal tratamento permitiu o surgimento do efeito de geração de segundo harmônico, na qual foi quantificado pela técnica de franjas de Maker. O tratamento proporcionou também uma mudança estrutural na superfície, que foi verificada por difração de raios-x e espalhamento Raman, e os resultados revelaram o aparecimento da fase γ -TeO₂, que é precursora para a GSH²⁷.

O primeiro vidro telurito dopado com íon terra-rara preparado no GVC foi o TLT:Pr³⁺, que foi tema da dissertação de mestrado de Mantovani (2009)²⁸. Em seu trabalho, Mantovani sintetizou os vidros TLT's com diferentes concentrações de Pr³⁺ e os caracterizou via espectroscopia óptica de absorção e luminescência, bem como através da espectrometria de lente térmica para determinação da difusividade térmica do material. Seus resultados mostraram principalmente que o campo cristalino do vidro influencia pouco no íon, resultando em linhas de absorção e emissão do íon bastante estreitas. A emissão do Pr³⁺ em torno de 1,3 μm foi também observada, porém sua eficiência quântica de luminescência não demonstrou ser alta ($\sim 20\%$).

Assim, com a experiência prévia do GVC em estudos com o vidro à base de Te, Li e Ti, e devido ao grande interesse por materiais dopados com íons terras-raras para diferentes aplicações em fotônica, a presente proposta foi elaborada prevendo o estudo das propriedades espectroscópicas do íon Er³⁺ e do sistema co-dopado Er³⁺-Yb³⁺ inseridos na matriz TLT.

Inicialmente, a matriz vítrea TeO₂ + Li₂O + TiO₂ (TLT) foi dopada com o íon terra-rara Er³⁺ e suas propriedades espectroscópicas foram estudadas visando sua aplicação como dispositivo óptico na região do infravermelho próximo. Vidros TLT com diferentes concentrações de Er₂O₃ foram sintetizados e as propriedades da emissão em 1,5 μm foram avaliadas. A eficiência quântica de luminescência (η), por fazer relação entre as energias absorvida e emitida, ganhou motivo de destaque neste estudo, principalmente pela dificuldade experimental de sua determinação em sistemas com muitos mecanismos de perda de emissão, como o caso do Er³⁺. Esta importante propriedade óptica foi determinada através da técnica de Lente Térmica (LT) e, adicionalmente, com a obtenção do tempo de vida radiativo teórico através da teoria de Judd-Ofelt, juntamente com o tempo de vida experimental medido para cada uma das amostras, o valor de η também foi calculado para comparação com os valores

encontrados por LT. Posteriormente, vidros teluritos no sistema codopado $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram sintetizados e suas propriedades espectroscópicas foram também estudadas. A ideia de se estudar esse sistema codopado foi devido ao itérbio possuir uma banda larga de absorção centrada em 976 nm, que é coincidente com um dos níveis de energia do érbio e que pode resultar em uma transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} . Com isso espera-se um aumento no número de fótons emitidos em 1,5 μm . Ainda no sistema codopado, fez-se um estudo da transferência de energia do Er^{3+} para o Yb^{3+} , excitando o Er^{3+} no visível. Nesse mecanismo, conhecido como “downconversion”, tem-se como resultado um aumento da emissão em 980 nm do Yb^{3+} devido à transferência de energia do Er^{3+} para o Yb^{3+} . Isso é interessante para aplicação em células solares, pois, o aumento desta emissão ocorre em uma região coincidente com a máxima sensibilidade do silício, que é o principal material absorvedor dos raios solares nas células fotovoltaicas^{29,30}.

No capítulo 2, serão apresentados os detalhes usados no preparo das amostras dos vidros teluritos com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, bem como dos métodos espectroscópicos de absorção, emissão e tempo de vida, além da espectrometria de Lente Térmica utilizados para a avaliação óptica dos vidros. Logo após, no capítulo 3, os resultados obtidos nos sistemas dopados e codopados são apresentados e discutidos visando tanto à emissão em 1,5 μm do Er^{3+} quanto à em 980 nm do Yb^{3+} . Finalmente no capítulo 4, são apresentadas as considerações finais do trabalho e as produções bibliográficas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação dos Vidros

As amostras foram preparadas pelo método convencional de fusão resfriamento em atmosfera ambiente, no qual, foram adicionados os íons terras-raras érbio e itérbio na matriz vítrea TLT (Telúrio-Lítio-Titânio) já explorada em trabalhos anteriores no Grupo de Vidros e Cerâmica (GVC) do Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” de Ilha Solteira (DFQ/UNESP). A síntese do vidro foi obtida usando o seguinte sistema em percentual molar: $(100 - x - y) \times (0,8TeO_2 + 0,1Li_2O + 0,1TiO_2) + xEr_2O_3 + yYb_2O_3$, com x e y sendo as concentrações de dopante e codopante inseridos na matriz TLT. Foram utilizados os seguintes reagentes óxidos: TeO_2 (99,995%), Li_2O , obtido após calcinação a 400°C do Li_2CO_3 (99,997%), TiO_2 (99,999%), érbio (>99,99%) e itérbio (>99,9%), todos da “Sigma-Aldrich”. A Tabela 1 mostra as quantidades molares de reagentes utilizadas em cada amostra das 16 produzidas.

As quantidades dos reagentes usados na produção do vidro foram calculadas de modo a obter um produto final com massa total de 5 g, medidas em uma balança analítica de precisão 10^{-4} g. Os pós medidos foram misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata por 30 minutos e posteriormente levados ao forno em um cadinho de platina, cujo processo de aquecimento é ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração molar dos reagentes usados na produção dos vidros.

Amostra	TeO ₂	Li ₂ O	TiO ₂	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
TLT	80	10	10	-	-
TLT: 0,05Er	79,96	9,995	9,995	0,05	-
TLT: 0,1Er	79,92	9,99	9,99	0,1	-
TLT: 0,2Er	79,84	9,98	9,98	0,2	-
TLT: 0,3Er	79,76	9,97	9,97	0,3	-
TLT: 0,4Er	79,68	9,96	9,96	0,4	-
TLT: 0,5Er	79,6	9,95	9,95	0,5	-
TLT: 1,0Er	79,2	9,9	9,9	1,0	-

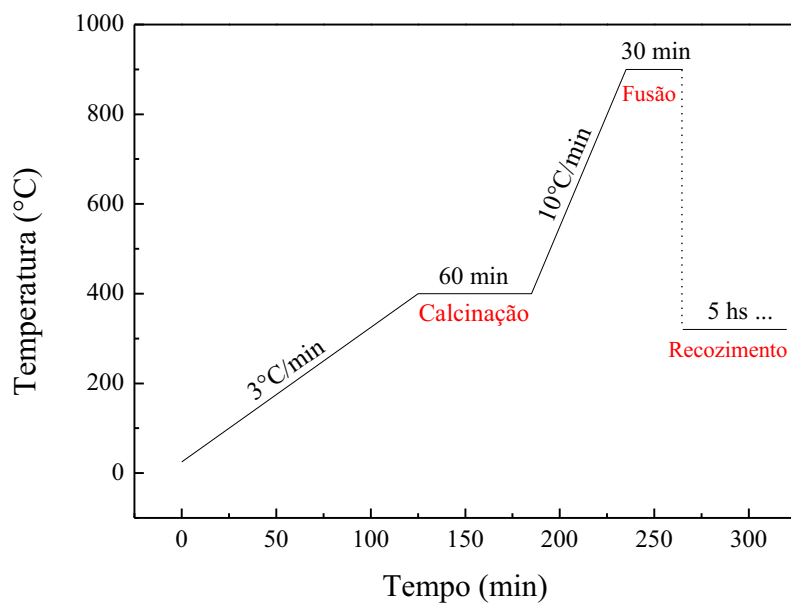
(continua)

Tabela 1 - Concentração molar dos reagentes usados na produção dos vidros.
(conclusão)

Amostra	TeO ₂	Li ₂ O	TiO ₂	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
(Mol%)					
TLT: 2,0Er	78,4	9,8	9,8	2,0	-
TLT: 4,0Er	76,8	9,6	9,6	4,0	-
TLT: 0,5Er + 0,25Yb	79,4	9,925	9,925	0,5	0,25
TLT: 0,5Er + 0,5Yb	79,2	9,9	9,9	0,5	0,5
TLT: 0,5Er + 1,0Yb	78,8	9,85	9,85	0,5	1,0
TLT: 0,5Er + 2,0Yb	78,0	9,75	9,75	0,5	2,0
TLT: 0,5Er + 4,0Yb	76,4	9,55	9,55	0,5	4,0

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 1 - Processo de aquecimento usado na produção dos vidros.

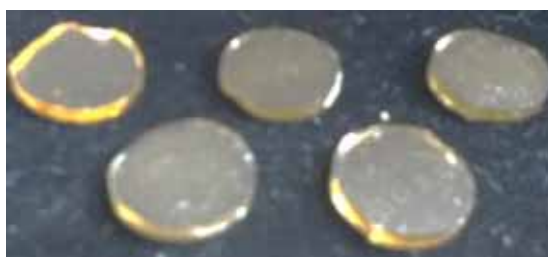


Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Este procedimento iniciou à temperatura ambiente e, com uma taxa de 3°C/min, os pós foram aquecidos até 400°C, onde por 1 hora foi realizada a calcinação do carbonato de lítio, eliminando o dióxido de carbono (CO₂). Logo após, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, os reagentes foram fundidos por 30 minutos em temperaturas que, de acordo com sua composição, variavam entre 850 e 950 °C. O fundido foi vertido em um molde de aço inoxidável pré-aquecido em temperatura próxima da transição vítrea (T_g) e o conjunto foi submetido ao processo de recozimento, na mesma temperatura, por 5 horas. Este tratamento é

essencial para eliminar tensões mecânicas provocadas pelo choque térmico. Finalmente, após serem lentamente resfriados até a temperatura ambiente, os vidros produzidos foram cortados na forma de pastilhas e polidos, resultando em amostras com aproximadamente 1,4 mm de espessura. A Figura 2 mostra a fotografia de algumas das amostras produzidas.

Figura 2 - Fotografia de algumas amostras produzidas.

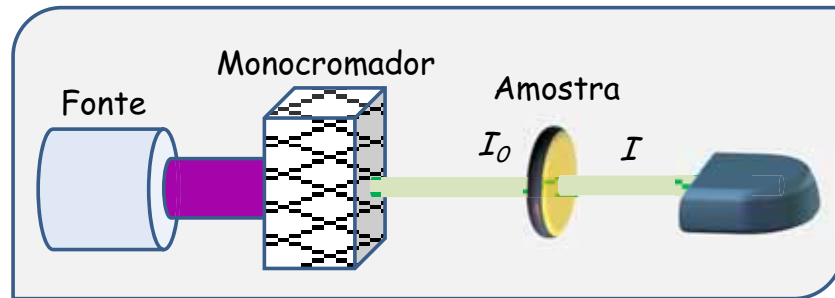


Fonte: Dados da pesquisa do autor.

2.2 Espectroscopia de absorção óptica no UV-Vis-NIR

A espectroscopia de absorção no ultra-violeta (UV), visível (UV-Vis) e infravermelho próximo (NIR), por ser uma técnica baseada em fontes de radiação com energia que resultam em transições eletrônicas no material no qual ocorre a interação, foi utilizada neste trabalho para determinar a energia média dos níveis metaestáveis dos íons inseridos nos vidros e os coeficientes de absorção óptica desses estados³¹. O intervalo de radiação analisado compreendeu em comprimentos de onda entre 400 e 1700 nm. Para tal, foram usados um espectrofotômetro Varian CARY 50, do grupo de polímeros do DFQ/UNESP, nas regiões do UV e Vis, e na região do infravermelho próximo, uma montagem experimental com fonte NIR e espectrômetro da *Ocean Optics* modelo *NIRQuest*, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP). A representação esquemática desta técnica é mostrada na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática do funcionamento de um espectrofotômetro de absorção.



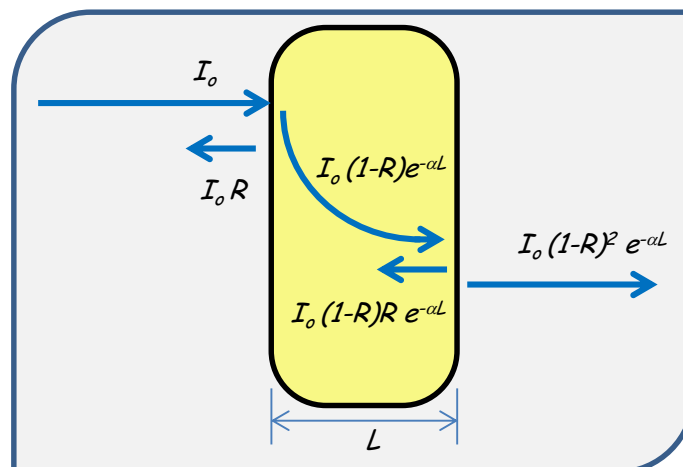
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Os espectrofotômetros de absorção são compostos basicamente por uma fonte de emissão policromática, um monocromador, que seleciona o comprimento de onda que irá incidir na amostra e um detector. As intensidades incidente (I_0) e transmitida (I) são medidas sem e com amostra, respectivamente. O logaritmo da razão entre estas intensidades é conhecido como absorvância A , que é o resultado obtido experimentalmente em função do comprimento de onda, λ , e é dada por³²:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (1)$$

A Figura 4 mostra o comportamento da intensidade da radiação ao interagir com a amostra.

Figura 4 - Intensidade da radiação na amostra.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Quando uma intensidade I_0 incide na primeira face do vidro, uma parcela desta é refletida com intensidade proporcional a refletividade R , que é relacionado com o índice de refração n , por³³:

$$R = \left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2 \quad (2)$$

A outra parcela da radiação incidente penetra no vidro e, ao longo do caminho óptico L , tem sua intensidade diminuída exponencialmente que depende do coeficiente de absorção, α . Posteriormente, a segunda face reflete uma porção da radiação e finalmente, a parcela transmitida pela amostra, direcionada até o detector, é dada por:

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha L} \quad (3)$$

Aplicando a função logaritmo em ambos os lados da Eq. (3), usando a definição de absorvância, apresentada na Eq. (1) e isolando α , temos, portanto, que o coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha = \frac{A + \log(1-R)^2}{0,4343L} \quad (4)$$

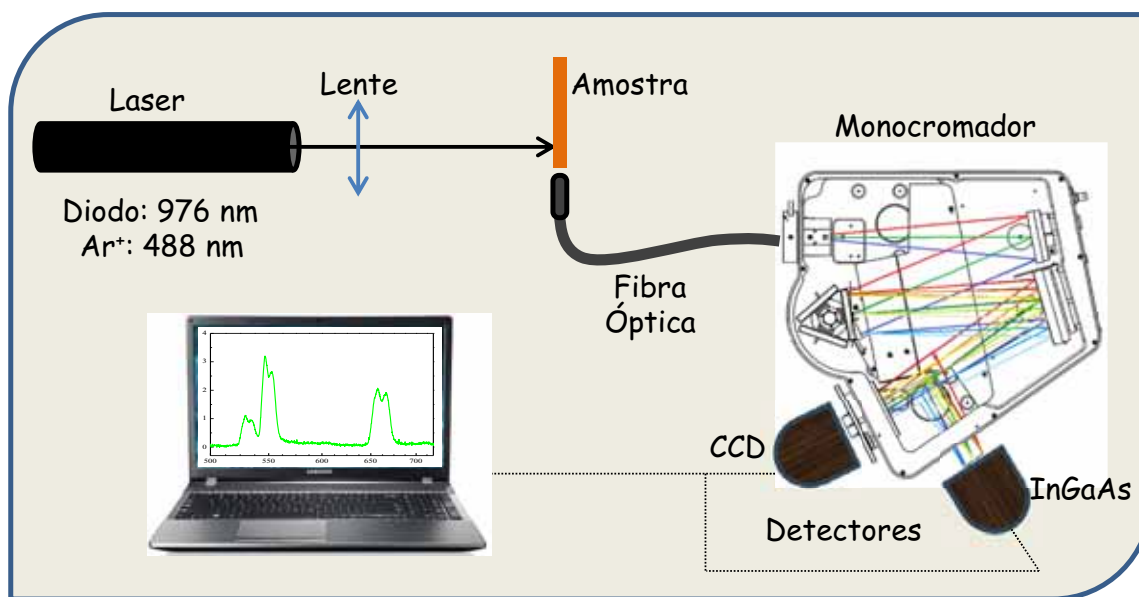
Esta expressão é a expressão utilizada neste trabalho para converter os resultados de absorvância, fornecidos pelo software dos equipamentos, em coeficiente de absorção em toda região espectral analisada (UV-Vis-NIR).

2.3 Espectroscopia de emissão no Vis-NIR

Os espectros de emissão Vis e NIR foram obtidos à temperatura ambiente (≈ 295 K) usando uma montagem experimental, instalada no Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (GEOF/UEMS). A configuração utilizada é ilustrada na Figura 5. Nela, um laser de diodo ou de Argônio excita a amostra, promovendo elétrons do estado fundamental para o nível ressonante da fonte de radiação incidente. O sinal luminescente é coletado perpendicularmente à direção de incidência do laser de excitação e direcionado por uma fibra óptica até um monocromador Horiba Jobin-Yvon modelo iHR320, com grade holográfica de 600 ranhuras/mm que seleciona os comprimentos de onda a serem analisados. Finalmente, a intensidade da emissão é medida por um detector semiconductor composto por Índio – Gálio - Arsênio (InGaAs) resfriado até -30°C ou por uma CCD (“charge-coupled device”) Sygnature de 1024 pixels, de acordo com a região espectral. A fim de medir a emissão em $1,5 \mu\text{m}$ do íon Er^{3+} , o laser de diodo foi utilizado para excitar os íons Er^{3+} e Yb^{3+} até os níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{5/2}$, respectivamente. Para o sistema codopado, após a excitação, a energia absorvida pelo Yb^{3+} é transferida para o Er^{3+} , seguida pelo decaimento não radiativo até o nível ${}^4I_{13/2}$ e por um decaimento radiativo, deste nível até o fundamental (${}^4I_{15/2}$), medido com o detector InGaAs. Do mesmo modo,

aproveitando a configuração experimental adotada, a emissão “upconversion”, devido à absorção do estado excitado do nível $^4I_{11/2}$ promovendo os elétrons até o nível $^4F_{7/2}$ do íon Er^{3+} , foi coletada direcionando o sinal disperso pelo monocromador até a CCD, onde foi medida a emissão na região visível sob mesma excitação (976nm).

Figura 5 - Representação do aparato usado nas medidas de emissão.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

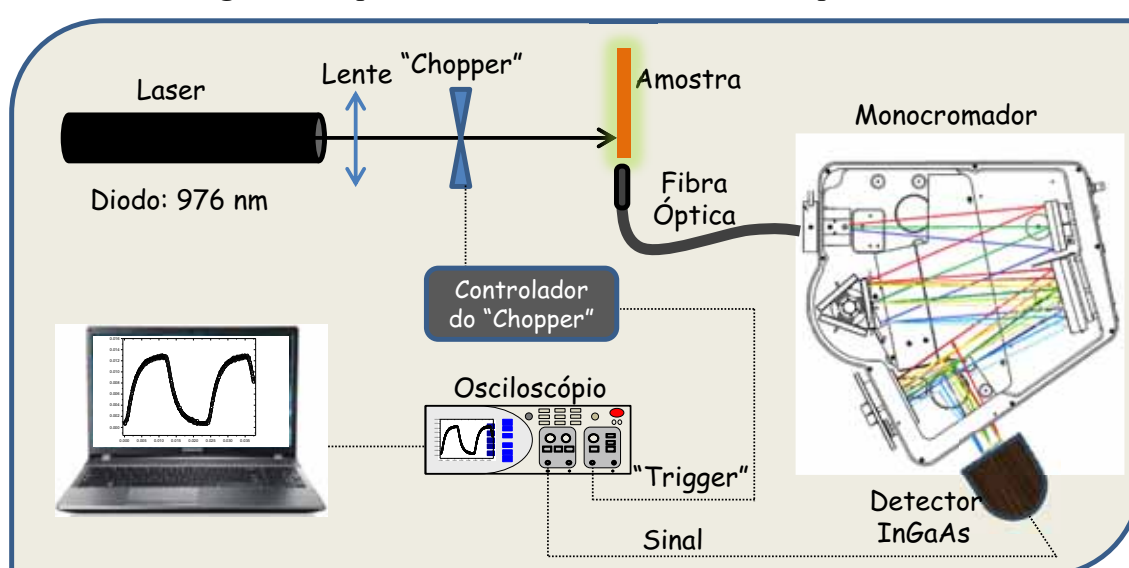
O processo de emissão “downconversion” nos vidros codopados também foi estudado usando uma configuração experimental semelhante à adotada anteriormente. Neste caso, um laser de Ar^+ foi empregado como fonte de excitação, e novamente o sinal luminescente foi coletado perpendicularmente a direção da excitação, filtrado pelo monocromador e direcionado até os dois detectores, CCD e InGaAs, para leitura das intensidades de emissão nas regiões Vis e NIR, respectivamente.

2.4 Medidas do Tempo de Vida

A medida do tempo de vida do nível excitado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} foi feita usando um aparato semelhante ao utilizado nas medidas de emissão. Como pode ser observado na Figura 6, a configuração é composta por uma excitação em 976 nm por um laser de diodo, que promove os elétrons do estado fundamental até o nível $^4I_{11/2}$. A radiação é focada por uma lente convergente até um “chopper” mecânico, no qual modula, a uma frequência constante, a intensidade de radiação incidente na amostra. Posteriormente, o sinal luminescente é

direcionado pela fibra óptica até o monocromador iHR320 Jobin-Yvon que seleciona um único comprimento de onda correspondente a emissão a partir do nível excitado desejado (1,5 μm). Por consequência da modulação da fonte incidente, a intensidade da emissão coletada pelo detector InGaAs e observada pelo osciloscópio digital Tektronix (TDS 2014B – 100MHz) decai exponencialmente logo após o corte do “chopper”. O tempo de vida médio do nível $^4I_{13/2}$ é, portanto, determinado pelo ajuste teórico de uma função exponencial simples a partir do gráfico da intensidade de emissão em 1,5 μm em função do tempo.

Figura 6 - Aparato utilizado nas medidas do tempo de vida.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Adicionalmente, o tempo de vida do nível $^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} também foi determinado. Neste caso, foram obtidas as curvas de decaimento de emissão sob excitação em 488 nm de um sistema oscilador óptico paramétrico (OPO) bombeado em 355 nm por um laser de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$. O sinal da emissão em 545 nm foi filtrado por um monocromador simples, coletado por uma fotomultiplicadora e registrado por um osciloscópio. O procedimento para tratamento dos dados experimentais e obtenção do tempo de vida médio deste nível ($^4S_{3/2}$) foi o mesmo adotado nas medidas do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$.

2.5 Análise de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt (JO) foi desenvolvida em 1962 pelos pesquisadores B. R. Judd e G.S. Ofelt em distintos trabalhos no qual descreve um modelo para explicar as transições eletrônicas puras dentro da camada 4f dos materiais terras raras triplamente ionizados, com base nos dados experimentais de absorção e emissão^{34,35}.

Atualmente este modelo é muito empregado para determinar a frequência do oscilador (f) e a probabilidade de emissão espontânea (A) entre transições dos níveis de íons terras raras inseridos em materiais hospedeiros⁹. Em nosso estudo, utilizamos este método a fim de determinar o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) do nível ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} , que é relacionado com A e será mostrado a seguir.

A força do oscilador para as transições do estado fundamental ($|[S, L]J\rangle$) até estados excitados ($|[S', L']J'\rangle$) é obtida a partir das medidas experimentais do coeficiente de absorção α , em função do comprimento de onda λ , pela relação³⁶:

$$f_{exp} [| [S, L] J \rangle, | [S', L'] J' \rangle] = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \lambda^2 N} \int \alpha (\lambda) d\lambda \quad (5)$$

com m_e sendo a massa do elétron, c a velocidade da luz, e a carga do elétron, N a concentração em íons por cm^3 de dopante inserido na matriz vítrea e a integral a área da banda de absorção.

Além dessa definição, a força do oscilador para as transições também pode ser calculada a partir das grandezas conhecidas como parâmetros de JO, Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , considerando a transição eletrônica através da seguinte expressão³⁶:

$$f_{calc} [| [S, L] J \rangle, | [S', L'] J' \rangle] = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h(J+1)\lambda} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |\langle [S, L] J | U^i | [S', L'] J' \rangle|^2 \quad (6)$$

na qual, n é o índice de refração, J é o momento angular total, S é o momento angular total de spin, L é o momento angular orbital total, h é a constante de Planck e os termos $|\langle [S, L] J | U^i | [S', L'] J' \rangle|^2$ são conhecidos como elementos de matriz reduzidos, que foram calculados e tabelados por Carnal *et al* para cada transição entre níveis dos íons terras raras de maior interesse, e não dependem da matriz hospedeira³⁷.

Do mesmo modo, a probabilidade de emissão espontânea entre os níveis ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ é escrita como:

$$A \left({}^4I_{15/2}, {}^4I_{13/2} \right) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{de} + n^3 S_{dm} \right], \quad (7)$$

sendo S_{de} e S_{dm} , respectivamente, as tensões dos osciladores devido as contribuições dos dipolos elétricos e magnéticos, definidas por: $S_{de} = \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \left| \left\langle {}^4I_{13/2} \left| U^i \right| {}^4I_{15/2} \right\rangle \right|^2$ e $S_{dm} = \frac{e^2}{4m_e^2 c^2} \left| \left\langle {}^4I_{13/2} \left| L + 2S \right| {}^4I_{15/2} \right\rangle \right|^2$. Para calcular A é necessário determinar os parâmetros de JO Ω_i , que podem ser obtidos usando o método de mínimos quadrados a partir da igualdade entre a força do oscilador experimental, mostrado na Eq. (5) e a força do oscilador calculado (Eq. (6)).

Assim, a partir da probabilidade de transição radiativa, $A \left({}^4I_{15/2}, {}^4I_{13/2} \right)$, o tempo de vida radiativo do nível ${}^4I_{15/2}$ pode ser obtido pela relação³⁶:

$$\tau_{rad}({}^4I_{13/2}) = \frac{1}{A({}^4I_{15/2}, {}^4I_{13/2})} \quad (8)$$

Este tempo de vida leva em consideração apenas processos radiativos, diferentemente daquele obtido experimentalmente (τ_{exp}), que considera todos os processos possíveis. A relação entre estes dois tempos de vida é descrito como sendo a eficiência quântica de fluorescência (η), dada por³⁸:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (9)$$

A determinação deste parâmetro óptico para a emissão em 1,5 μm , obtido pelo método descrito, foi um dos focos deste trabalho, no qual foi nomeado como η_{JO} , em que o subscrito indica o uso da teoria de Judd-Ofelt.

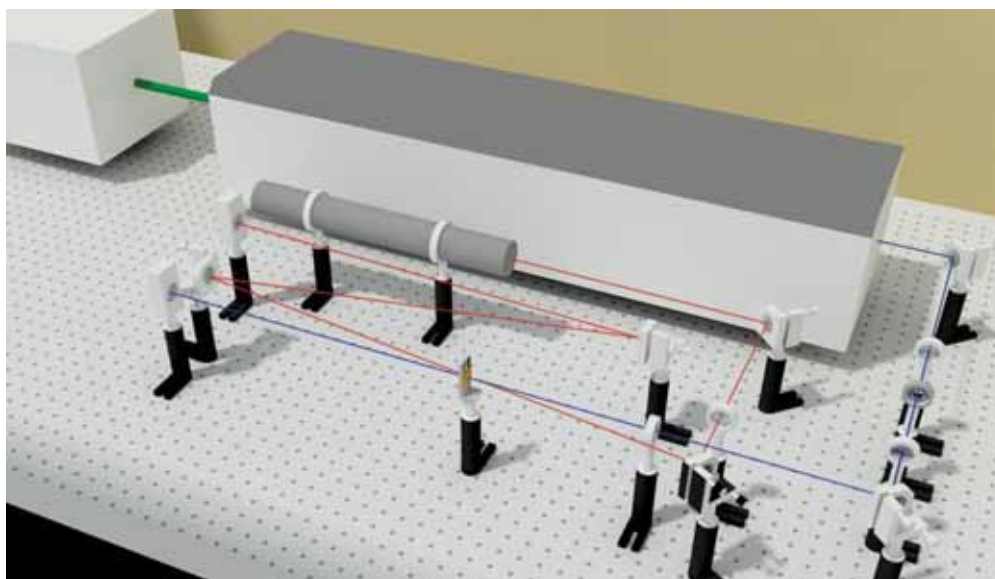
2.6 Espectrometria de Lente Térmica

A espectrometria de lente térmica (LT) é uma técnica óptica altamente sensível, capaz de detectar pequenas absorções em amostras líquidas (10^{-8} cm^{-1}) e de fornecer informações sobre as propriedades termo-ópticas de sólidos, líquidos e gases³⁹. As vantagens deste método de análise estão na sua rapidez, agilidade e confiabilidade, além do fato de não ser destrutivo⁴⁰. Dentre as propriedades termo-ópticas estudadas pelo método, merecem destaque a difusividade térmica (D), que está diretamente relacionada com a estrutura e composição da amostra analisada, e a fração da energia absorvida convertida em calor (ϕ), que é a porção da energia utilizada nos processos não radiativos. Neste trabalho, a metodologia foi usada a fim de determinar a outra porção de energia, aquela usada nos

processos radiativos, denominada como eficiência quântica de fluorescência (η). Este parâmetro foi determinado em função da concentração de terra-rara no vidro TLT.

A Figura 7 mostra um diagrama ilustrativo do arranjo experimental da técnica de LT utilizada. Nesta configuração, foram usados como fonte de excitação um laser de Ti:Safira *Spectra Physics* modelo 3900S operando entre 840 e 1020 nm bombeado por um laser verdi G ou um laser de Ar^+ *innova* sintonizado em 488 nm usados para gerar o efeito de LT. Um laser de HeNe, com comprimento de onda de 632,8 nm foi usado para provar o efeito térmico gerado na amostra e após, as diversas reflexões, o sinal no centro do feixe foi observado no campo distante pelo detector.

Figura 7 - Configuração experimental da técnica de LT com feixe duplo no modo descasado.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

O essencial desta técnica consiste na observação do calor gerado na amostra quando esta é submetida a um aquecimento provocado por um laser de perfil de intensidade gaussiano³⁹. A energia absorvida provoca no material uma variação de temperatura, que será maior no centro que na borda do feixe, seguindo o perfil de distribuição de intensidade do laser. Isto resulta em um gradiente de índice de refração na amostra, que pode ser mensurado avaliando a resposta temporal da intensidade do laser transmitida pela amostra e no campo distante. A parte central do feixe de laser sofre mudança devido à variação de fase provocada pela LT podendo ser convergente ou divergente, dependendo do material.

O modelo proposto por Shen *et al* para quantificar esta mudança de fase do feixe de laser, para uma configuração experimental de feixe duplo, é dada por⁴¹:

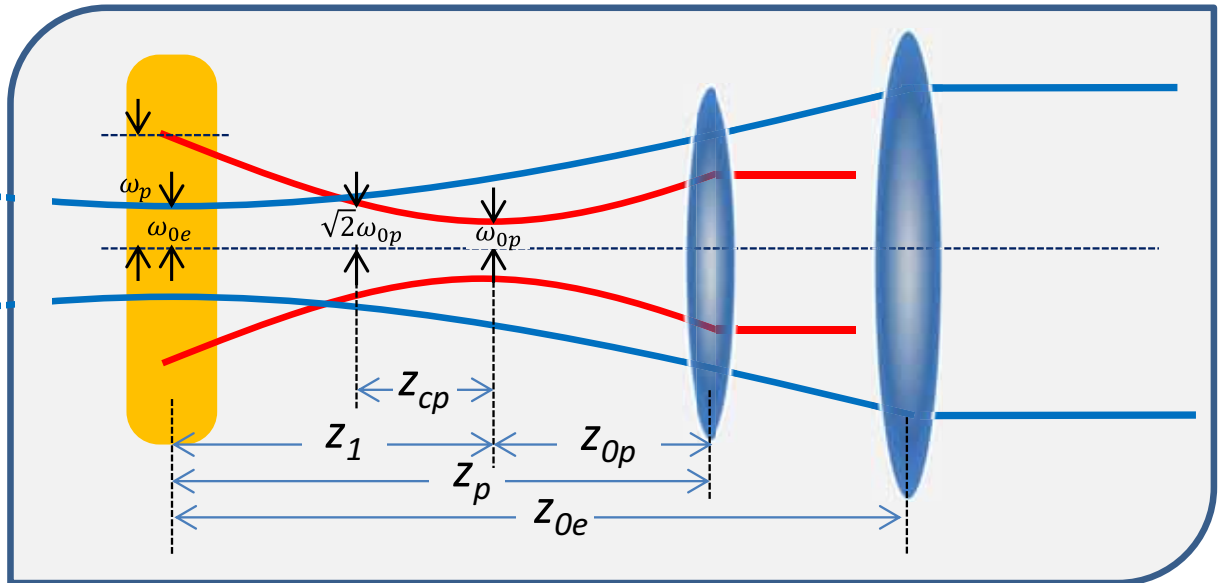
$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2) \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (10)$$

na qual $I(t)$ é o sinal transiente, $I(0)$ é o sinal quando t ou θ for zero, θ é a amplitude do efeito e está relacionada com a diferença de fase induzida na frente de onda plana do laser, λ é o comprimento de onda do laser e os parâmetros geométricos V e m são definidos por³⁹:

$$V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} + \frac{Z_{cp}}{Z_2} \left(1 + \left(\frac{Z_1}{Z_{cp}} \right)^2 \right); \quad m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (11)$$

em que, como pode ser observado na Figura 8, Z_1 é a distância do plano focal à posição da amostra, $Z_{cp} = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda}$, ω_{0p} é o raio do feixe de prova no plano focal, Z_2 é a distancia percorrida pelo feixe de prova até o detector após transpassar a amostra e ω_p e ω_{0e} são os raios dos feixes de prova e excitação na amostra, respectivamente.

Figura 8 - Posição geométrica dos feixes de excitação e prova próximos à amostra.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Quanto maior for a absorção da radiação, maior será o valor de θ . Isto fica claro analisando sua dependência^{39,40}:

$$\theta = - \frac{P_{abs}}{K \lambda_p} \varphi \frac{dS}{dT} \quad (12)$$

na qual $P_{abs} = P \alpha L$ é a potência absorvida pela amostra, P é a potência incidente, α é o coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação, L é a espessura da amostra, K

é a condutividade térmica, λ_p é comprimento de onda do laser de prova, dS/dT é a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura e φ é a fração de energia absorvida e convertida em calor pela amostra.

Os valores de θ foram obtidos pelo ajuste teórico da curva experimental de intensidade do sinal em função do tempo. Por consequência, foram determinados os valores de φ e a eficiência quântica de luminescência, que é a outra porção da energia, aquela usada nos processos radiativos. Para distinguir daquela obtida pelo método descrito no tópico anterior (pelos tempos de vida experimental e radiativo), a eficiência quântica de emissão será nomeada como η_{LT} , em que o subscrito indica a técnica de LT usada na determinação deste parâmetro.

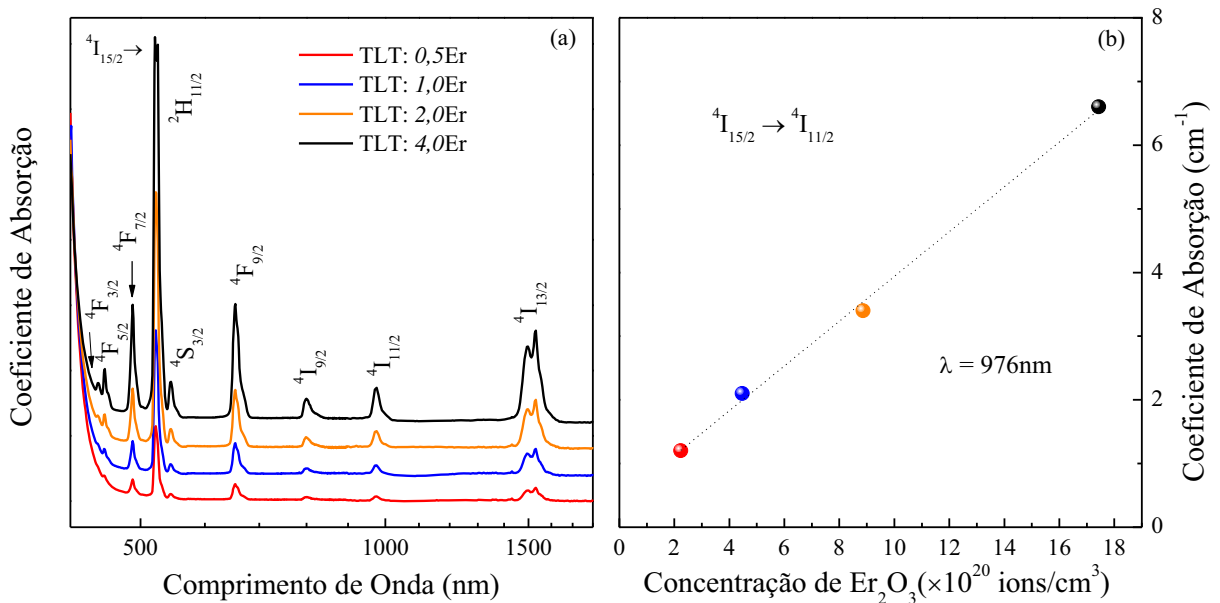
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de tornar a apresentação deste capítulo mais didática, decidiu-se separar o conteúdo estudado em três partes: i) na primeira é dado destaque ao estudo das propriedades luminescentes em 1,5 μm do íon Er^{3+} no vidro TLT em diferentes concentrações de dopante; ii) depois são apresentados os estudos de transferência de energia do sistema codopado $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com excitação do Yb^{3+} em 976 nm e consequente transferência para o Er^{3+} ; e iii) finalmente será discutido o mecanismo de emissão “downconversion” em 980 nm do Yb^{3+} após o íon Er^{3+} ser excitado no visível.

3.1 Estudo das propriedades luminescentes no infravermelho próximo dos vidros teluritos dopados com Er^{3+}

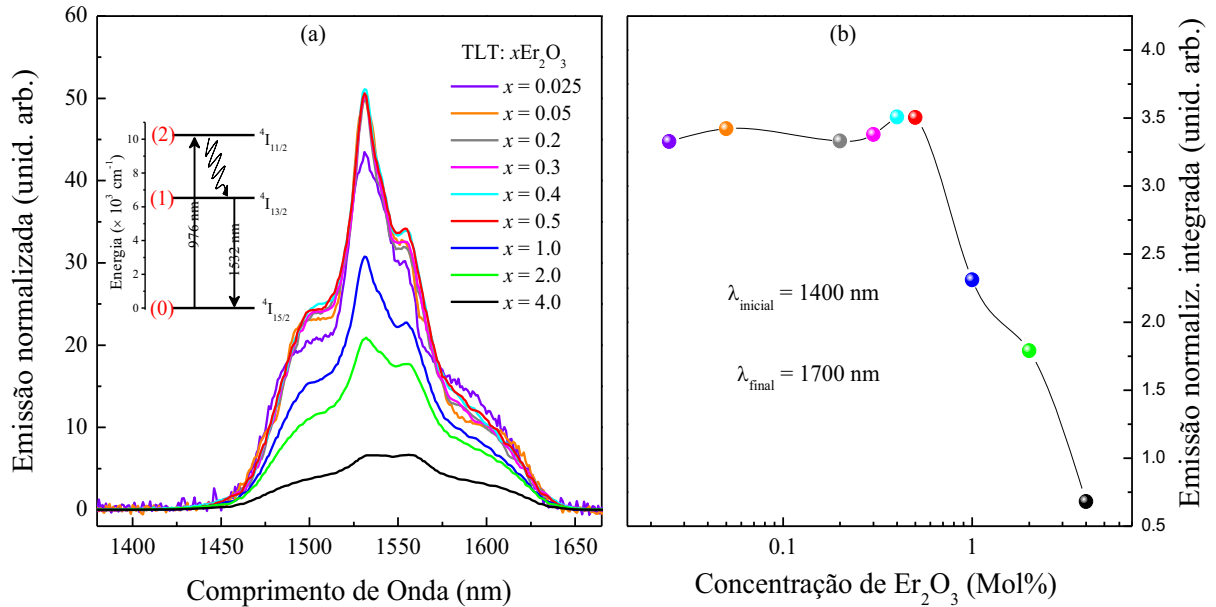
A Figura 9 (a) mostra os espectros de absorção nas regiões do Vis-NIR para os vidros TLT dopados com quatro diferentes percentuais molares de Er_2O_3 . Todos os picos de absorção estão indicados na figura e correspondem às transições partindo do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para estados excitados do íon Er^{3+} . É interessante notar uma superposição entre as transições f-f do Er^{3+} ($^4F_{3/2}$ e $^4F_{5/2}$) e a banda de condução da matriz vítrea no UV. A área integrada das bandas de absorção devido as transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ foi calculada para diferentes concentrações de Er^{3+} e uma dependência linear pode ser vista na Figura 9 (b), no qual mostra uma incorporação iônica satisfatória.

Figura 9 - (a) Espectros dos coeficientes de absorção do vidro TLT dopado com 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0% molar de Er_2O_3 . (b) Dependência linear do coeficiente de absorção em 976 nm (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$).



A espectroscopia de luminescência no infravermelho próximo foi feita excitando as amostras em 976nm (transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Na Figura 10 são mostrados os espectros de emissão dos vidros TLT dopados com diversas concentrações em percentual molar de Er_2O_3 . A banda larga de luminescência observada é devido à transição do nível ${}^4I_{13/2}$ para o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$, como mostrada na figura inserida, no qual corresponde à mais importante emissão do íon Er^{3+} . A partir deste espectro de luminescência foi calculado o comprimento de onda médio de emissão, $\langle \lambda_{em} \rangle$, sendo igual a (1541 ± 5) nm, no qual é independente da concentração de Er^{3+} .

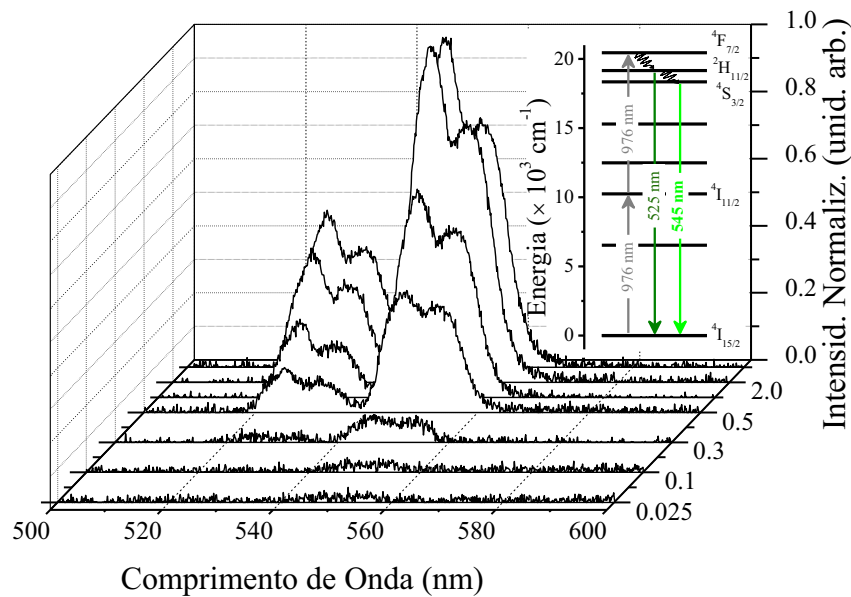
Figura 10 - (a) Espectros de emissão normalizada pelo coeficiente de absorção em 976 nm dos vidros TLT dopados com diferentes percentuais em mol de Er_2O_3 com excitação em 976 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (figura inserida)). (b) Área da emissão normalizada em função da concentração de Er^{3+} .



A Figura 10 (b) apresenta a área de emissão normalizada pelo coeficiente de absorção em 976 nm, como uma função da concentração de Er^{3+} . Nota-se que a quantidade de Er_2O_3 adicionado ao vidro telurito influencia na intensidade de emissão NIR: inicialmente esta intensidade normalizada é aproximadamente constante em função da concentração, e posteriormente, diminui até um valor cinco vezes menor que aquele percebido para baixas concentrações de Er_2O_3 . Uma hipótese para a diminuição observada é atribuída a mecanismos de transferências de energia entre Er^{3+} - Er^{3+} , o que pode ser facilmente observado através do elevado coeficiente de absorção em 976 nm e longo tempo de vida do nível excitado (é sabido ser da ordem de ms). Outra possibilidade é a interação entre Er^{3+} -OH, resultando em aumento de processos não radiativos, uma vez que o vidro estudado não está isento de hidroxila.

Como uma consequência da interação entre íons ocorre o efeito “upconversion”, resultando em uma emissão visível do íon Er^{3+} . Isto pode ser visto na Figura 11 para diferentes concentrações de Er^{3+} . O espectro observado foi obtido excitando as amostras também em 976 nm. O efeito “upconversion” pouco é notado nas amostras com baixa concentração de érbio, porém, aumenta consideravelmente até um valor máximo nas duas maiores concentrações de dopante utilizadas. Este resultado é consistente com aquele mostrado na Figura 10.

Figura 11 - Espectro de emissão “upconversion” de vidro telurito em função da concentração de Er^{3+} com excitação em 976 nm.



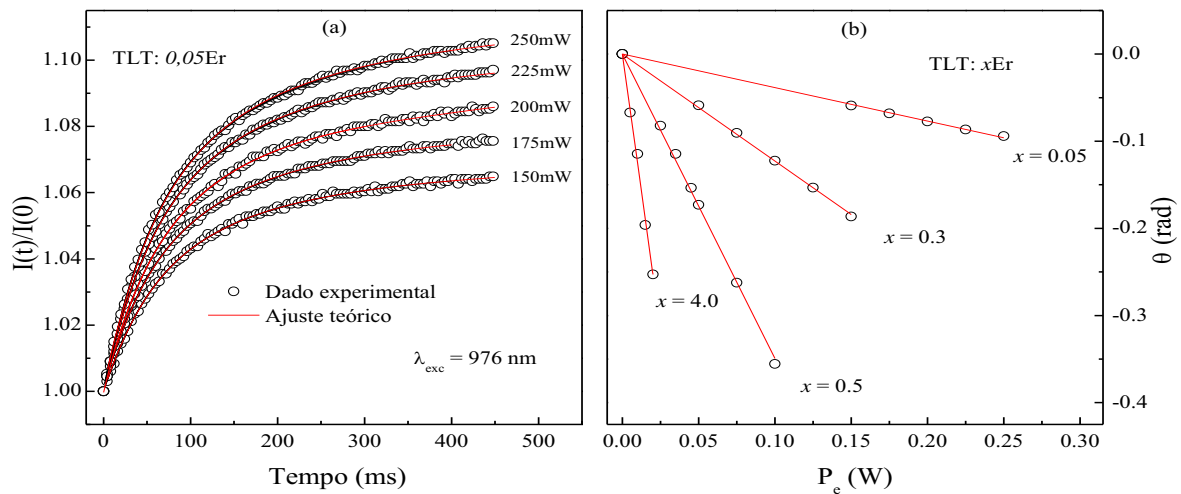
No intuito de determinar a eficiência quântica para a emissão em 1,5 μm em diferentes concentrações de Er^{3+} dopado na matriz TLT, o método de LT foi empregado para quantificar a fração da energia absorvida que é convertida em calor nas amostras, após serem submetidas a uma excitação $\lambda_{exc} = 976 \text{ nm}$. Neste processo, o sinal transiente característico da LT é obtido para diferentes potências de excitação, como mostra a Figura 12 (a) para o vidro TLT dopado com 0,05% molar de Er_2O_3 . O comportamento das curvas foi similar para todas as amostras estudadas. Usando o modelo teórico descrito por Shen, as curvas experimentais foram ajustadas e forneceram as amplitudes do sinal característico da LT, θ , no qual é proporcional a potência do laser de excitação (P_e), descrito pela expressão^{21,39-42}:

$$\theta = -CP_e\alpha L_{eff}\varphi \quad (13)$$

no qual $\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ é o coeficiente de absorção óptica, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})\alpha^{-1} \text{ (cm)}$ é a espessura efetiva da amostra, $L \text{ (cm)}$ é a espessura da amostra, φ é a fração da energia absorvida convertida em calor e $C = (K\lambda_p)^{-1} ds/dT$, com $K \text{ (W/Kcm)}$ sendo a condutividade térmica, $ds/dT \text{ (K}^{-1}\text{)}$ a variação do caminho óptico com a temperatura no comprimento de onda do feixe de prova, $\lambda_p \text{ (nm)}$. Pode-se notar que C é uma constante dependente principalmente das características da matriz hospedeira, devido a K e ds/dT , de tal modo que a concentração do íon Er^{3+} não afeta este valor. Ademais, não existe luminescência da matriz hospedeira e consequentemente pode-se considerado $\varphi = 1$ na Eq. (13) para amostras não dopadas com

íons terras-raras. Deste modo, C foi previamente determinado para o vidro TLT sem dopante, em uma configuração experimental utilizando o mesmo feixe de prova, um laser de HeNe em $\lambda_p = 632,8$ nm, o qual foi obtido um valor de C igual a $34 \text{ W}^{-1} \text{ }^{21}$. Esta constante foi usada para determinar φ para todas as amostras dopadas, como será mostrado.

Figura 12 - (a) Sinais transientes de lente térmica para o vidro telurito dopado com 0,05% molar de Er_2O_3 com $\lambda_{\text{exc}} = 976$ nm e $\lambda_p = 632,8$ nm para diferentes potências do laser de excitação. (b) Amplitude do sinal de lente térmica (θ) em função da potência do laser de excitação P_e para diferentes concentrações de Er_2O_3 .



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

De acordo com a Eq. (13), existe uma dependência linear de θ com a potência de excitação P_e , que pode ser observada na Figura 12 (b) para quatro diferentes concentrações de Er^{3+} no vidro TLT. É possível notar a ocorrência de diferentes coeficientes angulares para cada amostra, no qual está relacionado com o produto entre αL_{eff} e φ . Assim, ajustando os dados experimentais através de uma função linear, os coeficientes angulares foram determinados para todas as amostras. Uma vez que αL_{eff} pode ser obtido pelo espectro de absorção (mostrado na Tabela 2), a fração da energia absorvida convertida em relaxação não radiativa (fônons) pôde ser determinada normalizando o valor do coeficiente angular por C . Os valores de φ também estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos por espectrometria de Lente Térmica para diferentes concentrações de Er₂O₃.

Er ₂ O ₃ (% Molar)	N ($\times 10^{20}$ Íons/cm ³)	θ/P_e (± 0.05 W ⁻¹)	αL_{eff} (± 0.005)	φ (± 10 %)
0	-	-0.67	0.019	1
0.05	0.23	-1.24	0.069	0,53
0.20	0.90	-2.03	0.100	0,60
0.30	1.35	-2.03	0.106	0,56
0.40	1.80	-3.06	0.140	0,64
0.50	2.24	-3.58	0.151	0,70
1.00	4.47	-7.46	0.264	0,84
2.00	8.86	-9.18	0.355	0,76
4.00	17.44	-17.34	0.590	0,86

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A fim de determinar a eficiência quântica de luminescência do estado ${}^4I_{13/2}$ do Er³⁺, é importante lembrar que o nível ressonante com a excitação ${}^4I_{11/2}$ também apresenta emissão, com comprimento de emissão médio $\langle \lambda_{em} \rangle = (987 \pm 3)$ nm, conforme se pode notar pela Figura 13, cujo espectro de emissão foi obtido excitando a amostra TLT:0,5Er em 488 nm. A pequena emissão observada próximo de 1250 nm pode ser desprezada por se tratar de relaxações cruzadas intermediárias também existentes no Er³⁺, que pouco aparecem quando a excitação é feita em 976 nm, no comprimento de onda ao qual o experimento de LT foi realizado. Para quantificar a eficiência quântica do Er³⁺ é preciso considerar um diagrama parcial com três níveis de energia para o sistema Er³⁺ no infravermelho próximo (ver figura inserida na Figura 10 (a)), e escrever a equação de taxa para o sistema como sendo:

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{I\sigma_{02}N_0}{E_{exc}} - A_2N_2 - W_{21}N_2 \quad (14)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = +W_{21}N_2 - A_1N_1 - W_{10}N_1 \quad (15)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = -\frac{I\sigma_{02}N_0}{E} + A_2N_2 + A_1N_1 + W_{10}N_1 \quad (16)$$

em que A_i é a taxa de decaimento radiativo a partir de um nível i , N_i é a população do nível i , W_{ij} é a taxa de decaimento multifônons de um nível i para um nível j , I é a intensidade da fonte de bombeio, σ_{0i} é a seção de choque de absorção e E_{ij} é a energia entre os níveis i e j .

As populações dos estados excitados, N_0 , N_1 e N_2 são obtidas no regime estacionário a partir das Eqs. (14) – (16). O calor total (H) gerado na amostra é determinado a partir dos decaimentos multifônons, W 's, escrito por:

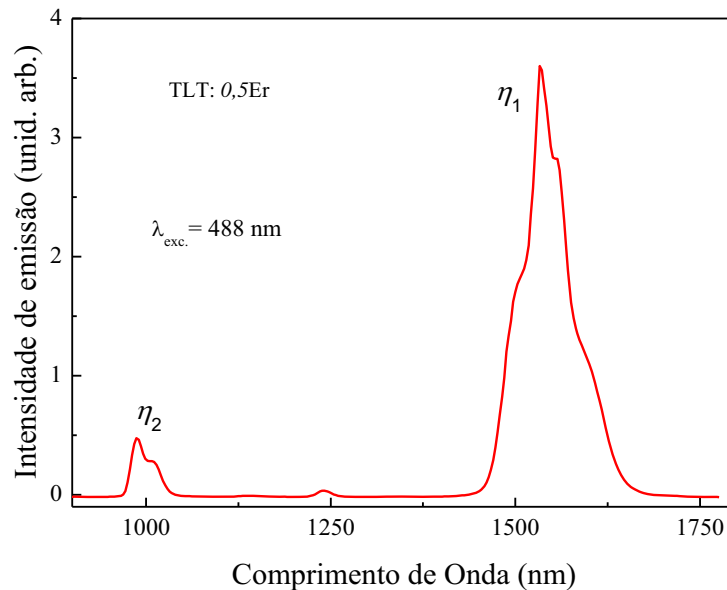
$$H = \frac{I\sigma_{02}N_0}{E_{exc}}(E_{exc} - E_{20}) + W_{10}N_1E_{10} + W_{21}N_2E_{21}. \quad (17)$$

Assim, a fração do calor gerado é dada por: $\varphi = \frac{H}{I\sigma_{02}N_0}$, levando-se em consideração que a eficiência quântica de emissão do nível é descrita como $\eta = \frac{A_i}{A_i+W_{ij}}$. Portanto, a relação entre φ e η é dado pela expressão:

$$\varphi = 1 - \eta_2 \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle_{20}} - (1 - \eta_2)\eta_1 \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle_{10}} \quad (18)$$

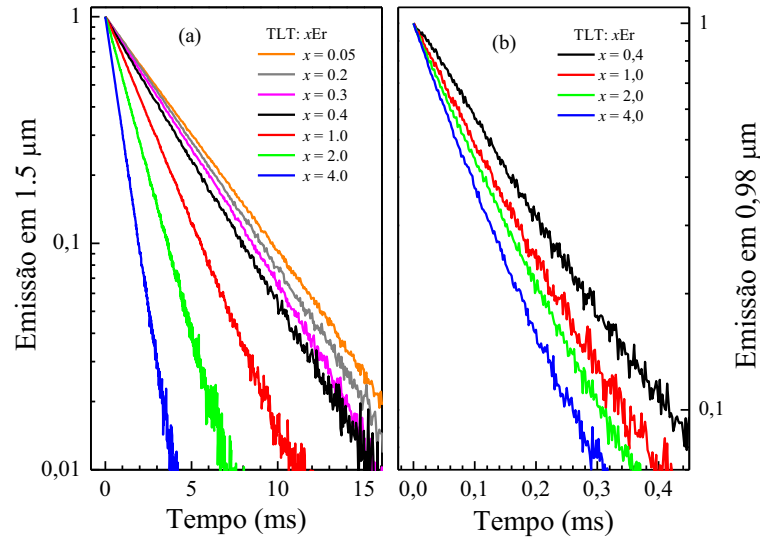
em que os números subscritos, 0,1 e 2 são a indicação dos níveis, ${}^4I_{15/2}$ (fundamental), ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{11/2}$, respectivamente. Para o sistema estudado, $\langle \lambda_{em} \rangle_{20}$ e $\langle \lambda_{em} \rangle_{10}$ são iguais a 1541 e 987 nm, respectivamente. Nota-se pela Eq. (18) que a fração de energia absorvida e convertida em calor determinada por LT está relacionada com as eficiências quânticas de luminescência total do sistema (η_1 e η_2), ou seja, com todos os níveis emissores do sistema. Assim, somente pelos dados da LT não é possível quantificar as eficiências separadamente. Como solução para interpretação desses dados decidiu-se determinar experimentalmente o comportamento do tempo de vida de cada um dos níveis emissores (${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$), além de usar a teoria de JO para determinar o tempo de vida radiativo dos níveis. Assim, lembrando que a eficiência quântica de luminescência η está relacionada com os tempos de vida experimental (τ_{exp}) e radiativo (τ_{rad}) pela relação, $\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$, com o procedimento descrito a seguir tornou-se possível uma melhor interpretação dos dados de LT.

Figura 13 - Espectro de emissão NIR da amostra com 0,5% de Er_2O_3 com excitação em 488 nm.



Na Figura 14 são mostradas as curvas de decaimento de emissão da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ através da excitação do próprio nível emissor, em 1500 nm (parte (a)), e o decaimento ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com excitação em 488 nm. Pode-se notar pelas curvas um comportamento de decaimento de emissão semelhante ao de uma função exponencial simples, e o tempo de vida para ambos os níveis excitados diminuem com o aumento da concentração de Er^{3+} . Para a amostra com 1% molar de Er^{3+} , os tempos de vida determinados para as emissões em 1,5 e 0,98 μm foram 2,4 e 0,15 ms, respectivamente. Ou seja, o tempo de vida do nível ${}^4I_{11/2}$ é uma ordem de grandeza menor que o tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$. Esses valores são similares aos encontrados na literatura para vidros teluritos dopados com Er^{3+} ⁴³.

Figura 14 - Curvas de decaimento de emissão em 1,5 μm (a) e 0,98 μm (b) do vidro telurito dopado com diferentes concentrações de Er^{3+} , excitados respectivamente em 1,5 μm e 0,488 μm com um laser pulsado OPO.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Com o intuito de determinar a eficiência quântica dos níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$, a teoria de JO foi empregada. Pela área integrada dos picos de absorção do Er^{3+} , mostrado na

Figura 9 (a), a força do oscilador experimental em cada transição, f_{exp} (não mostrado), e conseqüentemente os parâmetros de JO, Ω_i ($i = 2, 4$ e 6) foram calculados e os valores obtidos estão listados na Tabela 3, juntamente com os valores de outros hospedeiros dopados com érbio^{34,35}. Estes resultados foram obtidos pelo método de mínimos quadrados da relação entre as forças do oscilador experimental e calculado, usando os valores dos elementos de matriz reduzidos para as transições de absorção do Er^{3+} , descritas por Carnall *et al.*³⁷. Com os parâmetros de JO, as probabilidades de emissão espontânea, $A({}^4I_{13/2}; {}^4I_{15/2})$ e $A({}^4I_{11/2}; {}^4I_{15/2})$, foram determinadas e conseqüentemente os tempos de vida radiativos τ_{rad} para os níveis metaestáveis ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{11/2}$, os quais foram 4,2 e 5,5 ms, respectivamente. Estes são maiores que os valores reportados na literatura para outros vidros teluritos também dopados com Er^{3+} (ver lista na Tabela 3). Deve-se destacar que a determinação exata das áreas nos espectros de absorção para esses vidros é um parâmetro muito crítico na determinação dos Ω_i , principalmente devido à sobreposição entre as absorções do íon e da matriz na região do visível⁴⁴.

Tabela 3 - Intensidade dos parâmetros de JO e medidas do tempo de vida para o vidro TLT dopado com diferentes concentrações de Er^{3+} e de outros materiais hospedeiros reportados na literatura.

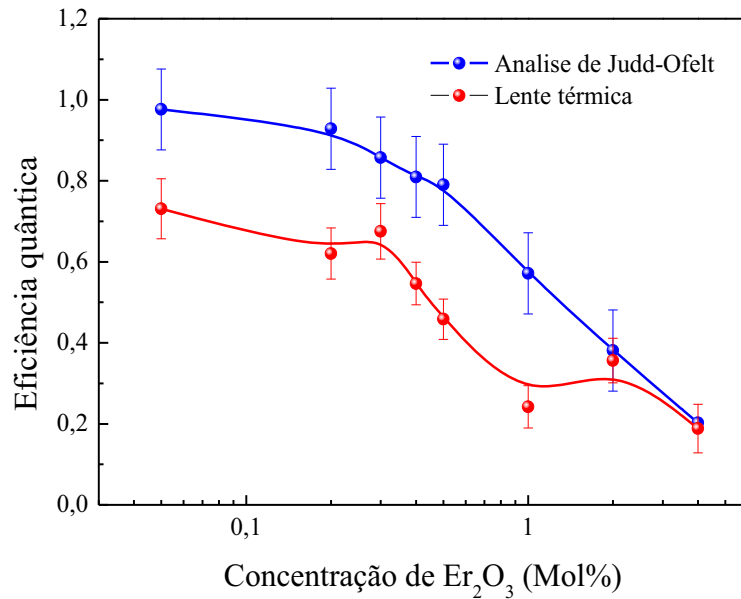
Amostras	$\Omega_i (10^{-20} \text{ cm}^2)$			Nível
	$i = 2$	$i = 4$	$i = 6$	${}^4I_{13/2}$
TLT: 0,5Er	5.11	2.50	0.22	4,2
TeZnPb:1Er ³⁸	4.97	1.66	0.73	1.73
TeNaGe:1Er ⁹	5.62	1.50	1.18	3.48
Fosfato:1Er ³⁶	3.79	0.13	1.21	2.50
Germanato ⁴⁵	5.81	0.85	0.28	-
Fluoreto ⁴⁶	2.91	1.27	1.11	-
BaF ₂ ⁴⁷	1.05	1.48	1.01	-

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Uma vez que a eficiência quântica de luminescência pode ser calculada pela relação $\eta_{JO} = \tau_{exp} \tau_{rad}^{-1}$, usando os valores do tempo de vida experimental e radiativo descritos acima foi possível determinar os valores de η_{JO} para os níveis ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{11/2}$, que na nomenclatura descrita anteriormente seriam os valores de η_1 e η_2 , os quais foram 0,027 e 0,57, respectivamente. Assim, pela grande diferença entre as eficiências quânticas torna-se plausível considerar $\eta_1 = 0$ na Eq. (18), de maneira que é possível usar os dados experimentais obtidos pela LT para calcular η_{LT} para todo o conjunto de amostra estudado.

A Figura 15 mostra os valores obtidos de η_{TL} determinados pelo método de TL em função da concentração de Er^{3+} , bem como os valores de η_{JO} encontrados pela relação dos tempos de vida experimental e radiativo. Para baixas concentrações do dopante, $\eta_{TL} \sim 0,70 \pm 0,06$, com valor constante até o vidro TLT com 0,4% molar de Er_2O_3 . Para concentrações maiores de 0,4% ocorre uma diminuição para $\eta_{TL} \sim 0,2$ na amostra com maior concentração de Er^{3+} do conjunto estudado, indicando interação entre íons Er^{3+} . Essa interação foi notada por mecanismos de emissão “upconversion”, mostrado anteriormente.

Figura 15 - Eficiência quântica de luminescência do vidro TLT como função da concentração de Er_2O_3 determinada pelo método de Lente Térmica e pela teoria de JO.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

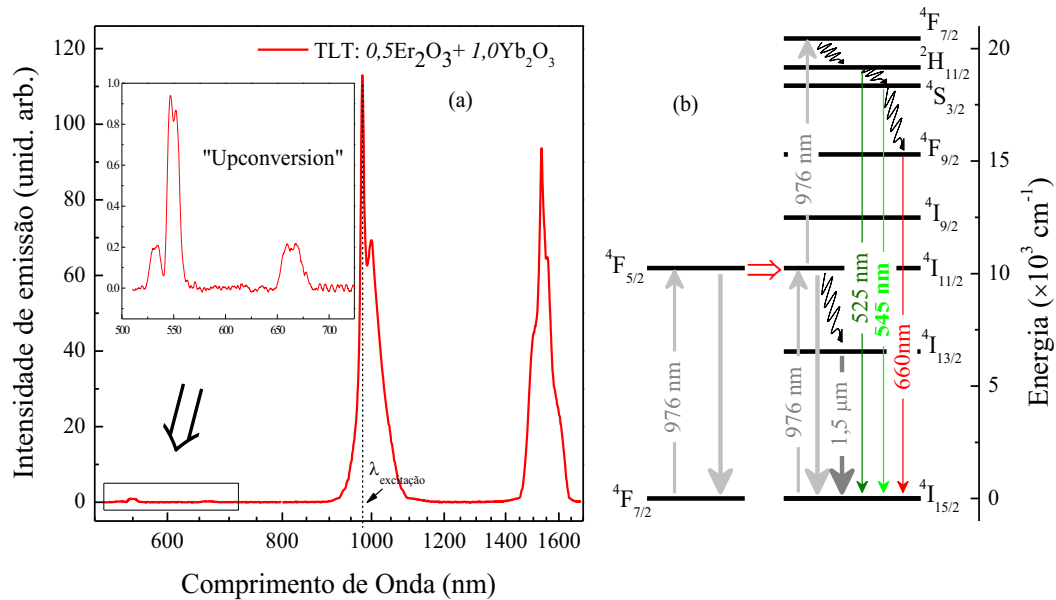
O comportamento de η_{JO} é o mesmo observado para η_{TL} determinado pelo método de LT. No entanto, os valores de η_{TL} são menores que os valores de η_{JO} , para as menores concentrações de Er^{3+} . Provavelmente isto ocorra porque o método de LT considera todas as possíveis transições não radiativas do íon Er^{3+} , o que não é considerado pelo método de JO para determinação do tempo de vida radiativo. A fim de comparar η com outros materiais reportados na literatura usaram-se os valores determinados por JO uma vez que é a metodologia mais empregada para essa determinação. Para baixas concentrações de Er_2O_3 foram obtidos $\eta_{JO} \sim 97\%$ para o vidro TLT, no qual é próximo do obtido para os vidros Te-Na-Ge e Fluorotelurito dopados com Er^{3+} ($\eta \sim 90\%$)^{9,43}.

3.2 Estudo das propriedades luminescentes no infravermelho próximo dos vidros teluritos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Os resultados mostrados na seção anterior indicaram que o vidro TLT dopado com Er apresenta eficiência quântica de luminescência alta quando a concentração do íon é baixa. Porém, é importante destacar que no regime de baixa concentração do íon Er^{3+} , o coeficiente de absorção na região de interesse de excitação, em aproximadamente 980 nm, é muito pequeno. Ou seja, embora a eficiência quântica seja alta para baixa concentração de Er o número de íons excitados será muito pequeno comprometendo seu uso como dispositivo óptico para emissão em 1500 nm. A fim de melhorar o sistema em estudo, novos vidros TLT foram sintetizados no sistema codopado $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, de modo que o Yb^{3+} pudesse ser o principal íon absorvedor em 976 nm, com sequente transferência de parte de sua energia para o Er^{3+} , aumentando a emissão em 1500 nm. Os resultados dessas análises serão apresentados nessa seção.

Os espectros dos coeficientes de absorção nas regiões do UV-Vis-NIR das amostras codopadas com 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0% em mol de Yb_2O_3 e com concentração fixa de 0,5% em mol de Er_2O_3 são mostrados na Figura 16. Os picos de absorção estão indicados na figura e correspondem às transições a partir do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados do íon Er^{3+} na região do UV-Vis. Pode-se notar também na figura a sobreposição das transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente, centradas ao redor de 980 nm. Como esperado, novamente é notado que a banda de condução da matriz vítrea no UV se sobrepõe às transições f-f do Er^{3+} ($^4F_{3/2}$ e $^4F_{5/2}$), as quais permanecem inalteradas com a adição do Yb^{3+} . A área integrada da banda de absorção entre 850 e 1075 nm foi calculada e o resultado em função da concentração de Yb^{3+} inserido no vidro TLT dopado é mostrado na Figura 16 (b). Como se percebe, uma dependência linear pode ser vista na figura, no qual mostra que a incorporação iônica do codopante foi satisfatória.

Figura 17 - (a) Emissões NIR e “upconversion” do vidro TLT com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de Yb_2O_3 sob excitação em 976 nm. (b) Diagrama com os níveis de energia dos íons codopantes mostrando as transições relevantes para o estudo.

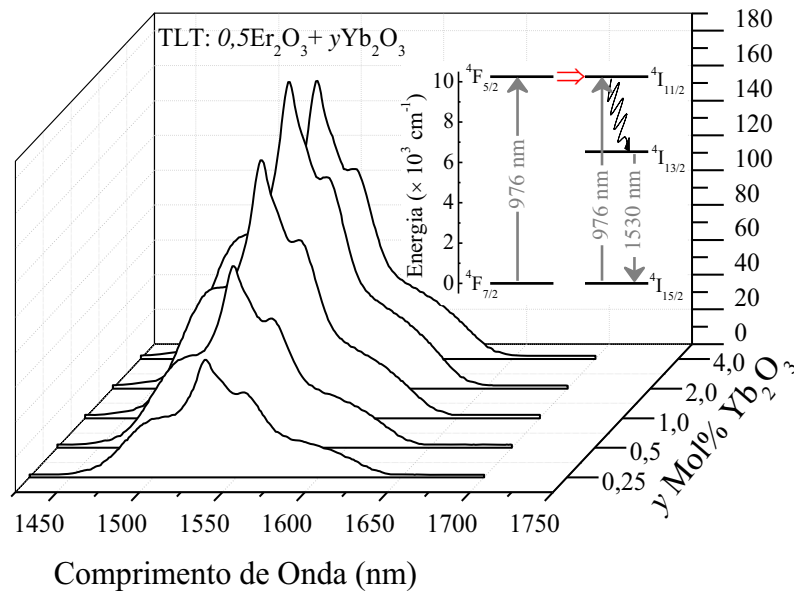


Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A detecção da emissão mostrada na Figura 17 (a) foi feita usando uma CCD no intervalo de 500 nm até 1100 nm e um detector InGaAs de 900 à 1700 nm. Esta região de superposição na detecção (entre 900 e 1100 nm) foi usada para normalização dos espectros, tornando-os comparáveis na figura mostrada. Assim, a emissão de “upconversion” desse sistema pode ser desprezada por ser aproximadamente cem vezes menor que a emissão em 1,5 μm . Por outro lado, a emissão da banda larga em 980 nm tanto do íon Yb^{3+} quanto do Er^{3+} aumentou com a presença do Yb^{3+} no vidro (comparar com a emissão do Er^{3+} mostrado na Figura 13). Embora isso não seja o desejável, pois o objetivo é aumentar a emissão em 1,5 μm , pela Figura 18 é possível notar também o aumento da intensidade de emissão em função da concentração de codopante Yb_2O_3 , atingindo uma saturação na intensidade máxima de emissão para as duas amostras com maior concentração. Numericamente, o resultado de luminescência mostra que para o vidro TLT dopado com 2% de Yb_2O_3 e 0,5% de Er_2O_3 , o acréscimo na área de luminescência foi de 2,5 vezes a emissão vista na amostra apenas com érbio. O aumento da luminescência indica que está ocorrendo uma transferência de energia do Yb para o Er com aumento da emissão em 1500 nm, e a saturação do aumento na emissão é esperado devido à interação entre íons dopantes que proporcionam uma redução tanto na eficiência quântica de luminescência do Yb^{3+} quanto na eficiência de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} , principalmente devido a impurezas presentes na estrutura vítrea, como

OH e íons metálicos. Esta saturação da emissão ainda pode estar relacionada com o mecanismo de “upconversion” que será descrito a seguir.

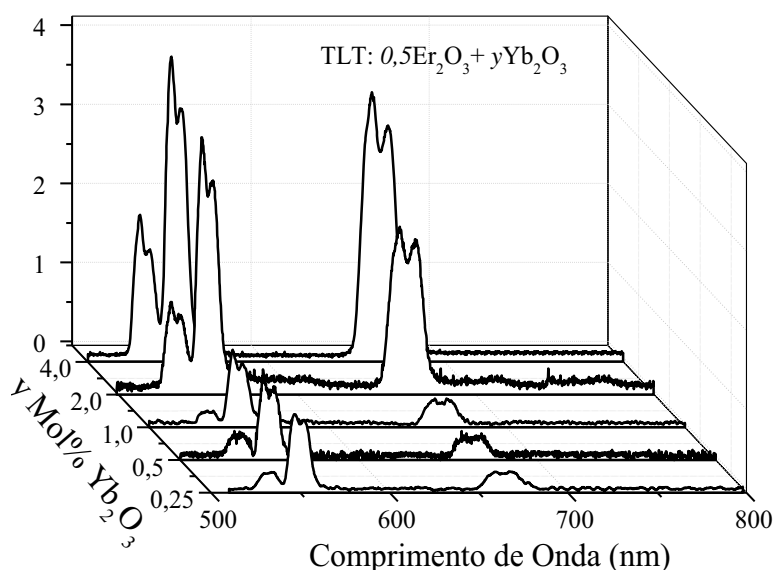
Figura 18 - Espectros de emissão da banda centrada em 1,5 μm dos vidros TLT's codopados com diferentes percentuais de Yb_2O_3 com excitação em 976 nm.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A emissão “upconversion” sob excitação em 976 nm e em função da concentração de Yb_2O_3 também foi investigada e é mostrada na Figura 19. É percebido um aumento nesta emissão devido à absorção do estado excitado, evidente nas duas maiores concentrações de codopante, chegando a atingir 2,5% da intensidade da emissão no NIR. Embora ainda pequena, a emissão visível indica que o processo de conversão ascendente aumentou com a adição de Yb^{3+} na matriz TLT com Er^{3+} .

Figura 19 - Espectros de emissão “upconversion” dos vidros TLT's codopados com diferentes percentuais de Yb_2O_3 com excitação em 976 nm.

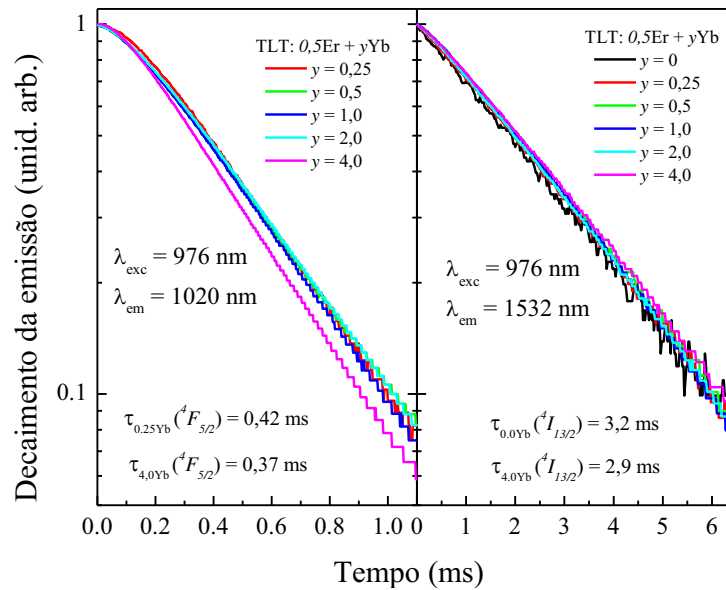


Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A fim de verificar as eficiências quânticas das emissões do Er^{3+} em $1,5 \mu\text{m}$ e do Yb^{3+} , em 980 nm , bem como os mecanismos de transferência de energia entre estes íons, foram analisados o comportamento dos tempos de vida dos níveis $^4I_{13/2}$ (Er^{3+}) e $^4F_{5/2}$ (Yb^{3+}) em função da concentração de codopante. As curvas de decaimento da emissão após o pulso de excitação em 976 nm são mostradas na Figura 20.

Os resultados dos tempos de vida do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} (emissão em $\sim 1500 \text{ nm}$) se mostraram praticamente constantes para as diferentes concentrações de Yb^{3+} . O valor obtido de $2,9 \text{ ms}$ para estas amostras indica que a eficiência quântica deste nível permanece inalterada com a presença do Yb^{3+} , uma vez que o vidro sem itérbio apresentou um tempo de vida de $\sim 3,2 \text{ ms}$. Do mesmo modo, o decaimento da emissão do nível $^4F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} , mostrado na Figura 20 (a), é praticamente constante ($\sim 0,42 \text{ ms}$) para as amostras com até $2,0\%$ de Yb_2O_3 , e sofre uma ligeira redução para $0,37 \text{ ms}$ na amostra com 4% de itérbio. Porém, diferentemente do érbio, o íon Yb^{3+} inserido como único terra-rara em vidros teluritos encontrados na literatura, possui um tempo de vida do nível $^4F_{5/2}$ da ordem de $0,9 \text{ ms}$ ⁴⁸. Ou seja, nosso resultado mostra que no sistema codopado com Er^{3+} e Yb^{3+} , o tempo de vida do estado excitado do itérbio sofre uma significativa redução, confirmando o mecanismo de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} .

Figura 20 - Curvas de decaimento da emissão do Yb^{3+} em 1020 nm (a), e do Er^{3+} em 1,5 μm (b) após o pulso de excitação em 976 nm para o sistema codopado.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A eficiência nesta transferência de energia entre os íons (η^{ET}) pode ser mensurada considerando a mudança no tempo de vida do nível do íon doador (Yb^{3+}) com e sem a presença do íon receptor (Er^{3+}), τ e τ_0 , respectivamente, pela relação⁴⁹:

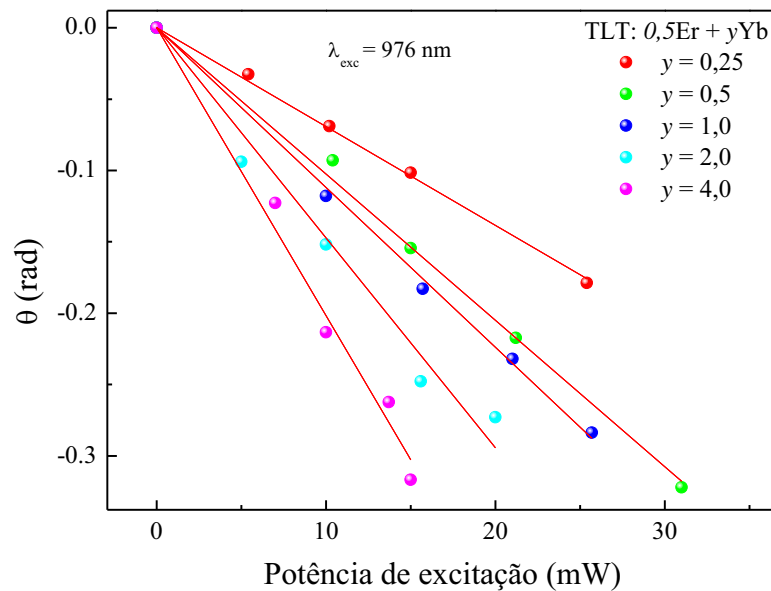
$$\eta^{ET} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (19)$$

Usando $\tau_0 = 0,9$ ms encontrado na literatura e os valores de τ medidos experimentalmente para o sistema TLT:Er³⁺/Yb³⁺, pela Eq. (19) determinou-se uma eficiência η^{ET} de 53% para as amostras com até 2% de itérbio e de 59% para aquela com 4% de itérbio⁴³. Este resultado mostra uma significativa transferência de energia entre os íons terras-raras, que aumenta na amostra com maior concentração de Yb^{3+} . Por outro lado, esta evidência não é refletida na emissão em 1,5 μm do íon Er^{3+} , que sofre uma redução na sua intensidade de emissão. O que se nota para a amostra com maior concentração de Yb^{3+} é que, embora a eficiência de transferência do Yb^{3+} para o Er^{3+} seja aumentada, para essa amostra o que se observa é um incremento no mecanismo de “upconversion” (mostrado anteriormente).

Combinando as informações mostradas acima pode-se afirmar que, tanto o mecanismo de emissão “upconversion” mostrado na Figura 17 quanto os processos não radiativos estão ocorrendo de maneira significativa neste conjunto de amostras. Pois, embora exista um aumento na intensidade de emissão em 1,5 μm , este não é proporcional ao aumento do coeficiente de absorção em torno de 980 nm nem tampouco à transferência de energia entre os íons.

Diante das evidências, decidiu-se usar a técnica de LT para entender um pouco mais qualitativamente os processos não radiativos, avaliando o comportamento do calor gerado na amostra mediante excitação da banda centrada em 980 nm. Uma vez que $\frac{\theta}{PAL_{eff}}$ é obtido experimentalmente e é proporcional a φ , como mostrado na Eq. (12), a determinação desta razão, conhecida como Θ , indica como o calor é gerado na amostra em função da adição de Yb_2O_3 . O mesmo procedimento descrito anteriormente para o TLT:Er³⁺ fora usado no sistema TLT:Er³⁺/Yb³⁺ a fim de determinar o parâmetro θ . O valor de θ foi obtido a partir de transientes determinados para diferentes potências de excitação. Novamente, uma dependência linear de θ versus P foi observada, conforme mostrado na Figura 21 para todas as amostras estudadas. Através de um ajuste linear dos dados experimentais obteve-se o coeficiente angular para cada amostra que, ao ser dividido pelo produto αL_{eff} proporcionou a determinação de Θ , que estão listados na Tabela 4

Figura 21 - Amplitude do sinal transiente de lente térmica versus potência do laser de excitação em 976 nm em função da concentração de Yb³⁺ adicionado ao vidro TLT:0,5% em mol de Er.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Tabela 4 - Resultados obtidos por lente térmica

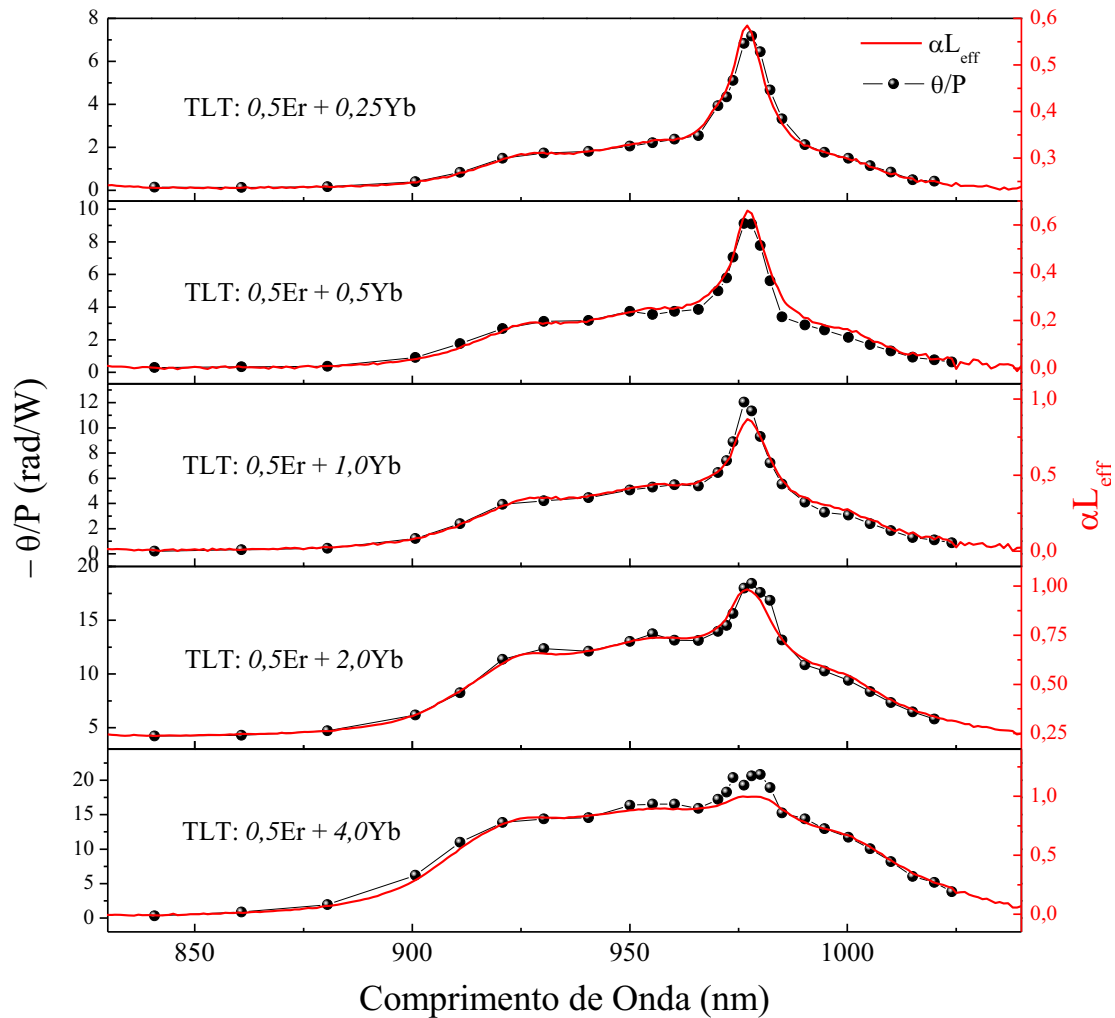
TLT: 0,5Er	Concentrações de Yb ₂ O ₃ (% molar)				
	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0
θ/P (W ⁻¹)	6,9 ± 0,1	10,2 ± 0,2	11,2 ± 0,1	14,7 ± 0,6	20,2 ± 0,6
αL_{eff} (× 10 ⁻¹)	4,08 ± 0,05	6,06 ± 0,05	7,42 ± 0,02	9,28 ± 0,01	9,98 ± 0,01
Θ (W ⁻¹)	16,9 ± 0,4	16,8 ± 0,5	15,1 ± 0,2	15,8 ± 0,7	20,2 ± 0,6

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Como observado na tabela, os valores de Θ são praticamente constantes até a concentração de 2,0% de Yb₂O₃, cujo valor médio é de 16,2 W⁻¹, e aumenta em aproximadamente 25% para a amostra com 4% em mol de Yb₂O₃. Este resultado mostra que grande parte da energia transferida do itérbio para o érbio é usada para gerar calor no material, que como citado anteriormente, pode ser fruto das perdas por impurezas, ou ainda dos decaimentos não radiativos dos níveis de maior energia do érbio que são excitados via “upconversion”.

Adicionalmente, a técnica de lente térmica foi empregada no sistema codopado no modo conhecido na literatura como “múltiplo comprimento de onda” (“multiwavelength”). Nesse aparato a medida de LT é feita mediante excitação em diversos comprimentos de onda (λ_{exc}) ao longo de toda a banda de absorção do íon Yb³⁺. A curva característica para formação da LT em cada λ_{exc} é ajustada e o valor obtido para a amplitude do sinal (θ) é normalizado pela potência incidente, como descrito. A Figura 22 mostra o resultado obtido para θ/P em função de λ_{exc} para as cinco amostras codopadas estudadas. Como mostrado na Eq. (12), θ é proporcional ao coeficiente de absorção α , de modo que, o comportamento do produto αL_{eff} é o mesmo de θ/P em função do comprimento de onda de excitação, como pode ser observado na Figura 22. Pode-se notar que na posição do pico de absorção (~ 976 nm) o sinal de LT começa a se separar da curva de absorção para a amostra com maior concentração de Yb³⁺, indicando que para essa amostra a eficiência quântica de luminescência do Yb³⁺ deva estar se alterando. Isso pode ser uma indicação do aumento na eficiência de transferência para o Er³⁺ que fora estimado anteriormente.

Figura 22 - Diferença de fase induzida normalizada pela potência incidente (θ/P) em função do comprimento de onda de excitação (pontos pretos) e o produto entre coeficiente de absorção e espessura efetiva da amostra (αL_{eff}) (linha sólida vermelha).

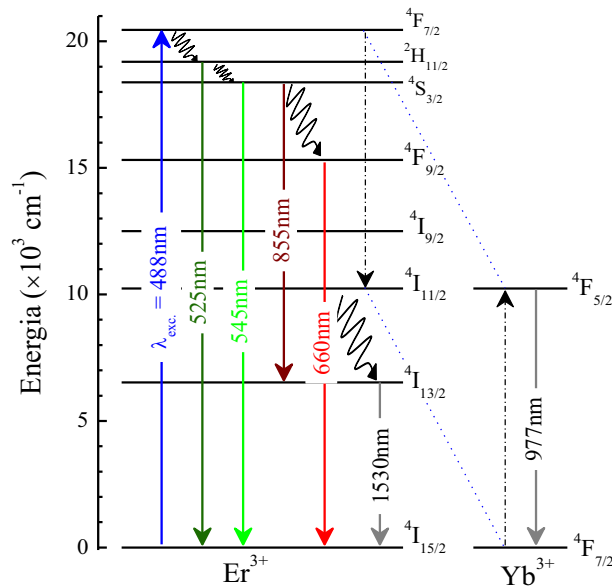


Fonte: Dados da pesquisa do autor.

3.3 Processo “downconversion” em vidros teluritos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

A Figura 23 mostra o diagrama com os níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} obtidos a partir do espectro de absorção, mostrado na Figura 16. As linhas sólidas indicam as transições da emissão e excitação, a tracejada indica a relaxação cruzada das transições ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ e as linhas sinuosas o decaimento via multifônons. Esse figura foi montada para facilitar o entendimento da discussão a seguir.

Figura 23 - Diagrama com os níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} .



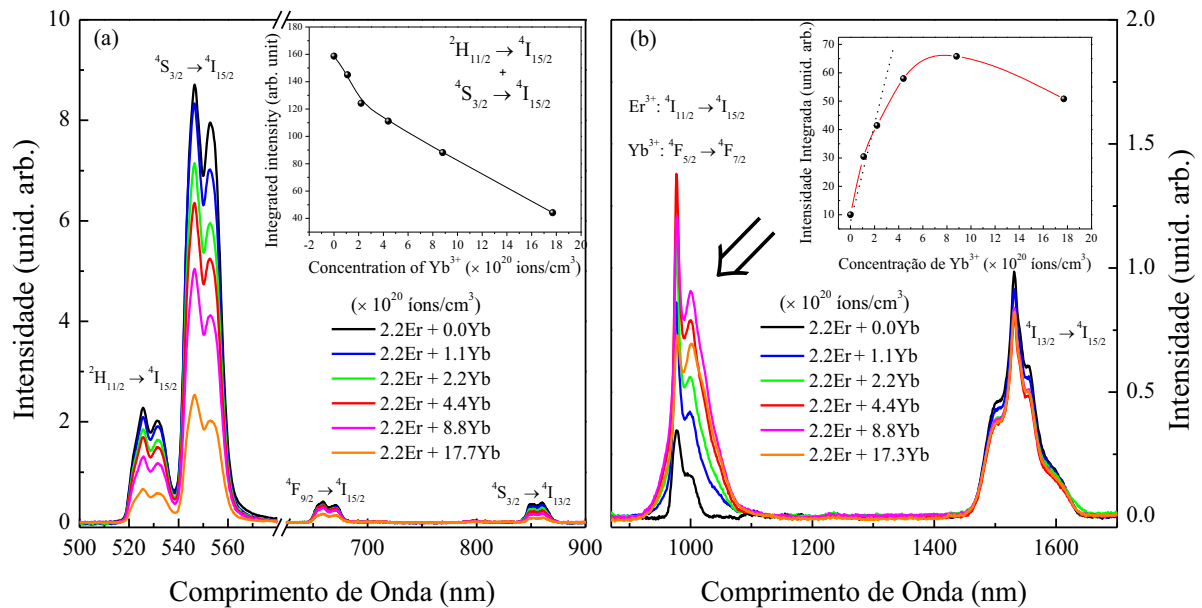
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A luminescência visível dos vidros TLT codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para concentração fixa de Er^{3+} ($2,2 \times 10^{20}$ íons / cm^3) em função da concentração de Yb^{3+} , e com excitação em 488 nm, é mostrado na

Figura 24. As emissões com bandas centradas em 525, 545, 660 e 855 nm são observadas na parte (a) da figura, no qual, como mostrado no diagrama de energia da Figura 23, são devidas as transições a partir dos níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ até o nível fundamental $^4I_{15/2}$, respectivamente, além da transição entre níveis metaestáveis, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} . Embora a quantidade de érbio seja mantida fixa, é notada na

Figura 24 uma redução em todas as suas emissões na região do visível na medida em que a concentração de Yb^{3+} no vidro codopado vai aumentando. A redução na área integrada entre 510 e 580 nm em função da concentração de Yb^{3+} é mostrada na figura inserida na parte (a), sendo a área da banda de emissão da amostra com maior concentração de Yb^{3+} aproximadamente 25% daquela com apenas íons Er^{3+} . Esta é uma clara evidência da presença do processo “downconversion” nas amostras estudadas. Com a relaxação cruzada mostrada no diagrama de energia da Figura 23 ocorre uma diminuição nas emissões do visível com consequente aumento da população nos níveis $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) e $^4F_{5/2}$ (Yb^{3+}).

Figura 24 - Espectros de emissão ((a) Vis e (b) NIR) dos vidros codopado com Er/Yb sob excitação em 488 nm.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Na parte (b) da Figura 24 são mostrados os espectros de emissão NIR para o mesmo conjunto de amostras de vidros TLT's codopados com Er³⁺/Yb³⁺ e também com excitação em 488 nm. Opostamente ao observado na emissão visível, a banda de emissão centrada em 980 nm aumenta com a adição da concentração de itérbio. Este resultado reforça a evidência do processo “downconversion” explicado pelo aumento da população no estado metaestável do itérbio, tanto por transferência de energia devido à relaxação cruzada quanto seguido por uma transferência de energia entre os níveis ressonantes $^4I_{11/2}$ (Er³⁺) \rightarrow $^4F_{5/2}$ (Yb³⁺). Ainda na parte (b) da Figura 24 é mostrada a área integrada desta banda entre 900 e 1150 nm em função da concentração de íon Yb³⁺. Nota-se um aumento aproximadamente linear na área integrada das três primeiras concentrações de codopante itérbio, seguida por um valor máximo na amostra com concentração de $8,8 \times 10^{20}$ íons Yb³⁺ / cm³ e uma redução na emissão da amostra de maior concentração de Yb³⁺. A migração de energia devido à interação entre íons, processos de reabsorção e outras perdas por fônons devido a impurezas como OH podem ser as prováveis causas deste decréscimo na área de emissão.

A banda de emissão no NIR centrada em 1,5 μm do íon Er^{3+} devido à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ também é mostrada na parte (b) da Figura 24. Esta emissão, a princípio, diminui ao adicionar o codopante Yb^{3+} e logo após, com o aumento da concentração deste, permanece aproximadamente constante a partir da amostra TLT: 0,5Er + 0,5Yb (TLT com $2,2 \times 10^{20}$ íons Er^{3+} e $\text{Yb}^{3+} / \text{cm}^3$). Isto indica que ao excitar as amostras usando um laser com comprimento de onda sintonizado em 488nm, ocorre uma promoção dos elétrons do estado fundamental do íon Er^{3+} até o estado excitado ressonante à fonte de bombeio, seguida por um processo de relaxação cruzada até o nível correspondente à metade da energia da fonte de excitação, e por uma transferência de energia entre os níveis ressonantes ${}^4I_{11/2}$ do íon Er^{3+} para o nível ${}^4F_{5/2}$ do Yb^{3+} . Esta última cedência de energia ($\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) impede que a população do nível ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} aumente e por consequência, a emissão em 1,5 μm permanece inalterada.

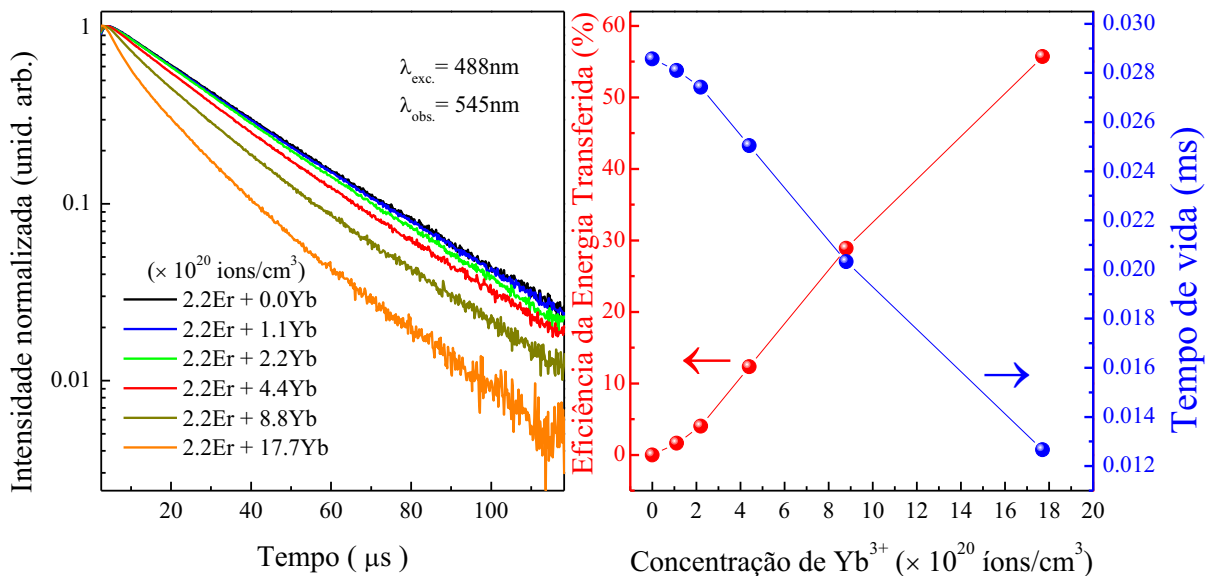
Os resultados mostrados até então sugerem a ocorrência de uma transferência de energia, por meio do processo “downconversion”, do Er^{3+} para Yb^{3+} , ou seja, da região visível do érbio (488 nm) para o infravermelho próximo do itérbio (980 nm). Uma forma de quantificar esta energia transferida é observar o tempo de vida médio do nível abaixo ao ressonante à fonte de excitação do íon Er^{3+} , uma vez que a eficiência na energia transferida (η_{ET}) entre os íons é dada por^{29,30}:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{Er/Yb}}{\tau_{Er}} \quad (20)$$

em que $\tau_{Er/Yb}$ é o tempo de vida da amostra codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e τ_{Er} é o tempo de vida da amostra dopada com Er^{3+} sem a presença de itérbio.

A Figura 25 (a) mostra as curvas de decaimento de emissão em 545 nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) do Er^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} após o pulso de excitação em 488 nm. É percebida que a função que descreve esta diminuição da intensidade de emissão para as amostras com baixa concentração de codopante é uma função exponencial simples. No entanto, à medida que se aumenta a concentração do íon Yb^{3+} no vidro, sabe-se que o processo “downconversion” torna-se mais evidente e por consequência, a curva do decaimento da emissão deixa de ser governada por uma função exponencial deste tipo.

Figura 25 - (a) Curvas de decaimento da emissão em 545 nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) com excitação pulsada em 488 nm. (b) Valores do tempo de vida do nível ${}^4S_{3/2}$ e eficiência na transferência de energia em função da concentração de Yb^{3+} .



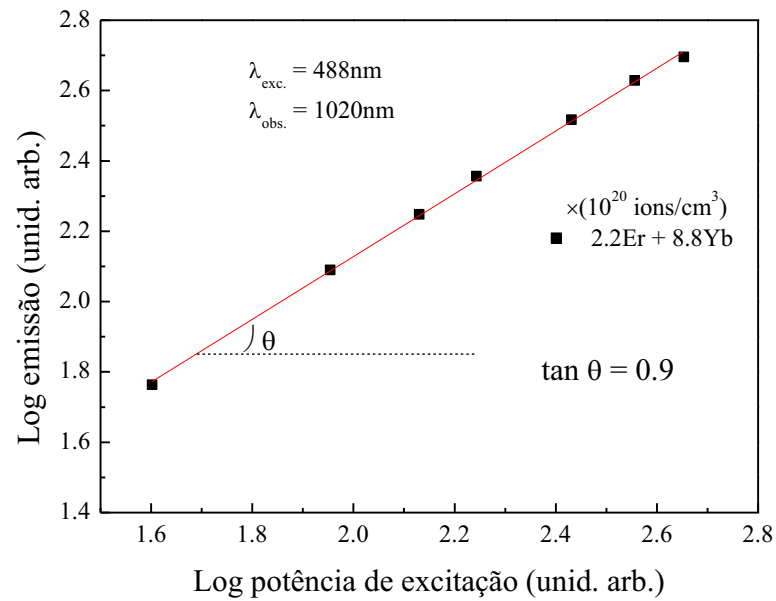
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

O comportamento do tempo de vida médio do nível ${}^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} é mostrado pelos pontos azuis na parte (b) da Figura 25. A amostra dopada apenas com Er apresentou um valor de τ igual a 28,6 μs , enquanto a com maior concentração de codopante foi de 12,7 μs . Esta diminuição observada no tempo de vida é devido ao processo “downconversion” que, através da Eq. (20) tornou-se possível a determinação da fração da energia absorvida pelo dopante e transferida para o codopante Yb^{3+} (η_{ET}). Os valores mostrados na Figura 25 (b) para η_{ET} sempre aumentam com a adição de itérbio, sendo obtido um valor máximo de 55,7% para a amostra do vidro TLT com $2,2 \times 10^{20}$ íons $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^3$ e $17,7 \times 10^{20}$ íons $\text{Yb}^{3+}/\text{cm}^3$.

Em estudos no sistema codopado $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, Duan *et al.* atribuíram que o mecanismo de transferência de energia “downconversion” do Tb^{3+} para o Yb^{3+} se deve à soma de processos linear e não linear obtido a partir do comportamento da intensidade de emissão NIR (I_{NIR}) em função da potência de bombeio (P)^{29,30}. Se o coeficiente angular do gráfico di-logarítmico I_{NIR} versus P for 0,5, o mecanismo de transferência se deve totalmente a processos não lineares de segunda ordem, caso contrário, para coeficiente angular igual a 1, o processo é puramente linear e valores intermediários entre 0 e 1 indicam a soma destas contribuições. O mesmo é válido para os mecanismos de transferência de energia entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} . Assim, os resultados da intensidade de emissão em 980 nm (Yb^{3+}) em função da potência de excitação no visível (488 nm), mostrado na Figura 26, em escala di-logarítmica, mostram que

para o vidro TLT codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ a inclinação da curva I_{NIR} versus P é igual a 0,9. Este resultado indica que mais de um mecanismo de transferência de energia está ocorrendo, sendo predominante a contribuição linear.

Figura 26 - Dependência da emissão “downconversion” em 980 nm em função da potência de excitação em 488 nm.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho de tese foram preparadas amostras teluritos dopadas com diferentes concentrações de Er^{3+} a fim de explorar a dependência da eficiência quântica de luminescência (η) da emissão em $1,5 \mu\text{m}$ (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) em função da concentração do dopante. Para isso foi usada a espectrometria de Lente Térmica com excitação no infravermelho próximo, tornando o sistema interpretável como se fosse um sistema de 3 níveis. Pelo encontrado na literatura, o experimento na configuração proposta foi o primeiro a ser usado para determinação de η para o íon Er. Os resultados mostraram que o vidro apresenta elevados valores de η para baixas concentrações de Er^{3+} (~76% para o vidro TLT dopado com 0,05% molar de Er_2O_3) atingindo o valor de 22% para a amostra com 4,0% molar de érbio. Os valores de η para as amostras menos dopadas são maiores que os encontrados na literatura (por Judd Ofelt) para outros vidros teluritos dopados com Er^{3+} . A redução em η com o acréscimo de concentração do dopante (“quenching” da concentração) é atribuído à interação entre íons $\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, que pode ser confirmado pela observação do mecanismo de “upconversion” nos vidros. Os valores de η determinados por Lente Térmica foram comparados com aqueles calculados através do tempo de vida radiativo usando a teoria de JO, e com os valores do tempo de vida determinados experimentalmente. Embora os valores encontrados sejam diferentes, acredita-se que os determinados experimentalmente pela LT possam indicar a situação mais real para o sistema estudado. Isso porque nesse procedimento experimental η é determinado a partir da medição da fração de energia absorvida e convertida em calor no sistema, enquanto que os valores calculados por JO levam em consideração o tempo de vida radiativo calculado a partir das áreas de absorção obtidas nos espectros, o que não considera a parte não-radiativa envolvida. Nesse caso, conforme visto, há uma sobreposição entre a banda do vidro e os níveis no visível do Er^{3+} , o que pode acarretar em erro na determinação dos parâmetros Ω e consequentemente no tempo de vida radiativo.

No sistema codopado com os íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, o estudo indicou um aumento na emissão em $1,5 \mu\text{m}$ em função do aumento da seção de choque de absorção (σ) na região da fonte de bombeio. Este comportamento foi notado até a amostra com concentração de 2% em mol de Yb_2O_3 . Após esta, com 4% em mol de itérbio, a intensidade luminescente não aumentou proporcionalmente ao aumento de σ . Este resultado também foi confirmado com a técnica de Lente Térmica, a qual mostrou um aumento no calor gerado na amostra, evidenciando o aumento de processos não radiativos. Essa interpretação de aumento de calor

corroborar com o que fora também observado quanto ao processo de conversão ascendente de energia, visto nas amostras com maiores concentrações de codopante. Assim, pode-se dizer que há um ganho na intensidade de emissão em 1,5 μm do Er^{3+} quando o sistema é codopado com Yb^{3+} , indicando que o material torna-se melhor para aplicação como agente emissor no infravermelho.

O processo de emissão “downconversion” no sistema codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi observado pela primeira vez em vidros teluritos. Os resultados de luminescência mostraram uma diminuição na intensidade da emissão visível, em 522, 545 e 655 nm devido à transferência de energia para o infravermelho, resultando em um aumento na emissão em 980 nm do Yb^{3+} . A variação no tempo de vida da emissão em 545 nm indicou uma eficiência na transferência de energia em torno de 56%. Adicionalmente, a dependência da intensidade de emissão NIR em função da potência de excitação em 488 nm mostrou que no mecanismo de conversão de energia é usado um fóton absorvido para cada fóton NIR emitido. No conjunto das informações observadas, esse material também pode ser considerado para aplicação em placas solares à base de silício.

4.1 Produção bibliográfica

4.1.1 Artigos publicados em Periódico Internacional

LIMA, S. M.; IZIDA, T.; FIGUEIREDO, M. S.; ANDRADE, L. H. C.; RE, P. V.; JORGE, N.; BULBA, E.; ARISTONE, F. Analysis of biodiesel and frying vegetable oils by means of FTIR photoacoustic spectroscopy. **The European Physical Journal: Special Topics**, Heidelberg, v. 153, p. 535-537, 2008.

ANDRADE, L. H. C.; FREITAS, P. G.; MANTOVANI, B. G.; FIGUEIREDO, M. S.; LIMA, R. A.; LIMA, S. M.; RANGEL, M. A. S.; MUSSURY, R. M. Detection of soybean rust contamination in soy leaves by FTIR photoacoustic spectroscopy. **The European Physical Journal: Special Topics**, Heidelberg, v. 153, p. 539-541, 2008.

LIMA, S. M.; FIGUEIREDO, M. S.; ANDRADE, L. H. C.; CAÍRES, A. R. L.; OLIVEIRA, S. L.; ARISTONE, F. Effects of residue and antioxidant on thermo-optical properties of biodiesel. **Applied Optics**, Washington-DC, v. 48, p. 5728, 2009.

CAPANEMA, W. A.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; SANTOS, F. A.; FIGUEIREDO, M. S.; SIDEL, S. M.; REYNOSO, V. C. S.; SAKAI, O. A.; MEDINA, A. N. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 33, p. 1569, 2011.

4.1.2 Resumos em anais de congressos

FIGUEIREDO, M. S.; SANTOS, F. A.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C. Study of behavior of quantum efficiency fluorescence of the Er^{3+} doped tellurite glass by thermal lens spectroscopy and Judd-Ofelt analysis. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 35., 2012, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia: SBF, 2012.

SANTOS, F. A.; FIGUEIREDO, M. S.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; MORASSUTI, C. Y.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C. Thermal poling influence on the structural and optical properties of tellurite-niobate glasses. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 35., 2012, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia: SBF, 2012.

SANTOS, F. A.; MORASSUTI, C. Y.; FIGUEIREDO, M. S.; LIMA, S. M.; YUKIMITU, K.; ANDRADE, L. H. C.; MORAES, J. C. S. Induced optical birefringence by thermal poling in Ag doped tellurite glasses. In: ENCONTRO DA SBPMAT, 11., 2012, Florianópolis. **Proceedings...** Florianópolis: SBPMat, 2012.

SANTOS, F. A.; BARBANO, E. C.; FIGUEIREDO, M. S.; MISOGUTI, L.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; MORAES, J. C. S. Investigação da não linearidade de terceira ordem em vidros teluritos com Ti, Nb e Bi. In: ENCONTRO DE PESQUISADORES DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2., 2012, Ilha Solteira. **Anais...** Ilha Solteira: Unesp, 2012.

FIGUEIREDO, M. S.; SANTOS, F. A.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S. Determinação da eficiência quântica de fluorescência em 1530nm de vidros teluritos dopados com Er^{3+} por espectrometria de lente térmica. In: ENCONTRO DE PESQUISADORES DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2., 2012, Ilha Solteira. **Anais...** Ilha Solteira: Unesp, 2012.

FIGUEIREDO, M. S.; SANTOS, F. A.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M. Determination of the fluorescence quantum efficiency of the 1530 nm Er^{3+} doped glass by thermal lens spectrometry. In: ENCONTRO DA SBPMAT, 11., 2012, Florianópolis. **Proceedings...** Florianópolis: SBPMat, 2012.

FIGUEIREDO, M. S.; SANTOS, F. A.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C. Thermo-optical and optical properties of Er^{3+} doped tellurite glass. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 34., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SBF, 2011.

FIGUEIREDO, M. S.; SANTOS, F. A.; MORAES, J. C. S.; NARDI, J. A.; MONTEIRO, A. A.; CAPANEMA, W. A.; YUKIMITU, K. Optical and structural properties of Nb, Ti and W based tellurite glasses. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 34., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SBF, 2011.

SANTOS, F. A.; **FIGUEIREDO, M. S.**; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; BARBANO, E. C.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C. Third order nonlinearity of lithium tellurite glasses measured by Z-scan. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 34., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SBF, 2011.

SANTOS, F. A.; **FIGUEIREDO, M.S.**; YUKIMITU, K.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L.H.C.; MORAES, J. C. S. Linear and nonlinear refractive index of bismuth tellurite glasses. In: ENCONTRO DA SBPMAT, 10., 2011, Gramado. **Program book...** Gramado: SBPMat, 2011.

FIGUEIREDO, M. S.; SANTOS, F. A.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M. Applications of the Thermal Lens Spectrometry in the Characterization of Er³⁺ Doped Tellurite Glass. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTOACOUSTIC AND PHOTOTHERMAL PHENOMENA, 16., 2011, Merida, México. **Abstracts...** Merida: ICPMP, 2011.

REFERÊNCIAS

- 1 ZACHARIASEN, W. H. Note on a relation between the atomic arrangement in certain compounds, groups and molecules and the number of valence electrons. **Physical Review**, New York, v. 40, n. 6, p. 914-916, 1932.
- 2 ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola**, São Paulo, Ed. Esp., p. 9-20, fev. 2001.
- 3 SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. 291 p.
- 4 REDDY, A. A.; BABU, S. S.; PRADEESH, K.; OTTON, C. J.; PRAKASH, G. V. Optical properties of highly Er³⁺-doped sodium–aluminium–phosphate glasses for broadband 1.5 μm emission. **Journal of Alloys and Compounds**, New York, v. 509, n. 9, p. 4047-4052, 2011.
- 5 HALIMAH, M. K.; DAUD, W. M.; SIDEK, H. A. A.; ZAIDAN, A. W.; ZAINAL, A. S. Optical properties of ternary tellurite glasses. **Materials Science-Poland**, Wrocław, v. 28, n. 1, p. 173-180, 2010.
- 6 UPENDER, G.; RAMESH, S.; PRASAD, M.; SATHE, V. G.; MOULI, V. C. Optical band gap, glass transition temperature and structural studies of (100 – 2x)TeO₂–xAg₂O–xWO₃ glass system. **Journal of Alloys and Compounds**, New York, v. 504, n. 2, p. 468-474, 2010.
- 7 BOETI, N. G.; LOUSTEAU, J.; CHIASERA, A.; FERRARI, M.; MURA, E.; SCARPIGNATO, G.; ABRATE, S.; MILANESE, D. Thermal stability and spectroscopic properties of erbium-doped niobic-tungsten–tellurite glasses for laser and amplifier devices. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 132, n. 5, p.1265-1269, 2012.
- 8 MORAES, J. C. S.; NARDI, J. A.; SIDEL, S. M.; MANTOVANI, B. G.; YUKIMITU, K.; REYNOSO, V. C. S.; MALMONGE, L. F.; GHOFRANIHA, N.; RUOCCO, G.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M. Relation among optical, thermal and thermo-optical properties and niobium concentration in tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 356, n. 41-42, p. 2146-2150, 2010.
- 9 ROLLI, R.; MONTAGNA, M.; CHAUSSEMENT, S.; MONTEIL, A.; TIKHOMIROV, V. K.; FERRARI, M. Erbium-doped tellurite glasses with high quantum efficiency and broadband stimulated emission cross section at 1.5 μm. **Optical materials**, Amsterdam, v. 21, n. 4, p. 743-748, 2003.
- 10 EL-MALLAWANY, R. A. H. **Tellurite glasses handbook: physical properties and data**. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- 11 UDO, P. T. **Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio**. 2008. 134f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

- 12 SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; COELHO, A. A.; GAMA, S.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M.; BAESSO, M. L. Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with Er³⁺ and Yb³⁺. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 273, n. 1-3, p. 239-245, 2000.
- 13 EPSTEIN, R. I.; BROWN, J. J.; EDWARDS, B. C.; GIBBS, A. Measurements of optical refrigeration in ytterbium-doped crystals. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 90, n. 9, p. 4815-4819, 2001.
- 14 MENDOZA, U. R. R.; LALLA, E. A.; CÁCERES, J. M.; LÓPEZ, F. R.; LEÓN-LUÍS, S. F.; LAVÍN, V. Optical characterization, 1.5 μm emission and IR-to-visible energy upconversion in Er³⁺-doped fluorotellurite glasses. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 131, n. 6, p. 1239-1248, 2011.
- 15 JABA, N.; MANSOUR, H. B.; CHANPAGNON, B. The origin of spectral broadening of 1.53 μm emission in Er³⁺-doped zinc tellurite glass. **Optical materials**, Amsterdam, v. 31 p. 1242-1247, 2009.
- 16 FENG, S.; YU, C.; CHEN, L.; LI, S.; CHEN, W.; HU, L. Optimization of doping concentration in Er:tellurite glass based on heat analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 357, n. 1, p.140-144, 2011.
- 17 PELIÇON, E.; ROHLING, J. H.; MEDINA, A. N.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; SOUZA, D. F.; OLIVEIRA, S. L.; SAMPAIO, J. A.; LIMA, S. M.; NUNES, L. A. O.; CATUNDA, T. Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectrometry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 304, n. 1-3, p. 244-250, 2002.
- 18 AZEEM, P. A.; KALIDASAN, M.; REDDY, R. R.; RAMAGOPAL, K. Spectroscopic investigations on Tb³⁺ doped lead fluoroborate glasses. **Optics Communications**, Amsterdam, v. 285, n. 18, p.3787-3791, 2012.
- 19 KIK, P. G.; BRONGERSMA, M. L.; POLMAN, L. Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO₂. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 76, n. 17, p. 2325-2327, 2000.
- 20 YUKIMITU, K.; OLIVEIRA, R. C.; ARAUJO, E. B.; MORAES, J. C. S.; AVANCI, L. DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 426, n. 1-2, p. 157-161, 2005.
- 21 LIMA, S.; M; FALCO, W. F.; BANNWART, E. S.; ANDRADE, L. H. C.; OLIVEIRA, R. C.; MORAES, J. C. S.; YUKIMITU, K.; ARAUJO, E. B.; FALCÃO, E.; STEIMACHER, A. Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 352, n. 32, p. 3603-3607, 2006.

- 22 LIMA, S. M., ANDRADE, L. H. C., FALCÃO, E. A., STEIMACHER, A., ASTRATH, N. G. C. MEDINA, A. N., BAESSO, M. L., OLIVEIRA, R. C., MORAES, J. C. S., YUKIMITU, K. ARAÚJO, E. B. Inversion in the temperature coefficient of the optical path length close to the glass transition temperature in tellurite glasses. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 94, n. 25, p. 251903, 2009.
- 23 IDALGO, E.; ARAUJO, E. B.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; REYNOSO, V. C. S.; CARVALHO, C. L. Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite 20Li₂O–80TeO₂ glass crystallization. **Materials Science & Engineering A: Structural Materials: properties, microstructure and processing**, Amsterdam, v. 434, n. 1-2, p.13-18, 2006.
- 24 IDALGO, E.; ARAUJO, E. B. Induced crystallization on tellurite 20Li₂O–80TeO₂ glass. **Journal Physics D: Applied Physics**, Lausanne, v. 40, n. 11, p. 3494-3499, 2007.
- 25 SIDEL, S. M.; SANTOS, F. A.; GORDO, V. O.; IDALGO, E.; MONTEIRO, A. A.; MORAES, J. C. S.; YUKIMITU, K. Avrami exponent of crystallization in tellurite glasses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, New York, v. 106, n. 2, p. 613-618, 2011.
- 26 CAPANEMA, W. A ; YUKIMITU, K ; MORAES, J. C. S ; SANTOS, F. A ; FIGUEIREDO, M. S ; SIDEL, S. M ; REYNOSO, V. C. S ; SAKAI, O. A ; MEDINA, A. N. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. **Optical materials**, Amsterdam, v. 33, n. 11, p. 1569-1572, 2011.
- 27 SANTOS, F. A. **Geração de segundo harmônico em vidros teluritos TeO₂-LiNbO₃**. 2013. 70 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual de Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- 28 MANTOVANI, B. G. **Caracterização espectroscópica e termo-óptica de vidros telurito e aluminato de cálcio dopados com praseodímeo**. 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- 29 TERRA, I. A. A.; BORRERO-GONZÁLEZ, L. J.; FIGUEREDO, T. R.; ALMEIDA, J. M. P.; HERNANDES, A. C.; NUNES, L. A. O.; MALTA, O. L. Down-conversion process in Tb³⁺–Yb³⁺ co-doped Calibo glasses. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 132, n. 7, p. 1678–1682, 2012.
- 30 DUAN, Q.; QIN, F.; ZHANG, Z.; CAO, W. Quantum cutting mechanism in NaYF₄:Tb³⁺, Yb³⁺. **Optics Letters**, Washington-DC, v. 37, n. 4, p. 521-523, 2012.
- 31 EHRT, D. UV-absorption and radiation effects in different glasses doped with iron and tin in the ppm range. **Comptes Rendus Chimie**, Amsterdam, v. 5, n. 11, p. 679-692, 2002.
- 32 SMITH, B. C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- 33 LIMA, S. M. **Espectroscopia de lente térmica e lente de população em sólidos dopados com íons terras-raras**. 2003. 149 f. Tese (Doutorado e Física) - Instituto de Física de São Carlos – IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

- 34 JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, New York, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.
- 35 OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
- 36 PRADEESH, K.; OTON, C. J.; AGOTIYA, V. K.; RAGHAVENDRA, M.; PRAKASH, G. V. Optical properties of Er³⁺ doped alkali chlorophosphate glasses for optical amplifiers. **Optical materials**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 155-160, 2008.
- 37 CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II. Pm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, and Ho³⁺. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 49, n. 10, p. 4412-4423, 1968.
- 38 JIN, Z.; NIE, Q.; XU, T.; DAI, S.; SHEN, X.; ZHANG, X. Optical transitions and upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ codoped lead–zinc–tellurite oxide glass. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 104, n. 1, p. 62-67, 2007.
- 39 SAMPAIO, J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M. L.; CATUNDA, T. Fluorescence quantum efficiency of Er³⁺ in low silica calcium aluminate glasses determined by mode-mismatched thermal lens spectrometry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 351, n. 19-20, p. 1594-1602, 2005.
- 40 SANTOS, D. R. S.; SANTOS, C. N.; CAMARGO, A. S. S.; SILVA, W. F.; SANTOS, W. Q.; VERMELHO, M. V. D.; ASTRATH, N. G. C.; MALACARNE, L. C.; LI, M. S.; HERNANDES, A. C.; IBANEZ, A.; JACINTO, C. Thermo-optical characteristics and concentration quenching effects in Nd³⁺-doped yttrium calcium borate glasses. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 134, n. 12, p. 124503, 2011.
- 41 SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 165, n. 2-3, p. 385-396, 1992.
- 42 MESSIAS, D. N.; JACINTO, C.; V. BELL, M. J.; CATUNDA, T. Thermal and optical properties of Yb³⁺- and Nd³⁺-doped phosphate glasses determined by thermal lens technique. **Journal of Quantum Electronics**, Piscataway, v. 43, n. 9, p. 751-757, 2007.
- 43 BABU, P.; SEO, H. J.; KESAVULU, C. R.; JANG, K. H.; JAYASANKAR, C. K. Thermal and optical properties of Er³⁺-doped oxyfluorotellurite glasses. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 129, n. 5, p. 444-448, 2009.
- 44 ZHANG, L.; SUN, H.; XU, S.; LI, K.; HU, L. Broadband amplification and upconversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorophosphate glass. **Solid State Communications**, Amsterdam, v. 135, n. 7, p. 449-454, 2005.
- 45 DEVI, A. R.; JAYASANKAR, C. K. Optical properties of Er³⁺ ions in lithium borate glasses and comparative energy level analyses of Er³⁺ ions in various glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 197, n. 2-3, p. 111-128, 1996.

46 ZOU, X.; IZUMITANI, T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er³⁺-doped glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 68-80, 1993.

47 PATEL, D. N.; REDDY, R. B.; NASH-STEVENSON, S. K. Diode-pumped violet energy upconversion in BaF₂:Er³⁺. **Applied Optics**, Washington-DC, v. 37, n. 33, p. 7805-7808, 1998.

48 WANG, G.; ZHANG, J.; XU, S.; DAI, S.; HU, L.; JIANG, Z. Thermal analysis, spectra and laser properties of a new Yb³⁺-doped multicomponential tellurite-based glass. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 109, n. 1, p. 1-7, 2004.

49 MAN, S. Q.; ZHANG, H. L.; LIU, Y. L.; MENG, J. X.; PUN, E. Y. B.; CHUNG, P. S. Energy transfer in Pr³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite glasses. **Optical materials**, Amsterdam, v. 30, n. 2, p. 334–337, 2007.