



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São  
Luís – MA

**Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST**  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais  
- PPGCM



Rachel de Andrade Avelar da Silva

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS CÁLCIO-  
BOROTELURETOS CODOPADOS COM Er<sup>3+</sup>E Yb<sup>3+</sup>**

**Orientador:** Prof. Dr. Marcio José Barboza

**Coorientadora:** Profa. Dra. Franciana Pedrochi

Imperatriz - MA

Julho de 2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São  
Luís – MA

**Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST**  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais  
- PPGCM



Rachel de Andrade Avelar da Silva

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS CÁLCIO- BOROTELURETOS CODOPADOS COM $\text{Er}^{3+}$ E $\text{Yb}^{3+}$**

**Orientador:** Prof. Dr. Marcio José Barboza

**Coorientadora:** Profa. Dra. Franciana Pedrochi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Imperatriz - MA

Julho de 2018

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado da aluna **Rachel de Andrade Avelar da Silva** apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Marcio José Barboza (Orientador do Candidato)

PPGCM/UFMA

---

Prof. Dr. Alysson Steimacher

PPGCM/UFMA

---

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

DFI/UEM

Dedico esse trabalho aos meus pais Eider Avelar e Claudia Avelar.

“Nele estão ocultos todos os tesouros da  
sabedoria e do conhecimento” Colossenses 2:3

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pai, irmão e melhor amigo. Por não ter me deixado desistir em vários momentos dessa caminhada. Toda honra e glória seja dada a ti.

Aos meus pais Eider e Cláudia, por serem os maiores incentivadores dos meus sonhos. Vocês são o meu maior exemplo de vida. Amo vocês!

À minha irmã Rebeca, minha melhor amiga e companheira. Obrigada por sempre me apoiar e me incentivar a crescer cada vez mais. Te amo, mana!

A todos os meus amigos de turma do Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais em especial a Mônica Sá e Leo Sobreira por todo companheirismo e amizade confiados a mim.

Ao meu “irmão” e grande amigo Jheimison Gomes que foi muito importante no início dessa pesquisa, sempre disposto a me ajudar. Por toda motivação e ensinamentos. Eu não tenho palavras para descrever a minha imensa gratidão.

À minha “irmã” Millena Lima, e à Nayane Queiroz, a quem guardo grande admiração, que mesmo distante estavam sempre dispostas a me ajudar, meu muito obrigada!

Ao Fábio Hegeto pela disponibilidade e colaboração em me acompanhar nas medidas de luminescência e tempo de vida.

Ao Robson Muniz pelas medidas de Absorção óptica.

Ao João Vitor Neres pelas medidas de Calor Específico.

A todos os meus colegas do LEOF pelas colaborações nesta pesquisa e por todo companheirismo.

Ao “Quinteto Fantástico”, Luana Alves, Valéria Matos, Suzanny Lima e Anderson Ferreira por todo companheirismo, amizade e risadas sem fim.

A todos os professores do Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, pelos conhecimentos adquiridos por meio de vocês.

Ao professor Antônio Medina Neto, por disponibilizar a realização das medidas de Absorção óptica, Luminescência e Tempo de Vida no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

Aos queridos professores Alysson Steimacher, Franciana Pedrochi, a quem guardo profunda admiração, respeito e a pelas muitas contribuições nesse trabalho.

Ao professor Marcio José Barboza, por sempre se mostrar disposto a me aconselhar de maneira tão amigável, pela paciência e compreensão em relação as minhas limitações. Agradeço também, pelos muitos conhecimentos compartilhados durante esses meses e pela confiança de estar me orientando neste trabalho. Muito Obrigada!

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) pelo excelente curso ofertado e pela grande contribuição no desenvolvimento da pesquisa na Região Tocantina do Maranhão.

Às agências de fomento, CAPES, FAPEMA, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro possibilitando a realização desta pesquisa.

## RESUMO

Nesse estudo vidros Cálcio-Boroteluretos codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  foram sintetizados e caracterizados. As propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas foram investigadas em função do conteúdo de  $\text{Yb}^{3+}$ , por meio das medidas de difração de raio-X, densidade volumétrica, volume molar, espectroscopia Raman, espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier -FTIR, análise térmica diferencial-DTA, calor específico, índice de refração, absorção óptica, luminescência e tempo de vida radiativo em temperatura ambiente e em função da temperatura. As amostras foram preparadas pela técnica de fusão resfriamento, seguindo a composição:  $70 \text{ TeO}_2 - 17,0 \text{ B}_2\text{O}_3 - 7,0 \text{ CaF}_2 - (5,5-x) \text{ CaO} - 0,5 \text{ Er}_2 \text{ O}_3 - x\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x= 0; 1; 2; 3$  e  $5$  % em massa). Os vidros foram sintetizados com sucesso e o caráter amorfo das amostras confirmado por Difração de Raios-X. Os valores de densidade, volume molar e índice de refração aumentaram em função do conteúdo do  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Os resultados de Raman, FTIR e DTA confirmaram uma mudança estrutural dos vidros com a incorporação do óxido de itérbio. Os espectros de Raman e FTIR revelaram a presença  $\text{TeO}_4$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{BO}_3$  e oxigênios não ligados na estrutura dos vidros. As bandas de absorção óptica mostraram transições características do  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Os resultados de luminescência demonstraram um aumento da intensidade em  $\sim 1535$  nm, devido à transferência de energia entre os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e o  $\text{Er}^{3+}$ , os valores do tempo de vida radiativo demonstraram um pequeno decréscimo com o aumento de  $\text{Yb}^{3+}$ , devido a processos de relaxação cruzada entre os íons dopantes. As intensidades de emissão em  $\sim 1535$  nm diminuíram com o aumento da temperatura de 300 a 420 K. Os vidros Cálcio-Boroteluretos codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  apresentaram propriedades atrativas para uso em fibras ópticas, amplificadores ópticos e outros dispositivos fotônicos, como elevado índice de refração e alta emissão em  $\sim 1535$  nm.

**Palavras- Chave:** Codopagem, Érbio, Itérbio, Vidros Ópticos



## ABSTRACT

In this study,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped Calcium-Borotellurite glasses were synthesized and characterized. Structural (X-ray diffraction, volumetric density, molar volume, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared-FTIR spectroscopy), thermal (differential thermal analysis -DTA and specific heat), optical and spectroscopic (refraction index, Optical absorption, luminescence and a radiative lifetime at room temperature, luminescence and a radiative lifetime as a function of temperature) properties were investigated as a function of  $\text{Yb}^{3+}$  content. The samples were prepared by melt-quenching technique, following the composition:  $70 \text{ TeO}_2 - 17,0 \text{ B}_2\text{O}_3 - 7,0 \text{ CaF}_2 - (5,5-x) \text{ CaO} - 0,5 \text{ Er}_2 \text{O}_3 - x \text{ Yb}_2\text{O}_3$  ( $x= 0; 1; 2; 3$  and  $5 \text{ wt}\%$ ). The glasses were successfully synthesized and the amorphous character of samples confirmed by X-ray diffraction. The values of density, molar volume and refractive index increased as a function of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  content. The Raman, FTIR and DTA results confirm the structural change of the glasses with incorporation of  $\text{Yb}^{3+}$ . The spectra Raman and FTIR show the presence  $\text{TeO}_4$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{BO}_3$  and non-bridging oxygens in the structure of glasses. The glass transition temperature ( $T_g$ ) and specific heat of the samples decreased with insertion of  $\text{Yb}^{3+}$ . The optical absorption bands showed characteristic transitions of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . The luminescence results show an increase of intensities at  $\sim 1535 \text{ nm}$  as a function of  $\text{Yb}^{3+}$  content, due to energy transfer between  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions. The values radiative lifetime values decreased with increase of  $\text{Yb}^{3+}$  due to cross-relaxation between doping ions. The emission intensity at  $\sim 1535 \text{ nm}$  decreased with the increase of temperature from  $300$  to  $420 \text{ K}$ . The calcium borotellurite glasses codoped with  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  presented attractive properties for applications as optical fiber, optical amplifiers or other photonic devices, such as high refraction index and high emission intensity at  $\sim 1535 \text{ nm}$ .

**Keywords:** Codoped, Erbium, Ytterbium, Optical glasses

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Diagrama do volume versus a temperatura para a formação de um Vidro e um Sólido Cristalino (Adaptado, [1]).....	6
<b>Figura 2:</b> Fração de $\text{BO}_4$ em função da concentração de Telúrio (Adaptado, [2]).....	8
<b>Figura 3:</b> Diagrama de Energia do $\text{Yb}^{3+}$ (Adaptado, [3,4]).....	11
<b>Figura 4:</b> Diagramas de níveis de energia do íon érbio ( $\text{Er}^{3+}$ )(Adaptado, [3]).....	13
<b>Figura 5:</b> Ilustração esquemática dos principais mecanismos de TE [5].....	14
<b>Figura 6:</b> Diagrama dos níveis de energia dos íons $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ ilustrando a transferência de energia do $\text{Yb}^{3+}$ para o $\text{Er}^{3+}$ [6] .....	15
<b>Figura 7:</b> Espectro de emissão relativo a transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , excitado em 976 nm [7].....	16
<b>Figura 8:</b> Dependência da intensidade da fotoluminescência em 2,8 $\mu\text{m}$ das amostras estudadas em função da concentração de Er [8].....	17
<b>Figura 9:</b> Espectro de emissão no visível da amostra dopada com 1% em peso de $\text{Er}_2\text{O}_3$ [9].....	18
<b>Figura 10:</b> Espectro de emissão no visível das amostras codopadas de 1-5% em peso de $\text{Yb}_2\text{O}_3$ [9].....	18
<b>Figura 11:</b> Espectros de absorção dos vidros Zinco-Boroteluretos codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ na região UV-Vis-NIR[10].....	19
<b>Figura 12:</b> Curva de DTA para amostra Base mostrando temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) e temperatura de pico de cristalização ( $T_p$ ).....	25
<b>Figura 13:</b> Representação do calorímetro e seus componentes utilizados nas medidas de calor específico ( $c_p$ ) (Adaptado, [11]).....	26
<b>Figura 14:</b> Ilustração do esquema experimental utilizado para a medida do calor específico das amostras Er:CaBTeYbX (Adaptado, [11]).....	27
<b>Figura 15:</b> Esquema experimental utilizado para as medidas do ângulo de Brewster ( $\theta_i$ ) dos vidros Er:CaBTeYbX ( Adaptado, [12]).....	29
<b>Figura 16:</b> Monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra Er:CaBTeYb3.....	30
<b>Figura 17:</b> Ilustração esquemática do processo de absorção[13].....	31
<b>Figura 18:</b> Ilustração do sistema experimental utilizado para a medida de Luminescência (Adaptado, [12]).....	33
<b>Figura 19:</b> Ilustração do sistema experimental utilizado para a medida de Tempo de Vida (Adaptado, [12]).....	34

<b>Figura 20:</b> Curva de decaimento da emissão para amostra Er:CaBTeYb5 em 300 K .....	34
<b>Figura 21:</b> Ilustração do sistema experimental utilizado para a medida de Luminescência em função da Temperatura (Adaptado, [4]).....	35
<b>Figura 22:</b> Ilustração do sistema experimental utilizado para a medida de Tempo de Vida em função da temperatura (Adaptado, [4]).....	36
<b>Figura 23:</b> Difratomogramas de Raio-X das amostras Er:CaBTYbX .....	37
<b>Figura 24:</b> Densidade volumétrica e volume molar da série de amostras Er:CaBTeYbX em função da concentração de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38
<b>Figura 25:</b> Espectros Raman dos vidros Er:CaBTYbX .....	40
<b>Figura 26:</b> Espectros de FTIR dos vidros Er:CaBTYbX .....	42
<b>Figura 27:</b> Espectro de FTIR deconvoluído da amostra base.....	44
<b>Figura 28:</b> Fração de boro tetracoordenado (N <sub>4</sub> ) em função da concentração de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45
<b>Figura 29:</b> Calor específico das amostras Er:CaBTYbX em função da concentração de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
<b>Figura 30:</b> Índice de refração dos vidros Er:CaBTeYbX em função da concentração de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
<b>Figura 31:</b> Polarizabilidade eletrônica dos vidros Er:CaBTeYbX em função da concentração de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49
<b>Figura 32:</b> Espectros do coeficiente de absorção dos vidros Er:CaBTeYbX. No detalhe: coeficiente de absorção em 980 nm em função da concentração iônica por cm <sup>3</sup> do Yb <sup>3+</sup> .....	51
<b>Figura 33:</b> Espectros de emissão em ~1535 nm ( <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> ), excitação em 975 nm, dos vidros Er:CaBTeYbX.....	52
<b>Figura 34:</b> Diagrama simplificado dos níveis de energia do E <sup>3+</sup> e do Yb <sup>3+</sup> , com as transições observadas para a excitação em 975 nm dos vidros Er:CaBTeYbX [2] .....	54
<b>Figura 35:</b> Distância Interiônica dos íons Er <sup>3+</sup> - Yb <sup>3+</sup> em função da concentração de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%massa) .....	55
<b>Figura 36:</b> Intensidade de emissão em ~1535 nm em função da distância interiônica dos íons Er <sup>3+</sup> - Yb <sup>3+</sup> dos vidros Er:CaBTeYbX.....	56
<b>Figura 37:</b> Curvas de decaimento do estado excitado da transição <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> dos íons do Er <sup>3+</sup> dos vidros Er:CaBTeYbX .....	57

<b>Figura 38:</b> Tempo de vida da emissão em ~1535 nm em função da concentração de $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , com excitação em 975 nm, dos vidros Er:CaBTeYbX excitados em 975 nm .....	58
<b>Figura 39:</b> Tempo de vida dos vidros Er:CaBTeYbX excitados em 975 nm, em função da distância interiônica dos íons $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ .....	59
<b>Figura 40:</b> Intensidade de Emissão em ~1530 nm do vidro Er:CaBTeYb5 (excitado em 975 nm) em função da temperatura .....	61
<b>Figura 41:</b> Intensidade de Emissão em ~1535 nm dos vidros Er:CaBTeYbX em função da temperatura, normalizados em 300 K .....	62
<b>Figura 42:</b> Tempo de vida em ~1530 nm dos vidros Er:CaBTeYbX em função da temperatura .....	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Configuração eletrônica dos íons terras raras [14].....	10
<b>Tabela 2.</b> Composição da série de amostras Er:CaBTeYbX .....	20
<b>Tabela 3:</b> Valores da massa molar, densidade e volume molar dos vidros Er:CaBTeYbX.....	39
<b>Tabela 4:</b> Dados de DTA para os vidros Base, Er:CaBTYb2 e Er:CaBTYb5 .....	46
<b>Tabela 5:</b> Valores do índice de refração, refratividade molar, polarizabilidade eletrônica dos vidros Er:CaBTeYbX .....	50
<b>Tabela 6:</b> Número de íons Yb <sup>3+</sup> por cm <sup>3</sup> , distância interiônica entre Er <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> e tempo de vida radiativo das amostras Er:CaBTeYbX .....	60

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	4
2.1 Definição de Vidros .....	4
2.2 Teorias de formação vítrea .....	6
2.2.1 Teoria Estrutural .....	6
2.3 Vidros Boroteluretos .....	7
2.4 Terras Raras .....	9
2.4.1 Terra Rara Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) .....	11
2.4.2 Terra Rara Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) .....	12
2.5 Processos de Transferência de Energia .....	13
2.6 A codopagem entre o $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ .....	15
2.7 Vidros codopados com $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ .....	16
<b>CAPÍTULO 3: MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	20
3.1 Síntese das Amostras .....	20
3.2 Caracterizações Estruturais .....	21
3.2.1 Difração de Raio-X .....	21
3.2.2 Densidade Volumétrica e Volume Molar .....	22
3.2.3 Espectroscopia Raman .....	23
3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	24
3.3 Caracterizações Térmicas .....	24
3.3.1 Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	24
3.3.2 Calor Específico ( $C_p$ ) .....	26
3.4 Caracterizações Ópticas e Espectroscópicas .....	28
3.4.1 Índice de Refração .....	28
3.4.2 Coeficiente de Absorção Óptica .....	31
3.4.3 Luminescência e Tempo de Vida .....	32
3.4.4 Luminescência e Tempo de Vida em função da Temperatura .....	35
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36
4.1 Caracterizações Estruturais .....	36
4.1.1 Difração de Raio-X .....	36
4.1.2 Densidade e Volume Molar .....	37

<b>4.1.3 Espectroscopia Raman</b> .....	39
<b>4.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	41
<b>4.2 Caracterizações Térmicas</b> .....	45
<b>4.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	45
<b>4.2.2 Calor Específico (<math>C_p</math>)</b> .....	46
<b>4.3 Caracterizações Ópticas e Espectroscópicas</b> .....	47
<b>4.3.1 Índice de Refração</b> .....	47
<b>4.3.2 Coeficiente de Absorção UV-VIS-NIR</b> .....	50
<b>4.3.3 Luminescência</b> .....	52
<b>4.3.4 Tempo de vida</b> .....	56
<b>4.3.5 Luminescência e Tempo de Vida em função da Temperatura</b> .....	60
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO</b> .....	64
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	65

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Acredita-se que a história dos vidros iniciou-se no Oriente Médio a 4000 anos a.C, sendo utilizado principalmente para ornamentação. Com a introdução da técnica de sopro, por volta de 200 anos a.C, os vidros começaram a ser produzidos em grande escala e com diversas aplicações, como utensílios domésticos (copos e garrafas), janelas e vitrais, adornos e ferramentas. Atualmente, o vidro é de fundamental importância em vários aspectos das atividades humanas, seja nas telas dos televisores, nas ruas ao observar as vitrines das lojas ou mesmo acessando a internet por meio de fibras ópticas [1].

A classificação dos vidros é definida por suas propriedades que, por sua vez, dependem da composição do material. Eles podem ser classificados como vidros semicondutores e vidros ópticos, entre outros. Os vidros ópticos têm despertado grande interesse, principalmente em aplicação em dispositivos fotônicos, sendo esta uma das principais motivações desta pesquisa. A principal aplicação de tais dispositivos são em amplificadores ópticos para telecomunicações, matrizes para dispositivos lasers e guias de onda [2–6].

Muitas destas aplicações são possíveis devido às propriedades luminescentes de íons lantanídeos trivalentes incorporados à matriz hospedeira, podendo esta ser cristalina ou vítrea. A matriz possui forte influência nas características de emissão do íon dopante, bem como na largura de banda e seções de choque das transições. Sendo assim, a escolha da matriz vítrea é muito importante e será influenciada pela aplicação do material. As principais vantagens de uma matriz vítrea em relação a uma matriz cristalina são a homogeneidade e a facilidade de fabricação, possibilitando a produção em vários formatos e tamanhos [2,7,8].

Um dos íons terras raras mais estudados, em matrizes vítreas, é o érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ), sendo este um dos dopantes utilizados neste estudo. Ele tem sido muito explorado na pesquisa devido à sua transição em 1535 nm, que é de grande interesse para o desenvolvimento de lasers e na amplificação de sinais em comunicação óptica. Porém, a absorção óptica do érbio são fracas para comprimentos de ondas acima de 550 nm. A codopagem com o íon itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) na matriz vítrea aumenta a absorção da energia de excitação do íon érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ), por meio de transferência de energia, melhorando a eficiência de suas transições [9–15].



Muitas pesquisas estudaram a transferência de energia do itérbio, para outros íons terras raras, a fim de melhorar a luminescência do íon dopante em um determinado comprimento de onda. O diagrama de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  é muito simples, apresentando apenas um nível no estado fundamental e outro no estado excitado, com um *gap* de energia muito alto, de  $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ , dificultando a ocorrência de transições não radiativas e favorecendo uma alta eficiência quântica de luminescência [16–20].

Em relação à matriz hospedeira, a base vítrea escolhida para o desenvolvimento deste trabalho foi a Cálcio-Borotelureto (CaBTe). Em 2013, foi desenvolvida uma série de vidros Cálcio-Borotelureto para o trabalho de dissertação do aluno Edson Carvalho da Paz, sob orientação do Prof. Dr. Alysson Steimacher. No trabalho foram sintetizadas seis amostras de vidros CaBTe com diversas composições, avaliando a habilidade de formação vítrea [21]. As amostras seguiram a estequiometria:  $10\text{CaF}_2 - (30 - 0,4x) \text{CaO} - (60-0,6x) \text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2$ , em que  $x = 20, 25, 30, 35, 40$  e  $50\%$  em massa. O sistema CaBTe apresentou uma boa habilidade de formação vítrea, com destaque para a matriz de maior teor de  $\text{TeO}_2$  (CBT50), que se mostrou a mais indicada para trabalhos futuros com dopagem de alguns íons terras raras como o  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Dentre as características dessa matriz vítrea, pode-se destacar a ampla faixa de transmitância (350 a 2250 nm), boa estabilidade térmica ( $\sim 181^\circ\text{C}$ ) e alto índice de refração ( $\sim 1,71$ ).

A partir desses resultados, em 2015, os alunos Jheimison Gomes e Millena Lima, sob a orientação do Prof. Dr. Márcio Barboza [22,23] desenvolveram uma nova série de vidros Cálcio-Boroteluretos, dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , respectivamente. As amostras vítreas do trabalho do aluno Jheimison Gomes seguiram a seguinte composição:  $10\text{CaF}_2 - (29,9- 0,4x) \text{CaO} - (60 - 0,6x) \text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ , em que,  $x = 10, 16, 22, 30$  e  $50 \%$  em mol. Os resultados demonstraram que as amostras com maior concentração de  $\text{TeO}_2$  (Er:CaBTe50) obtiveram uma maior intensidade de emissão em  $\sim 1530 \text{ nm}$  quando excitados em  $975 \text{ nm}$ . As amostras vítreas do trabalho da aluna Milena Lima seguiram a seguinte composição:  $10\text{CaF}_2 - (29,5- 0,4x) \text{CaO} - (60 - 0,6x) \text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ , em que,  $x = 10, 16, 22, 31$  e  $54 \%$  em mol. Os vidros apresentam valores de  $\sim 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  para a seção transversal de emissão da transição  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  referente ao pico centrado em  $975 \text{ nm}$ . Esses valores são altos quando comparados a outros vidros dopados com  $\text{Yb}^{3+}$ , como os vidros teluretos e fosfatos, tornando-os bons candidatos a serem codopados.

Deste modo, dando continuidade aos estudos de pesquisa sobre bases vítreas Cálcio-Boroteluretos dopadas com íons terras raras, este trabalho tem como objetivo sintetizar uma série de amostras vítreas Cálcio-Boroteluretos com 70% de TeO<sub>2</sub> em massa codopadas com érbio e itérbio, variando as concentrações de Yb<sup>3+</sup> em 1; 2; 3 e 5% em massa, a fim de aumentar as bandas de absorção do Er<sup>3+</sup>, por meio de transferência de energia do Yb<sup>3+</sup> para Er<sup>3+</sup>, melhorando a eficiência de luminescência na região de 1535 nm do Er<sup>3+</sup> quando excitados em 975 nm.

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos. A introdução compõe o capítulo um. No capítulo dois, a fundamentação teórica, na qual aborda-se oito temas principais: Definição de vidros; Teorias de formação vítrea; Terras Raras; Terra Rara Itérbio; Terra Rara Érbio; Processos de transferência de energia; A codopagem entre o Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> e Vidros codopados com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. No capítulo 3, está descrita a metodologia empregada na síntese dos vidros, os reagentes utilizados, bem como todos os equipamentos e processos experimentais envolvidos nas técnicas de caracterizações propostas. O capítulo quatro apresenta os resultados e discussão. Esse capítulo foi subdividido em três partes; Caracterizações estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas. O capítulo cinco apresenta as conclusões da referida pesquisa.

## CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Definição de Vidros

A definição do vidro é relativamente recente e passou por algumas mudanças e evoluções. Uma das primeiras definições sobre vidro foi proposta por Michael Faraday em 1830, a qual definiu o material vítreo como “mais aparentado a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si.” Os primeiros estudos sobre a definição dos vidros foram baseados no conceito de viscosidade dos sólidos. Esse conceito define que um sólido é um material rígido, que não escoar quando submetido a forças moderadas. Sendo assim, definiu-se vidro como: “um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização [6]”.

Em 1921, surgiu a Hipótese do Cristalito, no intuito de explicar a estrutura dos vidros. Essa teoria foi proposta por Lebedev e ela considerava os vidros como “um fundido comum consistindo em cristais altamente dispersos [6]”. Essa teoria, hoje em dia, está completamente descartada, pois por meio da técnica de difração de raio-X, pode-se constatar que os vidros não possuem um arranjo periódico de longo alcance, sendo considerado um sólido não cristalino. Em 1932, Zachariasen, em seu artigo *The Atomic Arrangement in Glass*, assumiu que o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional que não apresentava simetria, nem periodicidade de longo alcance, diferente dos cristais [24].

Uma das definições mais completas sobre a definição dos vidros, encontrada na literatura, foi proposta pelo comitê do *U. S. National Research Council*, que diz: “O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea”. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação às suas respectivas fases cristalina e líquida [1].

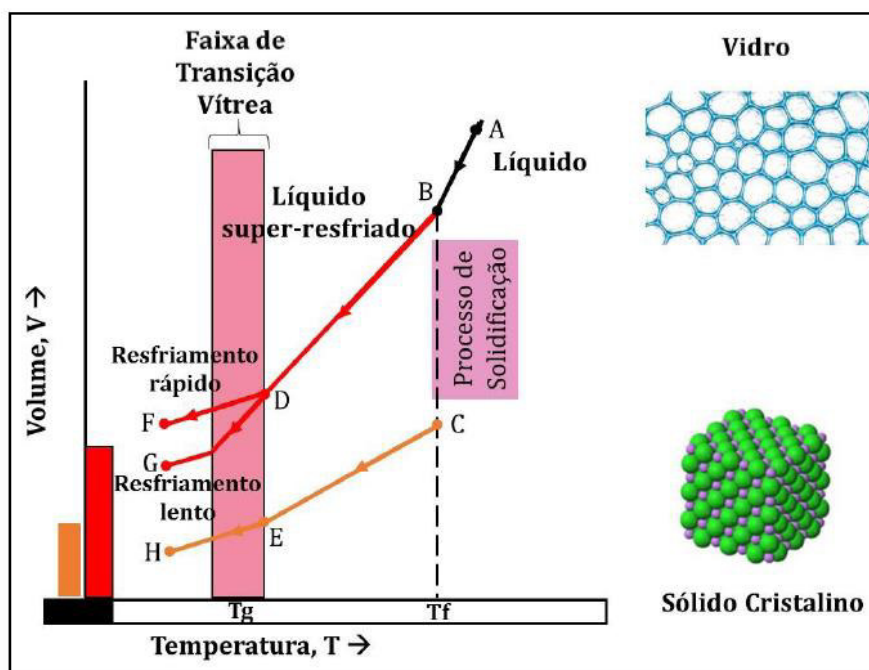
James E. Shelby, em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology*, definiu o vidro como “um sólido amorfo com ausência completa de ordem de longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Portanto, qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, sintetizado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro” [25]. Em 2017, o vidro foi definido por Zanotto como: “um estado fora do equilíbrio termodinâmico (estado em que os equilíbrios

térmico, químico e mecânico ocorrem simultaneamente) e não cristalino da matéria, que parece sólido em uma curta escala de tempo, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido” [26].

A transição vítrea pode ser definida como, a faixa de temperatura em que o material passa do estado líquido super-resfriado para o estado vítreo. Para melhor entendimento, observa-se o diagrama de volume *versus* temperatura apresentado na figura 1. Assumindo o material no estado líquido e diminuindo a temperatura gradativamente, chega-se a temperatura de fusão e nesse ponto pode ocorrer dois fenômenos [27,28]:

1-Se a taxa de resfriamento for lenta, o material pode cristalizar a partir da temperatura de fusão ( $T_f$ ), em que o volume específico passa por uma descontinuidade representada pela curva BC, e com a crescente diminuição da temperatura o sólido sofre uma maior contração, como pode ser observado nas curvas CE e EH.

2-Se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, o material passa para um estado líquido super-resfriado, sem que aconteça a descontinuidade do volume específico em  $T_f$ , a curva BD representa este fenômeno e na medida em que a temperatura diminui, de B para D, há um aumento contínuo da viscosidade de aproximadamente  $10^{13}$  P.s. Nesse momento, o vidro entra em uma região denominada região de transição vítrea ( $T_g$ ), que depende da taxa de aquecimento ou resfriamento do material. A diferença de caminhos de D para F e G, se deve às diferentes taxas de resfriamento do material.



**Figura 1:** Diagrama do volume *versus* temperatura para a formação de um Vidro e um Sólido Cristalino (Adaptado, [29])

## 2.2 Teorias de formação vítrea

No tópico anterior foram discutidos os conceitos que definem um material vítreo. Conclui-se então, que todo sólido amorfo, inorgânico, orgânico ou metálico que exibe uma região de transição vítrea, é um vidro. Mas, quais substâncias têm a maior tendência de se apresentarem no estado vítreo? Para responder essa pergunta, existem duas abordagens principais, a teoria estrutural e a cinética. A teoria estrutural, explica a capacidade de formação vítrea a partir de características químicas e estruturais dos formadores. A teoria cinética, afirma que toda substância tem capacidade de formar um vidro, desde que se evite a cristalização.

### 2.2.1 Teoria Estrutural

Devido às inúmeras substâncias formadoras de vidros, abordaremos somente a classe dos vidros óxidos, que é a de interesse neste trabalho. A teoria mais antiga de formação dos vidros se baseia nas observações de Goldschmidt (1926), a mesma afirmava que vidros com a fórmula geral  $R_nO_m$  se formavam com maior facilidade se a razão dos raios iônicos do cátion R e do oxigênio se encontra na faixa entre 0,2 e 0,4; pois desta

forma os vidros tinham uma maior tendência em ter uma configuração tetraédrica. Como esta era uma característica comum a todos os vidros conhecidos naquela época, ele acreditava que para a formação de um vidro esses requisitos eram imprescindíveis. Porém, existiam algumas exceções como o óxido de berílio, que mesmo satisfazendo as condições acima não vitrificava [25].

Em 1932, as ideias de Goldschmidt foram estendidas por Zachariasen em um dos principais estudos sobre a formação de vidros óxidos pelo processo fusão-resfriamento, no qual ele explicava a razão pelo qual alguns números de coordenação favoreciam a formação dos vidros. Segundo Zachariasen, havia algumas regras e critérios aplicados a formação de um vidro óxido  $A_2O_3$ , sendo elas [24]:

- (a) Os átomos de oxigênio não podem estar ligados a mais de dois cátions da rede;
- (b) O número de átomos de oxigênio ao redor do cátion deve ser pequeno;
- (c) Os poliedros de oxigênio compartilham apenas vértices e não arestas ou faces;
- (d) Pelo menos três vértices de cada poliedro de oxigênio são compartilhados para garantir uma rede tridimensional.

Diante deste contexto, Stanworth procurou justificar o papel de diferentes tipos de cátions em um vidro misto, com base na eletronegatividade dos mesmos. Os cátions, cuja ligação com oxigênio fosse algo em torno de 50% iônica e 50% covalente, atuariam como formadores de rede. Outros cátions, com eletronegatividades muito baixa, e cuja ligação com o oxigênio apresentasse um caráter fortemente iônico, causariam uma descontinuidade na rede, ou seja, sua quebra, sendo batizados de modificadores de rede. E os cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas que, misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, foram classificados como intermediários [25].

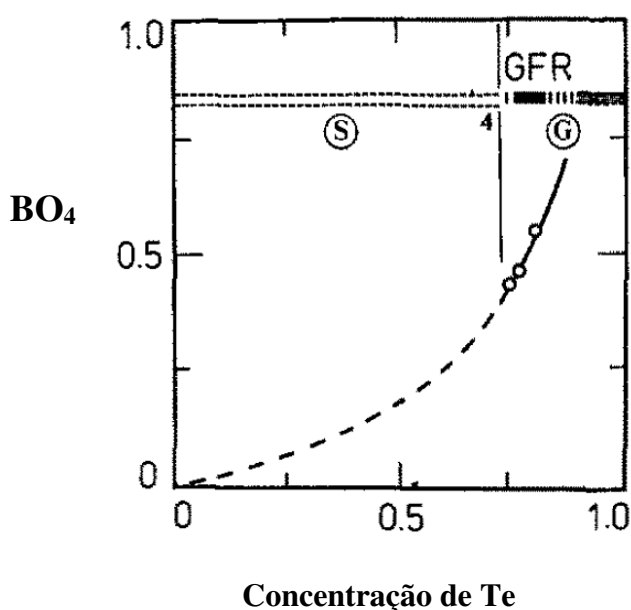
### **2.3 Vidros Boroteluretos**

Os vidros boroteluretos têm como principais formadores os compostos boro ( $B_2O_3$ ) e telúrio ( $TeO_2$ ). Tendo em vista a dificuldade de formação vítrea dos vidros teluretos, eles em sua grande maioria são combinados a outros compostos. A adição de  $B_2O_3$  traz algumas melhorias para os vidros teluretos, principalmente na estabilidade térmica, química e na capacidade de formação do sistema vítreo [17,30]. Os vidros boroteluretos exibem propriedades apreciáveis como: facilidade de formação vítrea,

estabilidade térmica alta, boa durabilidade química e boa transmissão no infravermelho [31,32]. Essas características possibilitam muitas aplicações tecnológicas como na microeletrônica e óptica-acústica.

Uma das primeiras pesquisas sobre os vidros boroteluretos foi realizada em 1984 por Bürguer e colaboradores[33]. O trabalho tinha como principais objetivos estudar a zona de miscibilidade do  $\text{TeO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  em diversas composições, as fases coexistentes, bem como as propriedades espectroscópicas e estruturais dos vidros produzidos. Como resultado, eles observaram que composições entre 3,9 a 73,6 % mol de  $\text{TeO}_2$  a 873 K, eram miscíveis e constataram a separação das fases estáveis e metaestáveis. Verificou-se também, que o aumento da concentração do dióxido de telúrio no sistema binário aumenta a densidade, o índice de refração, o coeficiente de expansão térmica e reduz a temperatura de transição vítrea [33].

Em relação à estrutura dos vidros estudados por Bürguer foram encontradas unidades estruturais de  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$  e fragmentos de triboratos e diboratos. A adição de outros compostos na rede vítrea gera mudanças nas principais unidades estruturais dos vidros boroteluretos,  $\text{BO}_3$  e  $\text{TeO}_4$ . Há uma conversão de unidades  $\text{BO}_3$  em  $\text{BO}_4$  e das unidades  $\text{TeO}_4$  em  $\text{TeO}_3$ , ocasionando oxigênios não ligados (NBO's) na rede vítrea [31]. Pequenas quantidades de dióxido de telúrio também geram a conversão de unidades  $\text{BO}_3$  em  $\text{BO}_4$ , na figura 2 podemos observar esse comportamento [33].



**Figura 2:** Fração de  $\text{BO}_4$  em função da concentração de Telúrio (Adaptado, [33])

Os vidros boroteluretos podem ter suas propriedades melhoradas com a inserção de outros compostos, isso foi observado por Paz et al em sua pesquisa [21]. Ele adicionou na base vítrea dois modificadores de rede, o óxido de cálcio (CaO) e o fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>). Os vidros Cálcio-Boroteluretos apresentaram alta estabilidade térmica, quando comparados aos vidros binários B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> estudados por Yardimci [30] e larga janela óptica de transmissão, o que torna esses vidros bons candidatos a serem dopados com íons terras raras. Queiroz [34], Gomes [35] e Lima [22] realizaram estudos introduzindo os terras raras Sm, Er, e Yb nessa base vítrea, respectivamente. Eles constaram que os vidros Cálcio-Boroteluretos dopados com íons terras raras têm propriedades promissoras, com possível utilização em dispositivos fotônicos.

## 2.4 Terras Raras

Os elementos Terras Raras (TR) têm sido muito utilizados para aplicações tecnológicas, como produção de catalisadores, tratamento de emissões automotivas, fabricação de lasers, dentre outras [36]. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [37], os TR são os elementos pertencentes à família dos lantanídeos, grupo III-B da Tabela Periódica. Eles apresentam número atômico (Z), entre 57 e 71, os elementos escândio (Sc) com Z=21 e ítrio (Y) com Z=39, também fazem parte deste grupo, por apresentarem características semelhantes aos lantanídeos. Os lantanídeos possuem a distribuição eletrônica base do gás nobre xenônio [Xe], sendo ela 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup>, com a exceção do escândio e do ítrio. A configuração eletrônica preenche sequencialmente a camada 4f<sup>N</sup>, sendo N o número de elétrons, podendo variar de 1 a 14. A posição dos picos de absorção, bem como suas propriedades espectroscópicas, derivam de suas configurações [36,38]. Na tabela 1 são apresentadas as configurações eletrônicas dos íons terras raras.



**Tabela 1:** Configuração eletrônica dos íons terras raras [39]

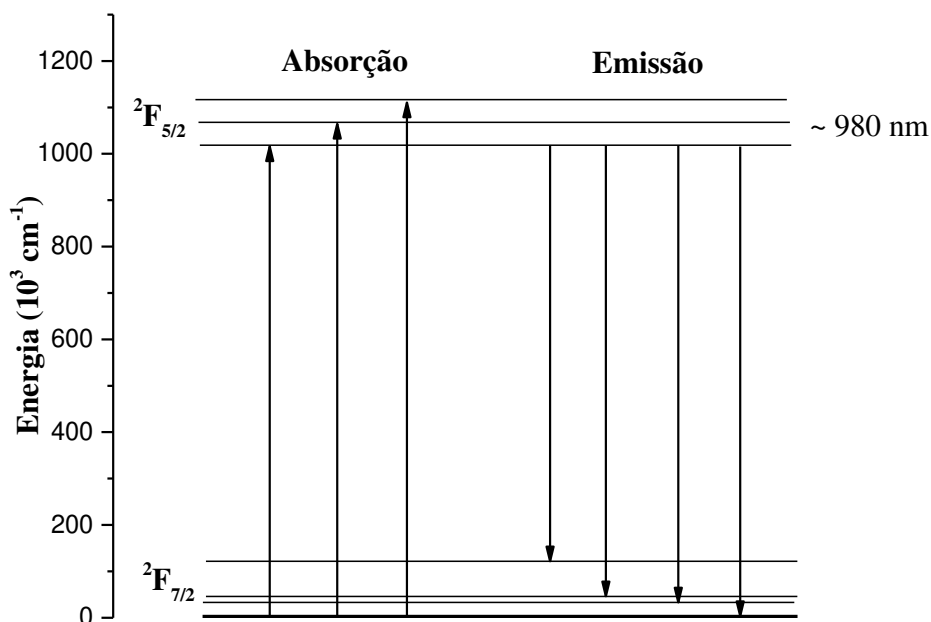
NÚMERO ATÔMICO	ELEMENTO QUÍMICO	SÍMBOLO QUÍMICO	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA NEUTRA	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA ÍON TRIVALENTE
57	Lantânio	La	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>0</sup>
58	Cério	Ce	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
59	Praseodímio	Pr	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>
60	Neodímio	Nd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
61	Promécio	Pm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>
62	Samário	Sm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>
63	Európio	Eu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
64	Gadolínio	Gd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
65	Térbio	Tb	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>
66	Disprósio	Dy	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>
67	Hólmio	Ho	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>
68	Érbio	Er	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>
69	Túlio	Tm	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>
70	Ítérbio	Yb	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>
71	Lutécio	Lu	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>

Outra característica importante dos terras raras é seu estado de oxidação, que pode ser divalente, trivalente e tetravalente, porém em sua grande maioria são trivalentes por ser o estado de oxidação mais estável termodinamicamente. Os íons terras raras, possuem um forte efeito de blindagem dos elétrons das camadas externas 5d e 6s, este fenômeno faz com que a influência do campo cristalino da matriz hospedeira seja pequena, fazendo com que a interação dos elétrons da subcamada 4f seja fraca com os íons vizinhos. Por isso os íons TR<sup>3+</sup>, apresentam espectros de luminescência com bandas estreitas e sem muitas alterações no perfil quando colocadas em diferentes matrizes [40,38].

As propriedades dos materiais luminescentes são advindas das transições entre as camadas 4f-4f, entretanto essas transições via dipolo elétrico são proibidas por Laporte. Porém, em 1962, com o estudo de Judd[41] e Ofelt [42], essas transições “proibidas” foram explicadas, os pesquisadores sugeriram que há uma distorção do movimento eletrônico pela interação do campo cristalino, em que ocorre uma mistura de paridade dos estados de transição gerando algumas combinações possíveis e possibilitando a ocorrência dessas transições.

### 2.4.1 Terra Rara Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ )

O terra rara itérbio é extraído do minério Yterbia, e foi descoberto em 1878 por Marignac. Possui número atômico 70 e configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$  em seu estado fundamental e  $[\text{Xe}] 4f^{13}$  em seu estado trivalente [43]. O íon itérbio tem sido muito utilizado como doador de energia para outro íon, devido a uma seção de choque de absorção que chega a ser 10 vezes maior do que de outros terras raras. Ele apresenta dois níveis de energia, o fundamental e o excitado, sendo um dos esquemas de energia mais simples entre os TR, como pode ser visto na figura 3.



**Figura 3:** Diagrama de Energia do  $\text{Yb}^{3+}$  (Adaptado, [44,22])

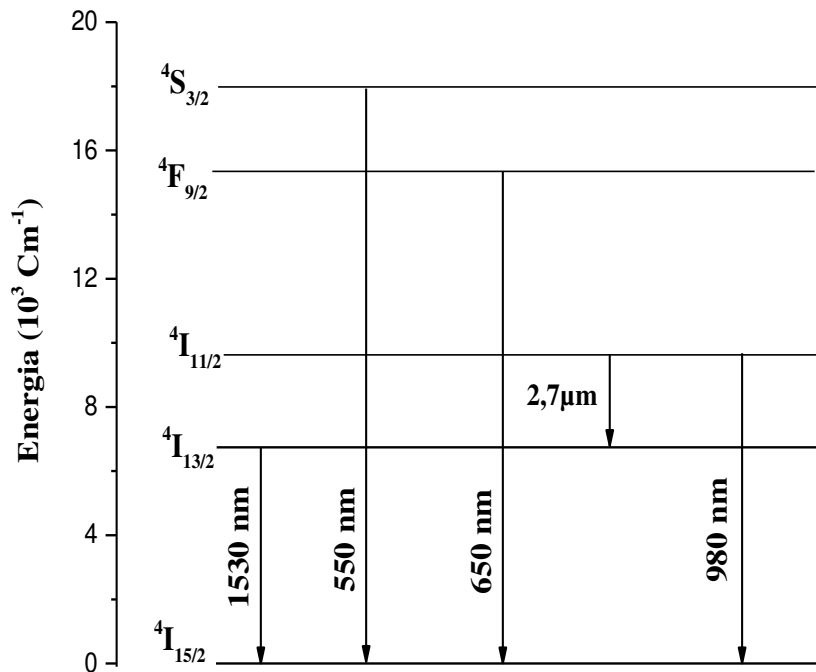
O *band gap* entre o estado fundamental e o excitado é da ordem de  $10000 \text{ cm}^{-1}$  e não há níveis intermediários, tornando quase impossível os decaimentos não radiativos e *quenching* de concentração [45,46]. Deste modo, apresenta alta eficiência quântica de luminescência, podendo doar energia para outros íons. Devido a estas propriedades, o íon itérbio têm sido muito utilizado em sistemas multidopados, com a finalidade de melhorar

a luminescência do íon dopante em um determinado comprimento de onda, sendo este um dos principais objetivos desta pesquisa [13,19,20].

#### 2.4.2 Terra Rara Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ )

O Terra rara érbio foi descoberto em 1842 por Monsander. A principal extração dele é do minério Gadolinita, porém só em 1905 que o óxido ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) foi isolado com alto grau de pureza. Ele possui número atômico  $Z=68$  e configuração eletrônica  $[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$  no estado fundamental e  $[\text{Xe}] 4f^{11}$  em seu estado trivalente, apresenta bandas de absorção que vai do ultravioleta ao infravermelho e ultimamente é um dos íons mais estudados [47]. A figura 4 apresenta o diagrama de níveis de energia simplificado referentes ao érbio, em que as setas indicam as principais transições radiativas reportadas em matrizes vítreas [8].

Dentre as emissões do  $\text{Er}^{3+}$ , a que ocorre entre os níveis  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  é a mais estudada. Em 1965 [48] foi publicado um artigo do primeiro laser de matriz vítrea dopada com érbio, com emissão em 1500 nm. Por volta dos anos 80 descobriu-se que esta luminescência alcança também a terceira janela das comunicações ópticas (região de menor atenuação em fibras ópticas), conhecida como banda-C variando ~1500 a 1600 nm [49]. Como o tempo de vida nessa emissão é relativamente longo (~8 ms), permite-se a inversão de população com baixa potência e pouco ruído, desde então o interesse por esse íon tem aumentado e uma de suas principais aplicações é em telecomunicações[44].



**Figura 4:** Diagrama simplificado de níveis de energia do íon érbio ( $\text{Er}^{3+}$ )(Adaptado, [44])

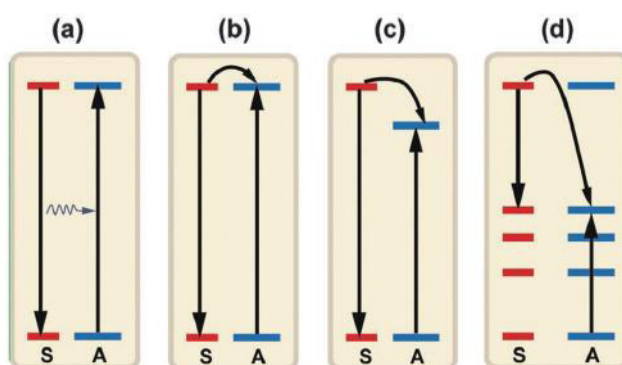
A emissão em  $\sim 2700$  nm, referente às transições  ${}^4\text{I}_{11/2}$  para o nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , também tem despertado grande interesse dos pesquisadores. Isto se deve ao comprimento de onda de  $\sim 2700$  nm, que se encontra no intervalo de alta absorção da água. Como há forte absorção óptica das moléculas de água presente nos tecidos biológicos, um laser que emita nesta região do espectro eletromagnético pode ser usado para remover material biológico a poucos micrômetros de profundidade por pulso, com precisão cirúrgica e sem danos gerados por calor residual [50]. O érbio também emite em dois comprimentos de onda no visível, em aproximadamente 550 e 650 nm, que têm aplicação tecnológica em sensores de temperatura, lasers e displays coloridos [7].

## 2.5 Processos de transferência de Energia

Os íons terras raras inseridos em uma matriz hospedeira podem transferir energia por meio de transições radiativas ou não, pois possuem uma rica estrutura de níveis de energia. A troca de energia pode ocorrer entre íons de mesma espécie ou entre diferentes

íons como no caso de sistemas multidopados. Dentro do sistema distingue-se o íon doador (D), que também pode ser chamado de sensibilizador, e o aceitador (A), que pode ser chamado de ativador.

A transferência de energia (TE), entre o íon doador e aceitador, ocorre quando há a excitação do íon doador, sendo assim, existem quatro mecanismos básicos de transferência de energia (Figura 5): Transferência radiativa ressonante, não radiativa ressonante, transferência assistida por fônons e relaxação cruzada[51].



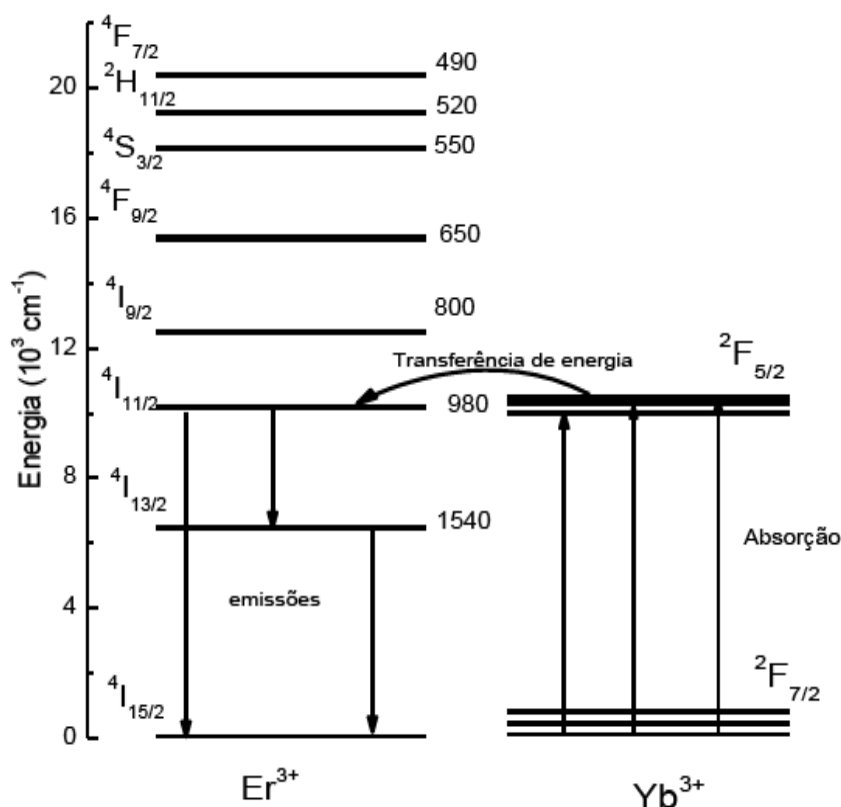
**Figura 5:** Ilustração esquemática dos principais mecanismos de TE [51]. a) Radiativa ressonante; b) Não radiativa ressonante; c) Transferência assistida por fônons e d) Relaxação cruzada (S e A denotam o sensibilizador e ativador respectivamente)

A transferência de energia radiativa ressonante (figura 5.a) acontece quando há emissão de fótons pelo doador e absorção destes fótons pelo aceitador; sua eficiência depende da eficácia de excitação do aceitador pela emissão do doador, exigindo a sobreposição entre o espectro de emissão do doador e absorção do aceitador. Entretanto, para a transferência ressonante não radiativa (figura 5.b), a TE ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e aceitador, não havendo a emissão de fótons. Se as condições de ressonância não forem satisfeitas, pode ocorrer transferência de energia assistida por fônons (figura 5.c), em que as transições entre os níveis fundamentais e excitados entre o doador e aceitador são compensadas pela emissão ou absorção de fônons na matriz hospedeira. A relaxação cruzada (figura 5.d) é um processo de TE ressonante, ela acontece quando parte da energia do doador é transferida para o aceitador. Os íons podem ser de espécies iguais ou não. Reduções no tempo de vida e supressão da luminescência do material, podem ocorrer devido a esse processo de transferência de energia [2,7,52,53].

## 2.6 A codopagem entre o $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$

Materiais dopados com érbio possuem importantes aplicações tecnológicas, como laser de estado sólido e amplificadores ópticos, muitas delas devido às suas emissões que vão do visível ao infravermelho. Porém o coeficiente de absorção do  $\text{Er}^{3+}$  é baixo para comprimentos de ondas próximos ao infravermelho. Deste modo, muitos trabalhos têm relatado a eficiência da codopagem da matriz vítrea com íons doadores, tais como o  $\text{Yb}^{3+}$ , para aumentar a absorção de bombeamento por meio de transferência de energia entre eles [54,55].

A transferência de energia entre os íons acontece pela sobreposição espectral da transição  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  com a transição  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , por meio da excitação dos íons com um laser de diodo de 975 nm. Na figura 6 é possível observar um diagrama com os níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , demonstrando a transferência de energia entre eles, a absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  bem como as possíveis emissões do  $\text{Er}^{3+}$  [54,55].



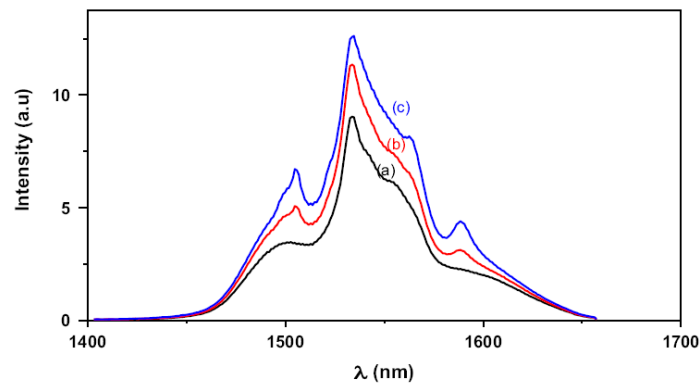
**Figura 6:** Diagrama dos níveis de energia dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  ilustrando a transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$  [54]

O processo de transferência de energia ocorre entre o estado excitado do Yb no nível  $^2F_{5/2}$  com o estado fundamental do Er no nível  $^4I_{15/2}$ , em que há a excitação dos íons para o nível  $^4I_{11/2}$ , e eles podem decair radiativamente em  $1,5 \mu\text{m}$  ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e em  $2,8 \mu\text{m}$  ( $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ) [7].

## 2.7 Vidros codopados com $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$

Desde sua primeira operação em regime pulsado em 1965, o laser de estado sólido com matriz vítrea dopada com érbio tem sido bastante estudado, devido principalmente à sua emissão no comprimento de onda em  $1535 \text{ nm}$  [48]. A mesma se destaca como sendo a região de menor atenuação em fibras ópticas. Após o desenvolvimento bem sucedido do amplificador, a fibra dopada com Érbio (AFDE) bombeada a  $980 \text{ nm}$ , se tornou rapidamente o componente chave em todos os sistemas de transmissão óptica moderna. Iniciaram-se vários estudos e desde então várias matrizes vítreas foram dopadas com Er e Yb, como vidros fosfatos [56], silicatos [57], teluretos [58], boroteluretos [59], dentre outros [60].

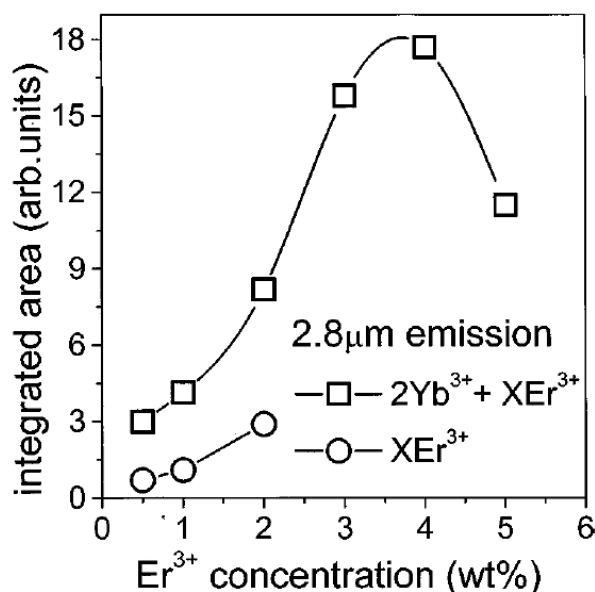
Os vidros fosfatos codopados com Er e Yb foram estudados por Langar [56] e colaboradores; as propriedades dos vidros foram investigadas em função da concentração de Yb, tendo em vista descobrir o potencial dessa matriz vítrea para sistemas de laser e amplificadores ópticos. Foram sintetizadas três amostras, em que o Yb variou em 0; 0,5 e 1 % em mol e medidas de absorção, emissão e seção de choque em torno de  $1,5 \mu\text{m}$  foram realizadas. Na figura 7 pode ser observado o espectro de emissão das amostras, em que as letras a, b e c representam as amostras dopadas com 0; 0,5 e 1%, em mol, de  $\text{Yb}^{3+}$  respectivamente.



**Figura 7:** Espectro de emissão relativo a transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , excitado em  $976 \text{ nm}$  [56]

É notório o aumento da banda de emissão em torno de 1,5  $\mu\text{m}$ , com o aumento do conteúdo de  $\text{Yb}^{3+}$ , a eficiência quântica também foi calculada e mais uma vez houve o aumento com a inserção do íon itérbio, comprovando assim a eficiência da transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$ . Os autores concluíram que os vidros estudados, são bons candidatos para laser com emissão em 1,5  $\mu\text{m}$ .

Em 1990, Sousa, et al, [57] estudou os vidros aluminosilicatos de cálcio com baixa concentração de sílica, dopados com Er e codopados com Er e Yb, com a finalidade de investigar a emissão do  $\text{Er}^{3+}$  em 2,8  $\mu\text{m}$ . A concentração de Er nas amostras variou de 0,5 a 5 %, em peso, e a de itérbio variou de 0 a 2%, em peso. A figura 8 mostra a dependência da intensidade da fotoluminescência em 2,8  $\mu\text{m}$  das amostras estudadas em função da concentração de Er. Os círculos correspondem às amostras dopadas unicamente com Er, enquanto os quadrados correspondem às amostras codopadas, nas quais a concentração de Yb foi fixada em 2%, em peso.



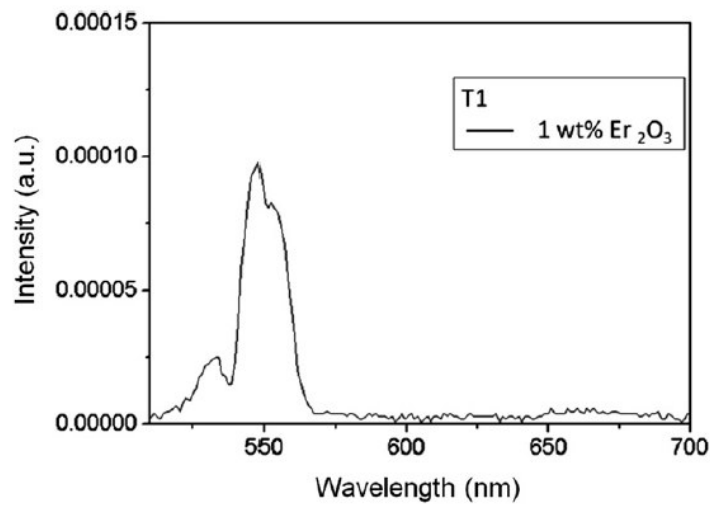
**Figura 8:** Dependência da intensidade da fotoluminescência em 2,8  $\mu\text{m}$  das amostras estudadas em função da concentração de Er [57]

Como ilustrado na figura 8, observa-se claramente que as amostras codopadas com Yb aumentam a eficiência de fotoluminescência. A amostra com 2% em peso de Yb e 2% em peso de Er exibe uma intensidade três vezes maior que a amostra dopada unicamente com 2% em peso de Er. Além disso, os autores relataram que as amostras

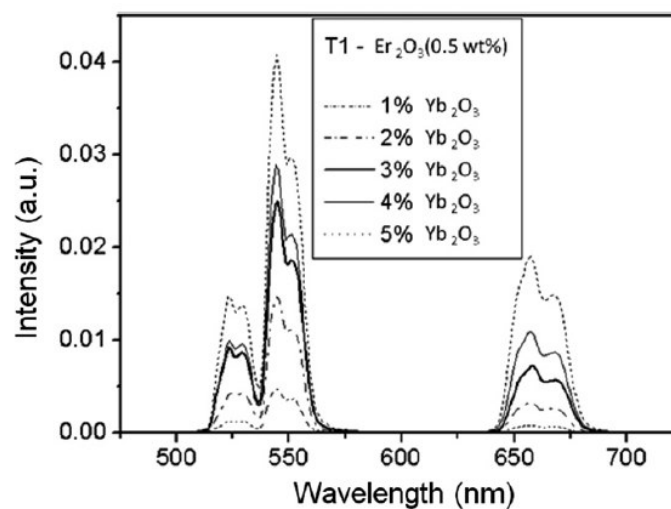


também demonstraram excelentes propriedades mecânicas, químicas e térmicas, sugerindo a aplicação em lasers de estado sólido que operam no infravermelho.

Jakutis, et al, [58] avaliou as propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros teluretos codopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Eram ao total 6 amostras, uma dopada com 1% de  $\text{Er}^{3+}$  em peso e as outras codopadas com Er/Yb, com 0,5% de Er e o Yb variando de 1 a 5% em peso. O processo de transferência de energia por conversão ascendente foi analisado em função do conteúdo do íon itérbio (Figura 9 e Figura 10).



**Figura 9:** Espectro de emissão no visível da amostra dopada com 1% em peso de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [58]



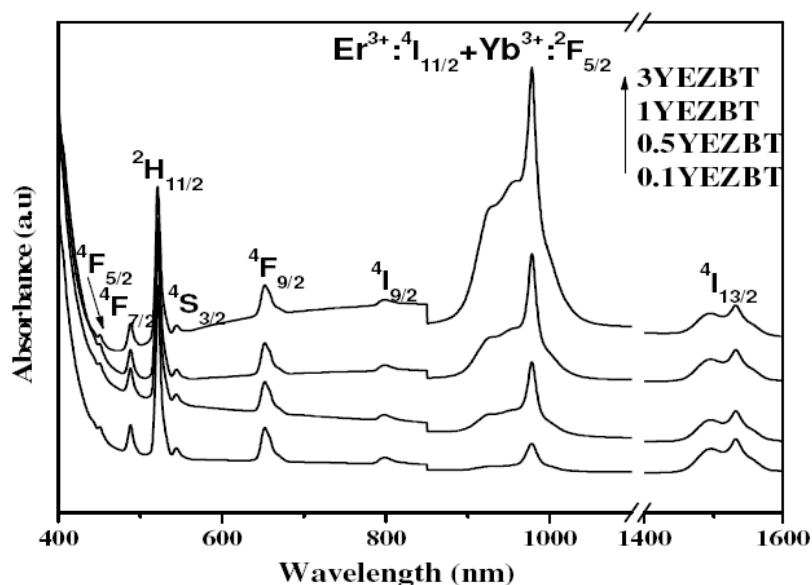
**Figura 10:** Espectro de emissão no visível das amostras codopadas de 1-5% em peso de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

[58]

Observou-se que o aumento do conteúdo de  $\text{Yb}^{3+}$  nas amostras vítreas causou o aumento da intensidade de conversão ascendente na região visível do espectro.

Comparando a amostra codopada com 5% de  $\text{Yb}^{3+}$  (figura 10) com a sem  $\text{Yb}^{3+}$  (figura 9). É possível notar um aumento da intensidade de emissão de conversão ascendente de aproximadamente 400 vezes na amostra com itérbio. Esses resultados indicam que os vidros estudados são fortes candidatos para aplicações ópticas como dispositivos fotônicos, sensores infravermelhos e também amplificadores de fibra[58].

Suthanthirakumar e colaboradores [59] estudaram os vidros Zinco boroteluretos codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Eles mantiveram a quantidade do  $\text{Er}_2\text{O}_3$  fixa em 1% em peso e variaram o conteúdo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  em 0,1; 0,5; 1 e 3 em peso; as propriedades espectroscópicas foram avaliadas por meio de absorção UV-Vis-NIR e luminescência no infravermelho próximo com excitação em 980 nm. A figura 11 mostra os espectros de absorção das amostras vítreas sintetizadas.



**Figura 11:** Espectros de absorção dos vidros Zinco-Boroteluretos codopadas com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  na região UV-Vis-NIR[59]

Os espectros de absorção exibem bandas em torno de 1532, 978, 799, 652, 544, 521, 488 e 450 nm que correspondem às transições do estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  para os vários estados excitados, como  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$  e  $^4\text{F}_{5/2}$  respectivamente. Essas transições são características do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Observou-se também uma maior intensidade da banda de absorção em torno de 980 nm com o aumento do

conteúdo de  $\text{Yb}^{3+}$  nas amostras estudadas. Essa banda é referente à transição  $^2\text{F}_{7/2}$  para  $^2\text{F}_{5/2}$  do íon itérbio, que se sobrepõe à transição  $^4\text{I}_{15/2}$  para  $^4\text{I}_{11/5}$  do íon érbio. Os espectros de emissão foram realizados de 1400 nm a 1700 nm, região dos picos de maior intensidade em torno de 1,5  $\mu\text{m}$  com o aumento da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , isso se deve à transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$ . A partir desses resultados, conclui-se que as amostras vítreas estudadas exibem grande potencial para utilização em amplificadores ópticos [59].

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Síntese das Amostras

A série de amostras do sistema vítreo  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ , codopadas com íons Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), foram sintetizadas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais, nos Laboratórios de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF). As amostras foram produzidas pelo método de fusão-resfriamento em fornos de atmosfera a ar, da marca Jung, modelo LF0061401. As composições das amostras vítreas seguiram a seguinte estequiometria:  $70 \text{ TeO}_2 - 17 \text{ B}_2\text{O}_3 - 7 \text{ CaF}_2 - (5,5-x) \text{ CaO} - 0,5 \text{ Er}_2\text{O}_3 - x \text{ Yb}_2\text{O}_3$  ( $x = 0; 1; 2; 3$  e  $5$  % em massa). As porcentagens em massa e mol dos reagentes estão dispostos na Tabela 2. Os vidros Cálcio-Boroteluretos codopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  foram nomeados  $\text{Er:CaBTeYbX}$ , em que X representa a porcentagem do conteúdo de óxido de itérbio em peso.

**Tabela 2:** Composição da série de amostras  $\text{Er:CaBTeYbX}$

COMPOSIÇÃO												
AMOSTRAS	TeO <sub>2</sub>		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaF <sub>2</sub>		CaO		Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Mol	P	Mol	P	Mol	P	Mol	P	Mol	P	Mol	P
<b>BASE</b>	48,97	70	29,64	18	14,3	10	7,10	2	-	-	-	-
<b>Er:CaBTeYb1</b>	50,86	70	28,99	17	10,4	7	9,31	4,5	0,15	0,5	0,29	1
<b>Er:CaBTeYb2</b>	51,78	70	29,51	17	10,59	7	7,37	3,5	0,15	0,5	0,6	2
<b>Er:CaBTeYb3</b>	52,74	70	30,05	17	10,78	7	5,36	2,5	0,16	0,5	0,92	3
<b>Er:CaBTeYb5</b>	54,75	70	31,2	17	11,19	7	1,11	0,5	0,16	0,5	1,58	5

As amostras foram definidas com um valor inicial de 7g. Os reagentes que foram utilizados são da marca Sigma Aldrich® com grau de pureza (>99%) e foram pesados em uma balança analítica Shimadzu, modelo AUW220D (incerteza de  $\pm 0,01$  mg). Antes de iniciar o processo de fusão, foi realizado a calcinação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) para obtenção do óxido de cálcio CaO. Feito isso, o CaO foi misturado aos outros componentes em um almofariz de ágata para uma perfeita homogeneização e levado ao forno em um cadinho de platina para a fusão dos reagentes.

A fusão do material a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  foi mantida por cerca de uma hora e trinta minutos e o fundido foi posteriormente vertido em um molde de aço inoxidável, previamente aquecido próximo a  $T_g$  do material, em  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , para que ocorresse o choque térmico. Em seguida as amostras foram levadas a um tratamento térmico por 4 horas para a retirada das tensões mecânicas geradas no processo de choque térmico. Posteriormente foram realizados o corte e o polimento óptico das amostras, para realização das caracterizações ópticas e espectroscópicas.

## **3.2 Caracterizações Estruturais**

### **3.2.1 Difração de Raio-X**

A difração de Raio-X é uma técnica muito difundida na caracterização de amostras monocristalinas ou policristalinas. Nos materiais vítreos, o principal objetivo desta medida é verificar a ausência de fases cristalinas, confirmando assim o caráter amorfo dessas amostras. Para esta caracterização foi retirado uma fatia de cada amostra Er:CaBTYbX e trituradas a pó. Utilizou-se um porta amostra de silício para a realização das medidas. O difratômetro de raios-X utilizado foi um Rigaku Miniflex II, com tubo de Cobre, radiação  $K\alpha$ . O ângulo de varredura foi de  $2$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), com passo de  $0,04^\circ/2\text{ s}$ . Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, no laboratório de Difração de raios – X (LDRX), da Unidade de preparação e caracterização de materiais (UPCM), na Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

### **3.2.2 Densidade Volumétrica e Volume Molar**

A medida de densidade volumétrica foi realizada pelo método baseado no princípio de Arquimedes, que consiste na relação entre o peso de cada amostra em ar e

imersa em um líquido, cuja densidade seja conhecida; neste experimento utilizou-se água destilada. O monitoramento da temperatura é necessário durante todo o experimento, visto a sua influência nos valores de densidade do líquido. Na equação 1 temos a relação das variáveis mencionadas acima [61].

$$\rho_{Amostra} = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{\acute{a}gua}} \times \rho_{\acute{a}gua} \quad (1)$$

Em que,  $\rho_{amostra}$  é a densidade da amostra;  $P_{ar}$  é a massa registrada da amostra em ar,  $P_{\acute{a}gua}$  é a massa da amostra imersa na água destilada e  $\rho_{\acute{a}gua}$  é a densidade do líquido de imersão (água destilada) na temperatura de realização da medida. As massas foram pesadas em uma balança analítica da marca da SHIMADZU com precisão de 0,01 mg. A incerteza no valor da densidade foi estimada em  $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ .

O volume molar dos vidros também foi calculado [62] por meio da massa molar e da densidade volumétrica dos vidros, de acordo com a equação 2. Esse parâmetro é utilizado para a determinação de características importantes do vidro, tal como a polarizabilidade eletrônica.

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (2)$$

Além do volume molar, a distância interiônica entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  também foi calculada seguindo as equações 3 e 4.

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{N}} \quad (3)$$

$$d = \frac{1}{(na + nd)^{\frac{1}{3}}} \quad (4)$$

Em que,  $d$  é a distância interiônica entre os íons,  $N$  representa o número de íons por centímetros cúbicos do  $\text{Er}^{3+}$ ,  $na$  representa o número de íons por centímetros cúbicos do íon aceitador ( $\text{Er}^{3+}$ ) e  $nd$  o número de íons por centímetros cúbicos do íon doador ( $\text{Yb}^{3+}$ ), segundo as referências [63,64].

### 3.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica eficaz para explorar a estrutura e a presença de grupos funcionais em diversos materiais. Utiliza-se uma fonte monocromática de luz na qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, podendo gerar luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico, porém no segundo é denominado espalhamento inelástico, ou seja com uma frequência diferente da inicial, indicando que parte da energia foi absorvida pelas moléculas do material. Sendo assim, o efeito Raman, nada mais é que o espalhamento inelástico da luz pela matéria [65,66].

A radiação espalhada elasticamente é denominada de espalhamento *Rayleigh*, pois quando os fótons retornam ao seu estado inicial, liberam a mesma quantidade de energia que a incidida, como mencionado acima. Já o efeito Raman, pode ser classificado de duas formas, espalhamento *Stokes* e anti-*Stokes*. No espalhamento *Stokes* a energia liberada ao retornar ao seu estado inicial é menor do que a incidida. No espalhamento anti-*Stokes*, acontece o contrário, os fótons ao retornarem ao seu estado inicial, liberam uma quantidade maior de energia do que a incidida. Essa diferenciação entre as energias da radiação incidente e espalhada, estão relacionadas com as propriedades dos modos vibracionais dos grupos estruturais de cada material [65,66].

As medidas dos espectros Raman das amostras  $\text{Er}:\text{CaBTYbX}$ , foram realizadas nos laboratórios de Caracterização de Materiais (LCM II), da UPCM, na UFMA. Foi utilizado um espectrômetro Princeton Instruments modelo Tri Vista 557, com fonte de excitação com laser de He-Ne, atuando no comprimento de onda de 632,8 nm, equipado com detector CCD (*charge-coupled device*) dispositivo sensível à carga resfriado por

termoeletricidade. Para a região central de  $750\text{ cm}^{-1}$  foram feitas 4 acumulações de 60 segundos. Os espectros coletados foram na faixa de 200 a  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho, bem como a espectroscopia Raman, é uma técnica muito utilizada para identificação da estrutura molecular dos materiais, porém, por meio de processos físicos diferentes da espectroscopia Raman. Na espectroscopia no infravermelho avalia-se a absorção ou a transmissão da radiação no infravermelho, após a interação com o material estudado [65,67].

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utiliza-se do fenômeno de interferometria que diminui o tempo de aquisição de dados e melhora a qualidade da técnica. O sinal coletado é tratado matematicamente por transformada de Fourier, gerando os espectros de FTIR [67].

Para a medida de FTIR as amostras vítreas foram dispersas em pastilhas de Brometo de Potássio (KBr) na proporção de 2% de vidro em pastilhas de 200 mg. Utilizou-se o espectrômetro Bruker Vertex 70V, os espectros de FTIR foram obtidos com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  no intervalo de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . A análise foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF), da UPCM na UFMA.

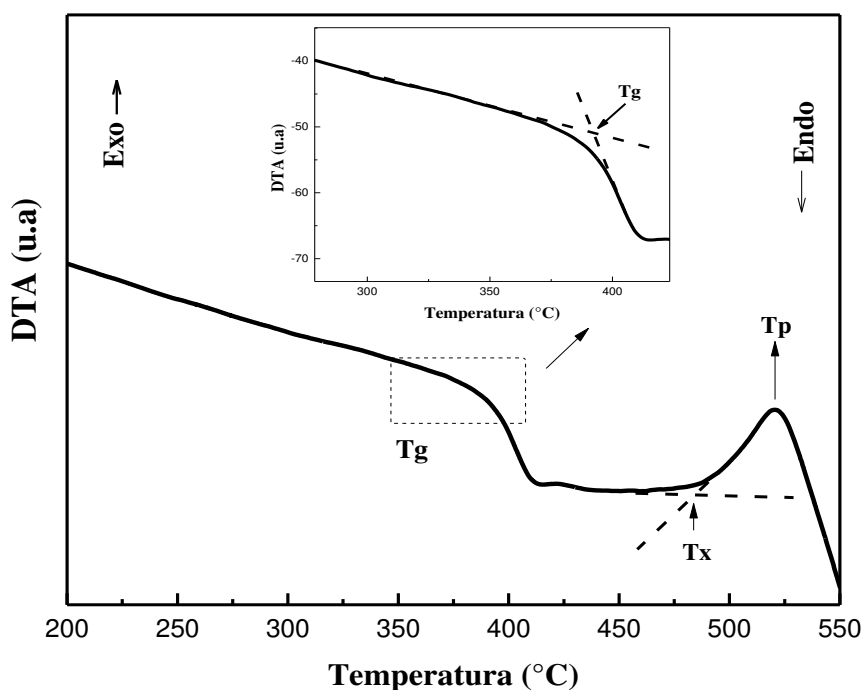
## **3.3 Caracterizações Térmicas**

### **3.3.1 Análise Térmica e Diferencial (DTA)**

A técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) consiste em medir continuamente as temperaturas da amostra e do material de referência, termicamente inerte, na medida em que eles vão sendo aquecidos ou resfriados. Esta medição é dita diferencial, pois a diferença entre a temperatura do material de referência e da amostra são registrados, em função da temperatura ou do tempo, em que a taxa de aquecimento ou resfriamento são constantes [68].

Por meio das curvas de DTA é possível identificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), um dos principais parâmetros térmicos dos materiais vítreos, a temperatura do início da cristalização ( $T_x$ ) e a temperatura do pico de cristalização ( $T_p$ ). As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas (LAT) na UFMA, em um equipamento TG/DTA da marca Shimadzu Instruments, modelo DTG-60, taxa de aquecimento  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , em atmosfera de Nitrogênio com um fluxo de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , utilizou-se cadinhos de platina e a massa das amostras foi de  $\sim 40 \text{ mg}$ .

A determinação da  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_p$ , pode ser realizada segundo os critérios do experimentador [69]. Nesse trabalho a  $T_g$  foi definida como o primeiro evento endotérmico, sendo a intersecção entre duas retas tangenciais. A  $T_x$  foi definida como o início do primeiro pico exotérmico, baseado também em retas tangenciais à curva de DTA. A  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_p$  estão representadas na figura 12.



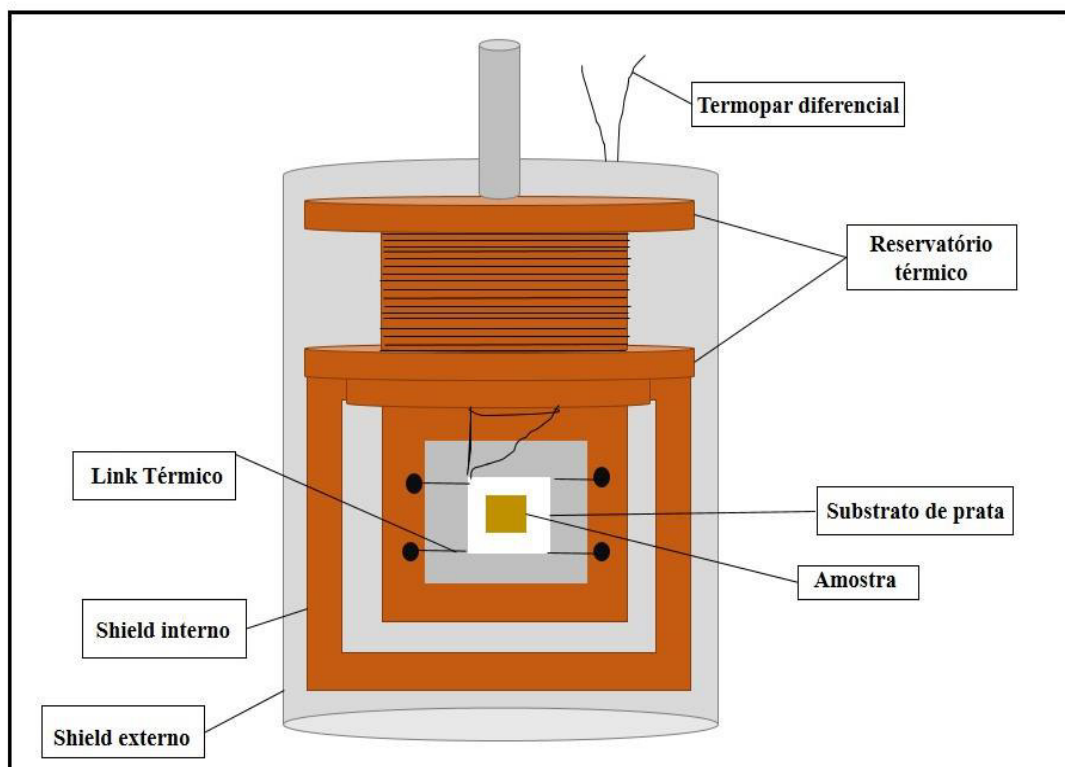
**Figura 12:** Curva de DTA para amostra Base mostrando temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) e temperatura de pico de cristalização ( $T_p$ )



### 3.3.2 Calor específico ( $C_p$ )

Calor específico é uma grandeza física inerente a cada material, que relaciona a quantidade de calor recebida e sua variação térmica. Nos vidros, a determinação do calor específico pode investigar características importantes como a estrutura do material, energia de fônons e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [70].

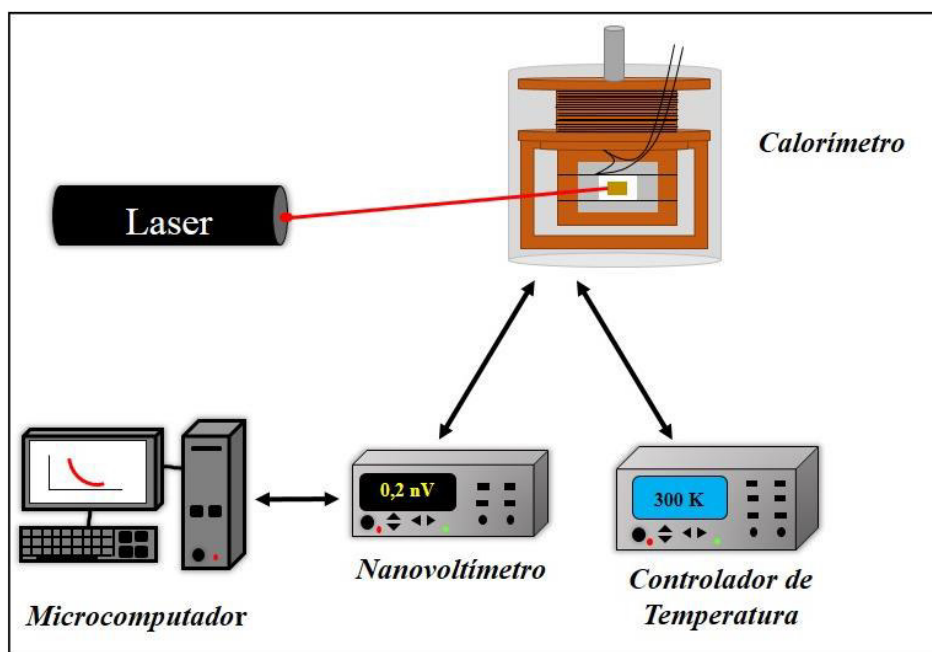
As medidas de calor específico das amostras Er:CaBTeYbX, foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I (LEOF I), na UFMA. Para o experimento, utilizou-se um calorímetro de relaxação térmica desenvolvido pelos pesquisadores, Barboza [7] e Steimacher [69], do grupo de pesquisa LEOF. O método de relaxação térmica consiste em avaliar a variação da temperatura da amostra em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor ao substrato, no local onde a amostra é fixada [70]. O substrato é fixado no reservatório térmico através de fios de cobre. Na figura 13 temos a representação do calorímetro e seus componentes.



**Figura 13:** Representação do calorímetro e seus componentes utilizados nas medidas de calor específico ( $c_p$ ) (Adaptado, [69] )

Para diminuir a perda de calor por radiação térmica, o substrato e o calorímetro são envolvidos por um “shield” interno e externo de cobre. Para maiores detalhes sobre a montagem do calorímetro, bem como toda teoria envolvida, verificar o apêndice D da referência [69].

Na figura 14 é apresentada a ilustração do esquema experimental utilizado para a medida do calor específico das amostras estudadas. Para essa medida, foram cortadas amostras com ~1 mm de espessura e com massa de ~ 40 mg. Visando melhorar o contato térmico entre o substrato do calorímetro e a amostra, utilizou-se uma pasta térmica entre eles. Para a variação da temperatura entre o sistema (substrato + temperatura) utilizou-se um laser de diodo da marca Thorlabs, com comprimento de onda 635 nm e potência nominal de 10 mW, a diferença de temperatura foi medida por um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. A temperatura do reservatório térmico foi regulada por meio de um controlador de temperatura da marca Lakeshore, modelo 336. Todo o processo foi controlado pelo microcomputador por meio de uma interface do tipo GPIB - LabView.2017, versão 3.0.



**Figura 14:** Ilustração do esquema experimental utilizado para a medida do calor específico das amostras Er:CaBTeYbX (Adaptado, [69])

Todo o experimento foi realizado em 300 K e para cada amostra foram coletadas 6 curvas de decaimento térmico, o calor específico foi calculado por meio da média dos ajustes das curvas de relaxação térmica. Para maiores informações sobre a calibração do sistema e cálculo do calor específico, consultar as referências [69,71].

### 3.4 Caracterizações Ópticas e Espectroscópicas

#### 3.4.1 Índice de Refração

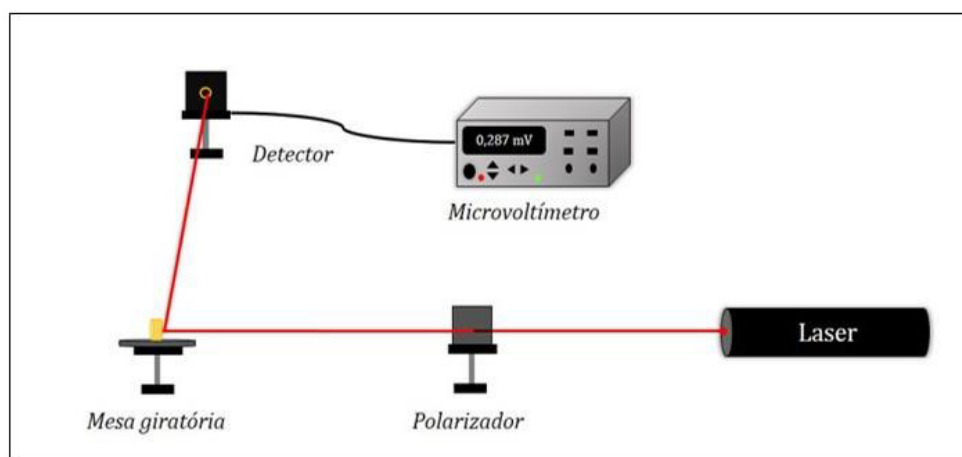
O índice de refração é uma das propriedades mais importantes para se caracterizar um material vítreo fornecendo informações importantes sobre as possíveis aplicações do material. Ele depende da maneira como a luz interage com a matéria, deste modo características como campo elétrico, raio e camada de valência dos elementos que constituem o material vítreo influenciam diretamente no valor do índice de refração. A incidência da luz no material induz os elétrons da camada mais externa a se comportarem como osciladores harmônicos. Sendo assim, a velocidade da luz no material diminuirá proporcionalmente à polarizabilidade dos elétrons mais externos [25]. Define-se o índice de refração de um material ( $n$ ), como a razão entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz no meio ( $v$ ), como expresso na equação 13 [5]. Assim, um aumento da densidade do material ou na polarizabilidade eletrônica, causará uma redução da velocidade da luz neste material e conseqüentemente um aumento no índice de refração do mesmo [71].

$$n = \frac{c}{v} \quad (5)$$

O índice de refração da série vítrea Er:CaBTeYbX foi calculado por meio das medidas do ângulo de Brewster ( $\theta_i$ ), ou ângulo de polarização, que corresponde ao ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização  $\pi$  é nula [72]. O índice de refração é dado pela relação:

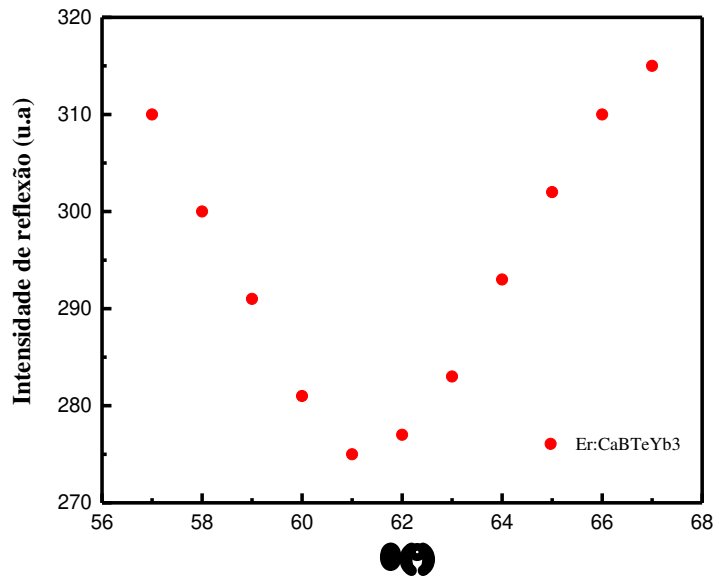
$$n = \operatorname{tg}\theta_i \quad (6)$$

As medidas do índice de refração foram realizadas incidindo o feixe de laser He-Ne, da marca Thorlabs com comprimento de onda de 632,8 nm e potência de 2 mW. A luz, que fora polarizada, incidiu na amostra fixada em uma mesa giratória graduada, com escala de um grau. Para as medidas verificou-se a intensidade da primeira reflexão, por meio de um fotodiodo e um microvoltímetro da marca Keithley mod. 2100. Na figura 15 está ilustrado o esquema da montagem experimental que foi utilizada neste trabalho.



**Figura 15:** Esquema experimental utilizado para as medidas do ângulo de Brewster ( $\theta_i$ ) dos vidros Er:CaBTeYbX ( Adaptado, [23])

A intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra foi monitorado (Figura 16), identificou-se o ângulo de menor intensidade da reflexão e assim determinou-se o índice de refração das amostras vítreas. As medidas do índice de refração foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I (LEOF I), da UFMA.



**Figura 16:** Monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra Er:CaBTeYb3

A partir dos resultados de densidade volumétrica, volume molar e índice de refração, foi possível calcular a polarizabilidade eletrônica dos vidros. Esta propriedade é uma das mais importantes para a aplicação dos vidros como materiais ópticos e eletrônicos [73]. A polarizabilidade eletrônica pode ser definida como a capacidade de distorção da nuvem eletrônica de uma molécula, devido à presença de um campo elétrico  $\vec{E}$  [74]. Átomos com pares não compartilhados são mais polarizáveis, ou seja, são mais fáceis de serem dissociados. Sendo assim, o aumento da polarizabilidade eletrônica está relacionado ao aumento no índice de refração[75].

Geralmente a unidade de medida da polarizabilidade eletrônica é representada pela unidade de volume (expressa como  $\times 10^{-24} \text{ cm}^3$ ), porém nesse trabalho utilizamos a unidade equivalente  $\text{Å}^3$ [23].

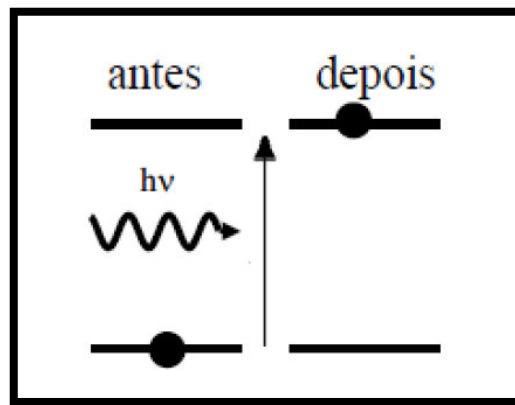
O cálculo da polarizabilidade eletrônica da série vítrea Er:CaBTeYbX, foi realizado segundo as equações de Lorentz-Lorenz [76] (equação 6) e Clausius-Mossotti [77] (equação 7). Em que,  $n$  é o índice de refração,  $N$  o número de Avogadro,  $V_m$  o volume molar,  $R_m$  a refratividade molar e  $\alpha_m$  é a polarizabilidade eletrônica molar.

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} V_m \quad (6)$$

$$\alpha_m = \frac{3}{4\pi N} R_m \quad (7)$$

### 3.4.2 Coeficiente de Absorção Óptica

O fenômeno da absorção óptica acontece devido à interação da matéria com radiações eletromagnéticas. Segundo a teoria quântica de Einstein, as transições entre o estado fundamental e excitado só podem acontecer se a diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre eles for proporcional à frequência  $\nu$  no fóton emitido, sendo  $h$  a constante de Planck, como pode ser observado na figura abaixo [40,78].



**Figura 17:** Ilustração esquemática do processo de absorção[40]

Inicialmente há uma incidência de radiação no material de intensidade  $I_0$ , esta é transmitida com intensidade  $I$ , durante esse processo podem ocorrer diversos fenômenos de interação entre a radiação e matéria, como processos de emissão, espalhamento, reflexão e aquecimento. Essa relação entre as variações de intensidade pode ser determinada pela lei de Lambert-Beer ( equação 8), em que  $x$  se refere à espessura do material e  $\beta$  é o coeficiente de absorção, propriedades características de cada material [78].

$$I = I_0 e^{-\beta x} \quad (8)$$

A absorvância ( $A$ ) está relacionada pela radiação incidente e transmitida pela equação 9.

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (9)$$

Deste modo, o coeficiente de absorção ( $\beta$ ) é determinado pela razão entre a absorbância (A) e a espessura da amostra (l), segundo a lei de *Lambert-Beer*, como expresso na equação 19. O valor 2,303 é o multiplicador usado para converter log na base 10 em log natural [79].

$$\beta = \frac{(A \times 2,303)}{l} \quad (10)$$

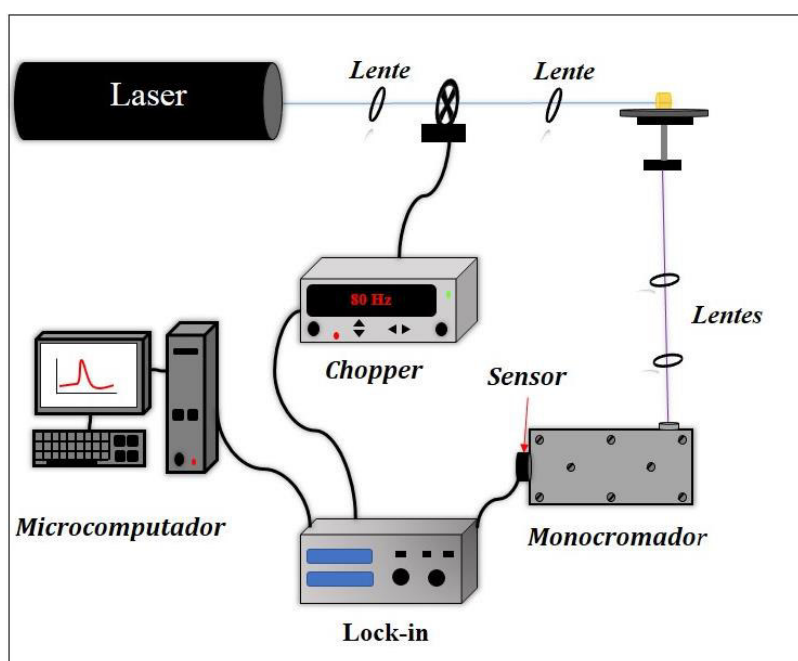
As medidas de absorção óptica foram realizadas no departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Os espectros de absorção das amostras vítreas foram obtidos por meio de um espectrofotômetro Lambda 1050, da marca Perkin Elmer. Para a realização desta medida, as amostras foram cortadas em fatias com espessura de ~ 1,3 mm e polidas opticamente.

### 3.4.3 Luminescência e Tempo de Vida

O fenômeno da luminescência ocorre quando os elétrons de um átomo, no seu estado excitado, decaem espontaneamente para um estado de menor energia, por meio de transições radiativas e não radiativas. As transições radiativas ocorrem com a emissão de luz, em que a energia do fóton emitido deve ser exatamente igual à perdida pelo átomo. As transições não radiativas ocorrem pela vibração da rede vítrea gerada por fônons, ocupando níveis acima do fundamental ou estados metaestáveis, podendo ainda decair radiativamente. O tempo do decaimento radiativo do estado de maior energia para o de menor energia chama-se tempo de vida, podendo ser da ordem de nano, micro ou milissegundos [80].

As medidas de luminescência e tempo de vida da série Er:CaBTeYbX foram realizadas no Departamento de Física da UEM. A fonte de excitação utilizada foi um laser de diodo de emissão em 975 nm e potência nominal de 1 W, as medidas foram realizadas utilizando a potência de 400mW.

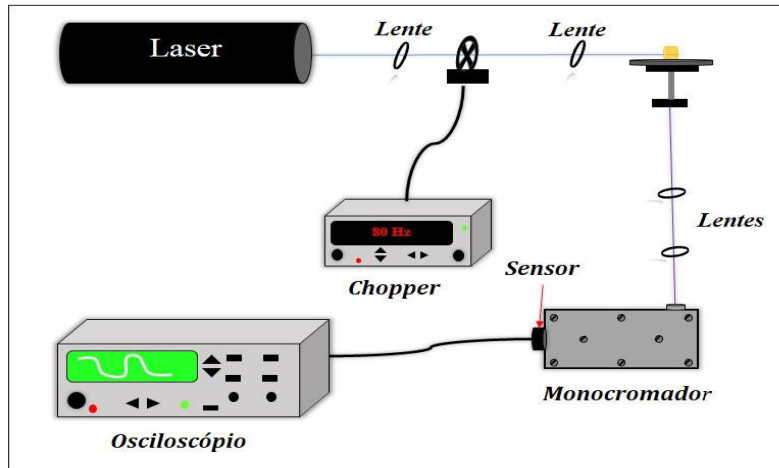
Na luminescência, a luz emitida pelo laser foi modulada por um Chopper, que é um modulador mecânico, e focalizada em um monocromador da marca Newport, modelo 77780, com fendas de entrada e saída de 0,5 mm, no qual a luz difrata em diversos comprimentos de onda por meio de uma grade de difração 660 linhas/nm, acoplado ao monocromador há um sensor InGaAs Newport, que é responsável em detectar o comprimento de onda selecionado. O sinal detectado é coletado por um *lock-in* e um microcomputador que é o responsável pelo controle do monocromador e pela aquisição de dados. A faixa de detecção foi de 1400 a 1700 nm. Na figura 18 está ilustrado o sistema experimental que foi utilizado para medida de luminescência.



**Figura 18:** Ilustração do sistema experimental utilizado para a medida de Luminescência (Adaptado, [23])

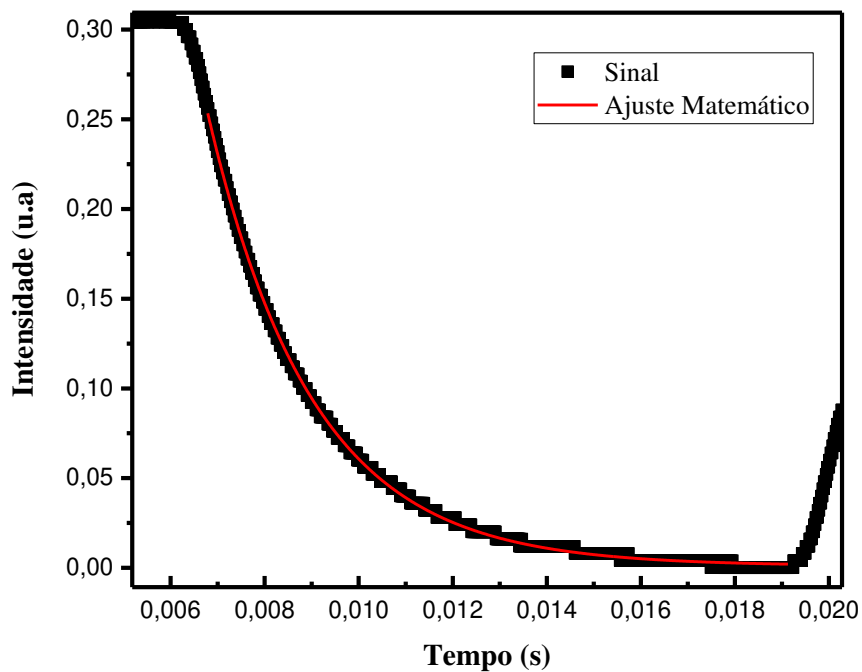
Para as medidas de tempo de vida radiativo da emissão do  $\text{Er}^{3+}$ , em 1540 nm, referentes à transição  ${}^4\text{I}_{13/5} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , foi utilizado praticamente o mesmo sistema, porém o *Lock-in* foi substituído por um osciloscópio digital, responsável por coletar os dados da intensidade de emissão. O monocromador teve sua configuração ajustada para o comprimento de onda de ~1536 nm.





**Figura 19:** Ilustração do sistema experimental utilizado para a medida de Tempo de Vida  
(Adaptado, [23])

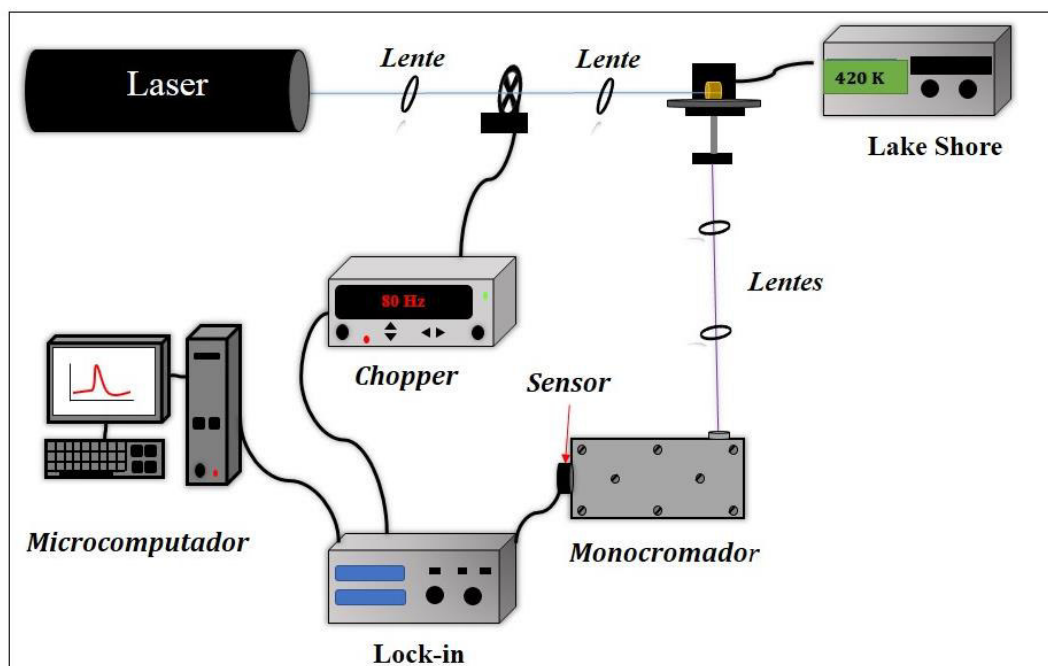
A figura 19 ilustra todo o sistema experimental utilizado na medida. As curvas de decaimento foram ajustadas com função exponencial, como pode ser observado na figura 20.



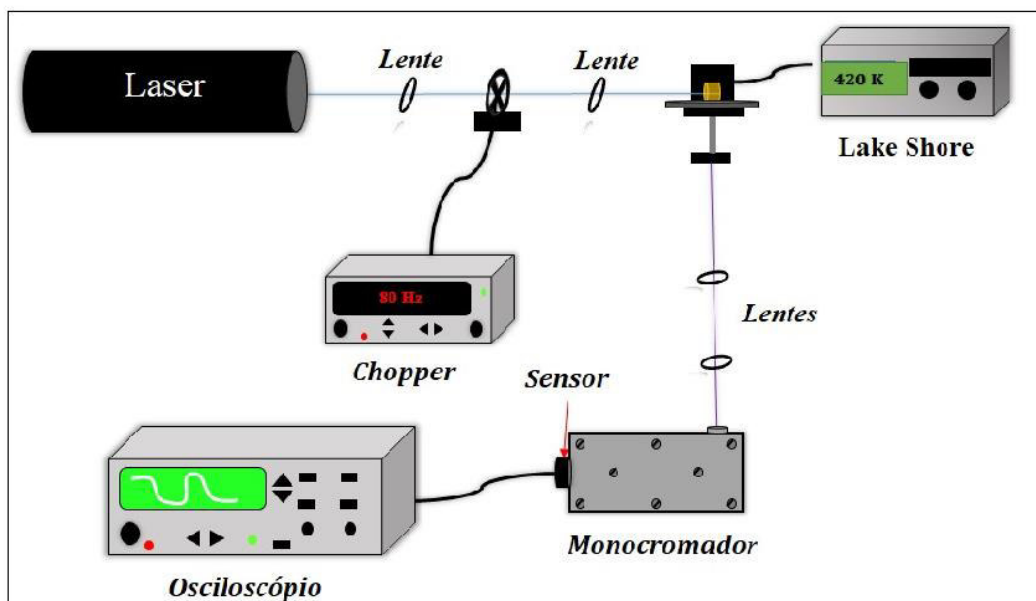
**Figura 20:** Curva de decaimento da emissão para amostra Er:CaBTeYb5 em 300 K

### 3.4.4 Luminescência e Tempo de Vida em função da Temperatura

As medidas de luminescência e tempo de vida em função da temperatura da série vítrea Er:CaBTeYbX, foram realizadas no Departamento de Física da UEM. As medidas de luminescência e o tempo de vida dos vidros Er:CaBTeYbX foram realizadas em diferentes temperaturas (300, 330, 360, 390 e 420 K), o sistema experimental foi praticamente o mesmo para as medidas realizadas em temperatura ambiente. Utilizou-se um forno resistivo de alumínio e o controle da temperatura do forno foi realizado por meio de um controlador de temperatura Lakeshore 336, como está ilustrado nas figuras 21 (Luminescência) e 22 (Tempo de Vida).



**Figura 21:** Ilustração do sistema experimental utilizado para a medida de Luminescência em função da Temperatura (Adaptado, [22])



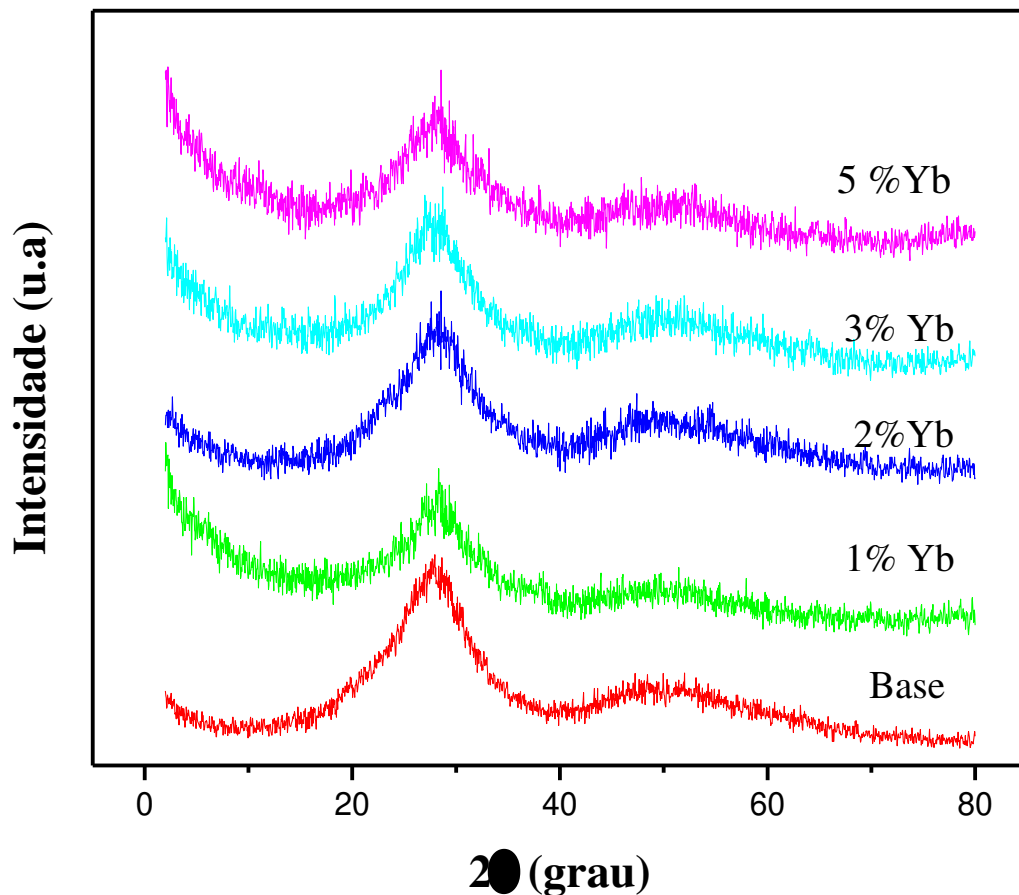
**Figura 22:** Ilustração do sistema experimental utilizado para a medida de Tempo de Vida em função da temperatura (Adaptado, [22])

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterizações Estruturais

#### 4.1.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X da série de amostras Er:CaBTYbX estão apresentados na figura abaixo. Observou-se duas bandas alargadas centradas em aproximadamente  $2\theta=28^\circ$  e  $2\theta=45^\circ$  para todas as amostras. Bandas alargadas são características de materiais que possuem ordem estrutural de curto alcance, confirmando o caráter amorfo das amostras produzidas [81].



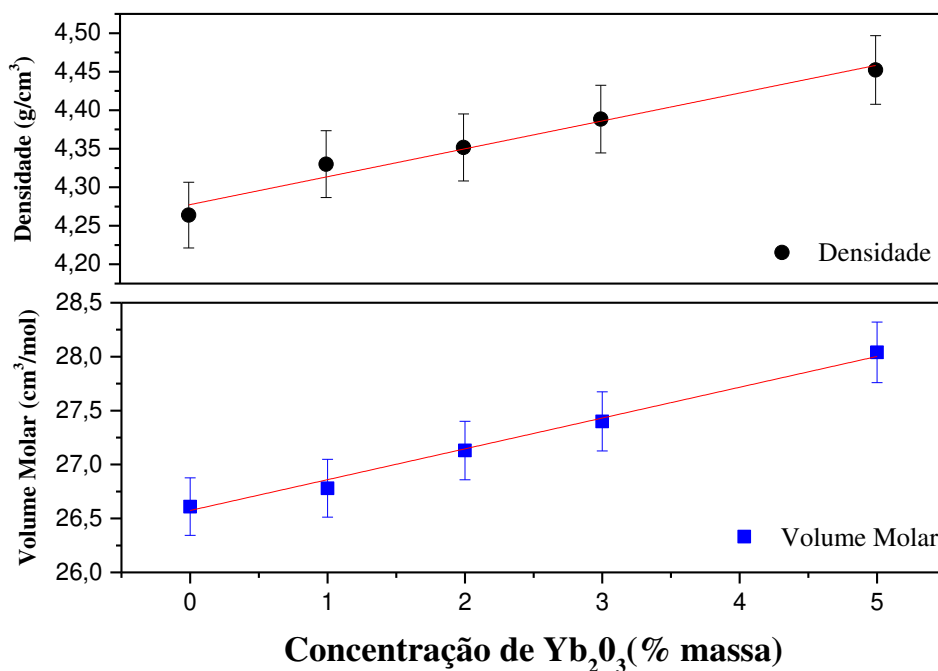
**Figura 23:** Difratogramas de Raios-X das amostras Er:CaBTYbX

As bandas centradas em  $2\theta=28^\circ$  e  $2\theta=45^\circ$  são característica de vidros boratos e teluretos[82,83]. Por meio dos difratogramas de raios-X das amostras Er:CaBTYbX, foi possível observar que não existem picos estreitos, característicos de materiais cristalinos, comprovando que não há indícios de cristalização com o aumento da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  até 5% em massa.

#### 4.1.2 Densidade Volumétrica e Volume Molar

Os resultados de densidade volumétrica e volume molar das amostras Er:CaBTeYbX estão representados na figura 24. Foi observado um aumento linear da densidade em torno de 4%, com o aumento do conteúdo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , o mesmo variou de

$4,26 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ , para o vidro base, até  $4,45 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$  para o vidro Er:CaBTeYb5. O volume molar dos vidros também apresentou um aumento, em torno de 5%, em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , o mesmo variou de 26,6 a 28,0 ( $\pm 0,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) da amostra vítrea base para o vidro com maior concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .



**Figura 24:** Densidade volumétrica e volume molar da série de amostras Er:CaBTeYbX em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

O aumento da densidade pode estar relacionado a diversos fatores, tais como: mudanças no número de coordenação e configuração geométrica, alteração nas dimensões intersticiais do vidro, substituição de íons com menor peso atômico por íons terras raras, dentre outros [84]. Acredita-se que o fator principal para o comportamento da densidade dos vidros Er:CaBTeYbX, seja a substituição do óxido de cálcio pelo óxido de itérbio, cuja massa molar é aproximadamente 6 vezes maior que a do óxido de cálcio, o que ocasiona uma maior massa líquida da estrutura do vidro [21]. Esse mesmo comportamento para o aumento da densidade em função da inserção de íons terras raras foi reportada por Pavani et al em vidros boroteluretos dopados com óxido de cádmio [85] e por Silva em seu estudo com vidros fosfatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  [86].

O volume molar é diretamente proporcional com a massa molar, como foi descrito na equação 2, sendo assim o aumento do volume molar dos vidros Er:CaBTeYbX está relacionado com o aumento da massa molar dos vidros. Na tabela 3 podemos observar

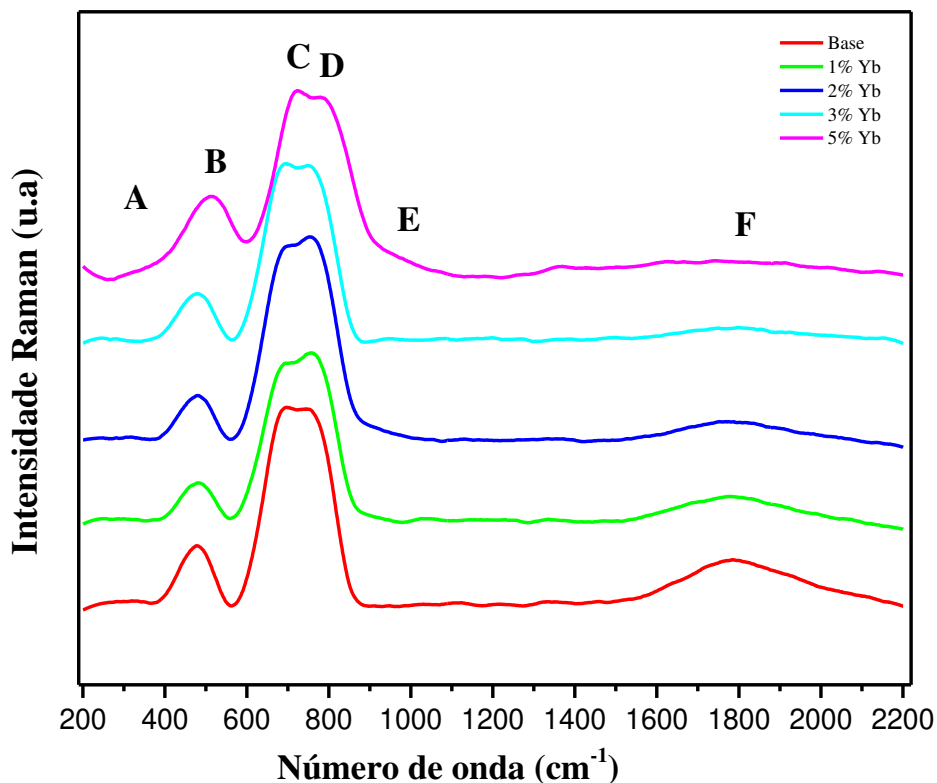
um aumento de 113,45 g/mol para 124,83g/mol, da amostra base para a Er:CaBTeYbX. Comportamentos semelhantes também foram observados em vidros cálcio-boroaluminato dopados com  $\text{Sm}^{3+}$  [28] e  $\text{Nd}^{3+}$ [87].

**Tabela 3:** Valores da massa molar, densidade e volume molar dos vidros Er:CaBTeYbX

<b>AMOSTRA</b>	<b>Massa Molar (M)</b> (g/mol)	<b>Densidade (<math>\rho</math>)</b> (g/cm <sup>3</sup> ) $\pm 0,04$	<b>Volume Molar (<math>V_m</math>)</b> (cm <sup>3</sup> /mol) $\pm 0,3$
<b>BASE</b>	113,45	4,26	26,6
<b>Er:CaBTeYb1</b>	115,97	4,33	26,8
<b>Er:CaBTeYb2</b>	118,07	4,35	27,1
<b>Er:CaBTeYb3</b>	120,24	4,39	27,4
<b>Er:CaBTeYb5</b>	124,83	4,45	28,0

#### 4.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras Er:CaBTYbX estão apresentados na figura 25. Foram identificadas 6 bandas principais nomeadas por A ( $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ), B ( $\sim 476 \text{ cm}^{-1}$ ), C ( $\sim 690$ ), D ( $\sim 764 \text{ cm}^{-1}$ ), E ( $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ) e F ( $1500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 25:** Espectros Raman dos vidros Er:CaBTYbX

A banda A possui baixa intensidade e pode ser atribuída às vibrações do tipo estiramento das ligações Ca – O[88], bem como a vibrações das ligações entre os íons terras raras e o oxigênio[89]. A banda B é referente aos alongamentos simétricos de ligações Te-O-Te em unidades estruturais como TeO<sub>3</sub>, TeO<sub>3+1</sub> e TeO<sub>4</sub> e vibrações do tipo estiramento de ligações B-O-B em unidades estruturais de BO<sub>4</sub> com oxigênios não ligados (NBO's) [90–92].

A banda C está associada às vibrações assimétricas de ligações Te-O-Te de pirâmide triangular TeO<sub>4</sub> [93]. A banda D é atribuída às vibrações referentes as ligações de unidades estruturais TeO<sub>4</sub> [90], TeO<sub>3+1</sub>, TeO<sub>3</sub> com NBO's [94] e a vibrações de unidades BO<sub>4</sub> [95]. A banda E é referente à vibração de grupos ortoboratos [92], banda característica de vidros Cálcio-Boroteluretos com altas concentrações de Telúrio em sua composição [23,34].

A banda F é característica de vidros boratos, são vibrações atribuídas as unidades B-O com NBO's ligados às estruturas de piroboratos e metaboratos [22,23,89], porém

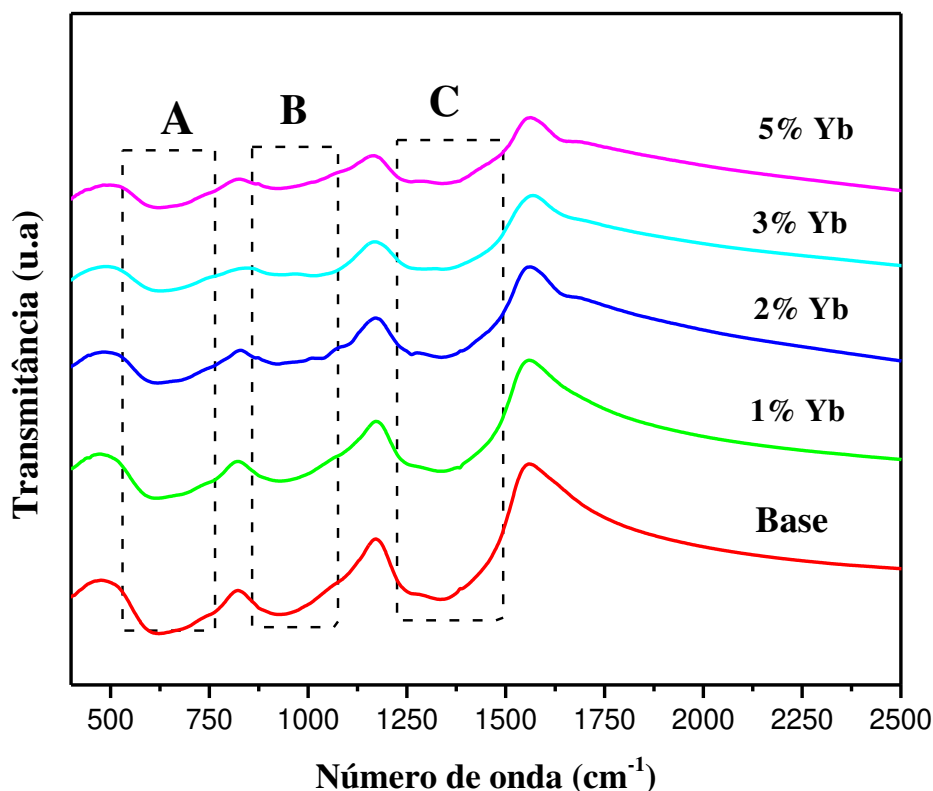
observou-se uma redução dessa banda com o aumento de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  nos vidros estudados. Assim, pode-se supor que o Boro, como um dos formadores de rede, pode sofrer modificações com a adição de outros elementos na rede vítrea [96].

Suthanthirakumar [81], em seu estudo com vidros boroteluretos codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , variando o óxido de itérbio, afirmou que o aumento de  $\text{Yb}^{3+}$  na rede vítrea gera uma desordem estrutural no material. Sendo assim, é possível afirmar que a adição de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , em substituição ao  $\text{CaO}$ , causou modificações na matriz vítrea. Porém, não é possível determinar se houve um aumento ou uma redução na conectividade da rede. Os resultados dos espectros Raman demonstraram que a rede vítrea  $\text{Er}:\text{CaBTYbX}$  é formada por unidades estruturais de  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$  e  $\text{TeO}_4$ .

#### **4.1.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de FTIR dos vidros  $\text{Er}:\text{CaBTYbX}$  apresentaram três regiões nomeadas por A ( $\sim 530\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ ), B ( $\sim 862\text{-}1075\text{ cm}^{-1}$ ) e C ( $\sim 1224\text{-}1488\text{ cm}^{-1}$ ) como segue na figura 26.





**Figura 26:** Espectros de FTIR para os vidros Er:CaBTYbX

A região A é formada por um conjunto de bandas referentes aos modos vibracionais de ligações Te-O-Te ( $\sim 595 \text{ cm}^{-1}$ ) [97,98], ao modo de estiramento de  $\text{TeO}_4$  com oxigênios ligados (BO) ( $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ ) e a vibrações do tipo torção nas ligações B-O-B em unidades estruturais de  $\text{BO}_3$  e aos modos de estiramento de pirâmides trigonais  $\text{TeO}_3$  com NBO's ( $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ ) [97,99]. A região B do espectro de FTIR é referente aos modos vibracionais característicos de vidros boratos do tipo estiramento das ligações B-O, de unidades estruturais  $\text{BO}_4$  ( $\sim 973 \text{ cm}^{-1}$ ) [100]. A região C é composta por três bandas centradas em  $\sim 1232 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1464 \text{ cm}^{-1}$ , referentes aos modos vibracionais de estiramento assimétrico das ligações B-O em unidades estruturais de  $\text{BO}_3$  dos grupos piraboratos, ortoboratos e metaboratos com NBO'S [32,98].

Os resultados apresentados pelos espectros de FTIR confirmam as unidades estruturais encontrados nos espectros Raman. Constatou-se que a inserção do dopante causou modificações na rede vítrea, podendo ser observada pelas bandas da amostra base

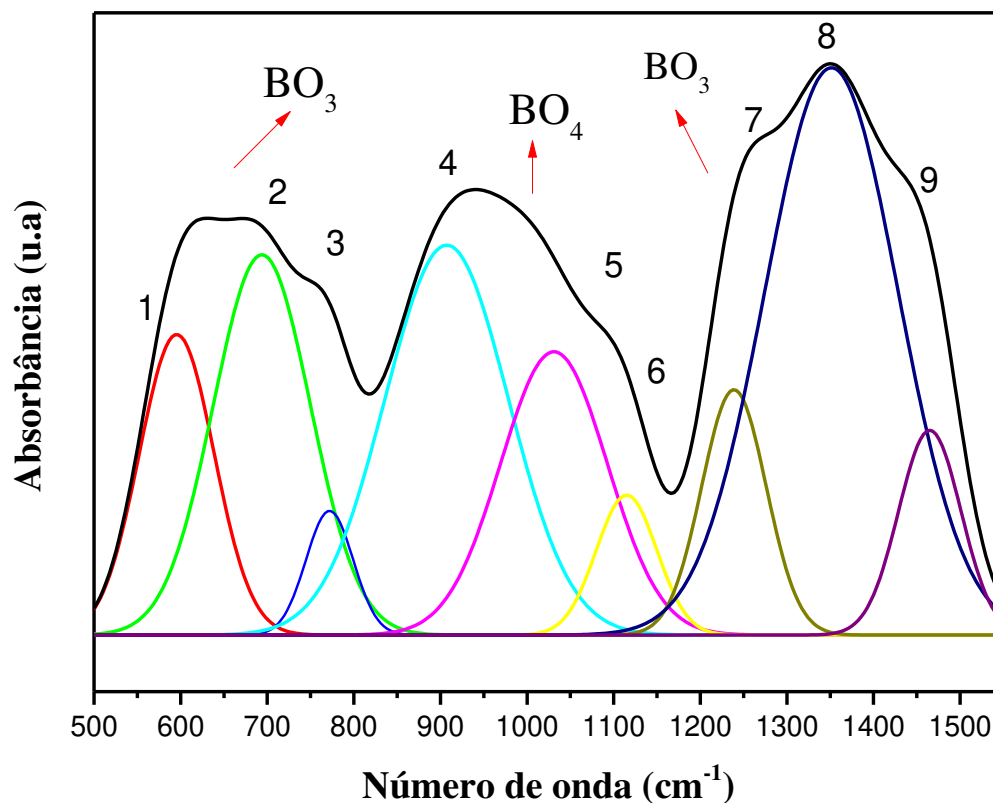
que são mais acentuadas do que das amostras dopadas, concluindo uma alteração na conectividade da rede.

Por meio dos espectros de FTIR, também é possível encontrar a energia de fônons da rede do vidro estudado, na qual foi determinada pelo número de onda de maior absorção do espectro de FTIR, ou seja, menor transmitância [101]. Foi verificado que tanto a amostra base, como as amostras codopadas apresentam uma energia de fônons de  $\sim 623 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras Er:CaBTYbX possuem em sua composição 70% em peso de óxido de telúrio, no qual têm uma energia de fônons de  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$  [102]. Valores próximos aos vidros estudados foram encontrados para vidros Cálcio-Boroteluretos dopados com Er [23], Yb [22] e Sm [34].

Foi calculado a fração de boros tetracoordenados,  $N_4$ , a fim de verificar o efeito da adição dos dopantes nas mudanças estruturais na rede da matriz vítrea, por meio da equação 11 [103,104]:

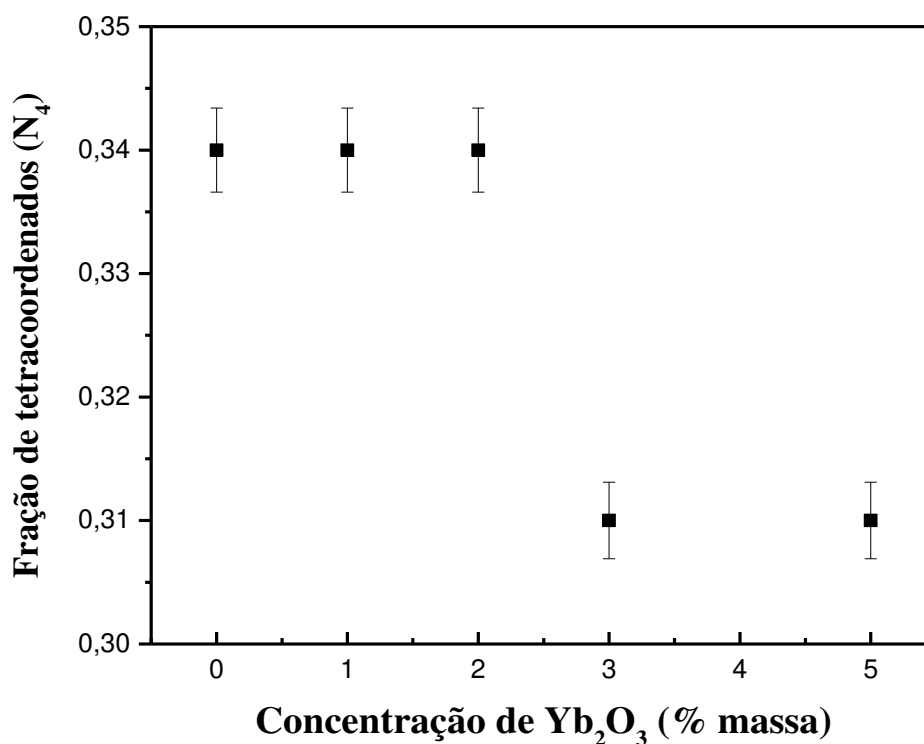
$$N_4 = \frac{A_4}{A_4 + A_3} \quad (11)$$

Em que  $A_4$  e  $A_3$  representam as áreas sob as bandas referentes às unidades  $\text{BO}_4$  (bandas 4,5 e 6) e  $\text{BO}_3$  (bandas 1, 2, 3, 7,8 e 9), respectivamente. O espectro deconvoluído da amostra base é apresentado na Figura 27. A área de cada banda foi calculada por funções gaussianas, tendo em vista que a área é proporcional a concentração das unidades estruturais.



**Figura 27:** Espectro de FTIR deconvoluído da amostra base

Na Figura 28 apresenta a fração  $N_4$  em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Observou-se que uma diminuição da fração de boro tetracoordenados da amostra base para as amostras Er:CaBTeYb3 e Er:CaBTeYb5. Isto revela que o aumento da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  favorece a conversão de unidades  $\text{BO}_4$  em  $\text{BO}_3$ , inserindo defeitos na rede vítrea e formação de oxigênios não ligados.



**Figura 28:** Fração de boro tetracoordenado ( $N_4$ ) em função da concentração de  $Yb_2O_3$

### 4.3 Caracterizações Térmicas

#### 4.3.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada para a amostra base, Er:CaBTeYb2 e Er:CaBTeYb5. O valor da  $T_g$  está associado a entalpia de ligação entre o telúrio (Te) e o oxigênio (O), que é  $\sim 376,1$  KJ/mol, valor baixo quando comparado com a entalpia de ligação entre o boro (B) e o oxigênio (O) que é de  $\sim 808,8$  KJ/mol, portanto precisa-se de menor energia para quebrar a ligação Te-O [32]. O valor da  $T_g$  das amostras encontram-se na Tabela 4. Não foi observado mudanças significativas nos valores da  $T_g$  com o acréscimo de  $Yb^{3+}$  na matriz vítrea.

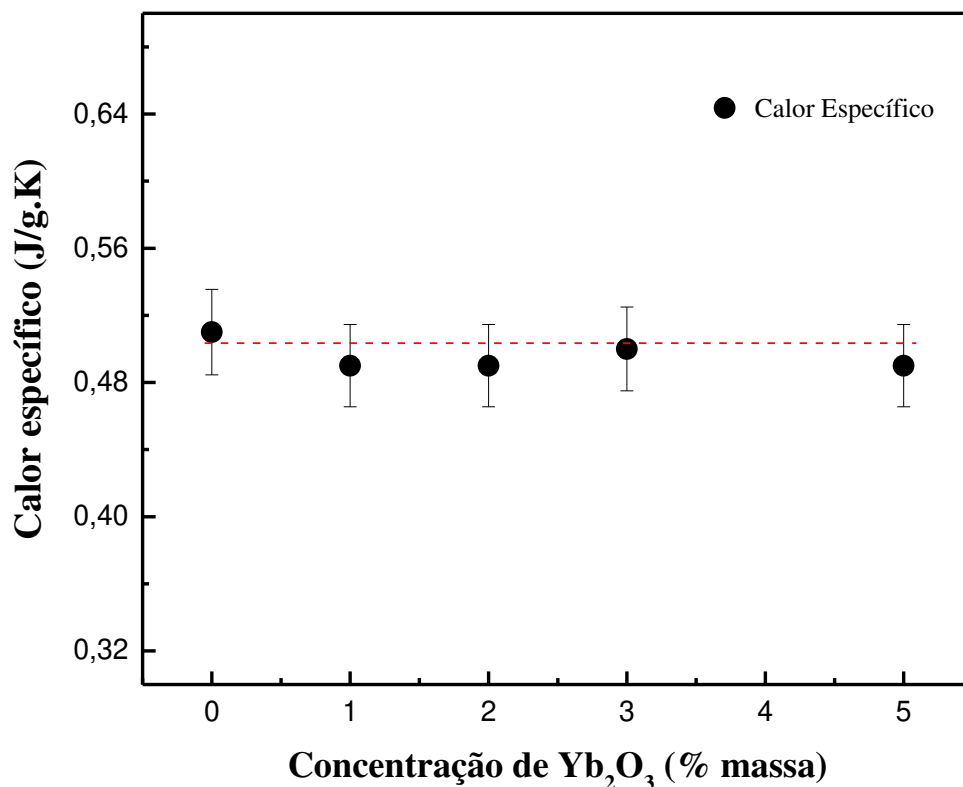
**Tabela 4:** Dados de DTA para os vidros Base, Er:CaBTYb2 e Er:CaBTYb5

AMOSTRAS	TG (°C) (± 5)	TX (°C) (±5)	TX – TG (°C) (±6)
BASE	392	495	103
ER:CABTEYB2	396	416	20
ER:CABTEYB5	394	414	20

Com os valores da Tg e Tx é possível determinar a estabilidade térmica do material definida por Hrubý [105], por meio da diferença entre elas ( $\Delta T = T_x - T_g$ ). O parâmetro da estabilidade térmica ( $\Delta T$ ) está relacionado com a tendência de cristalização do vidro, portando quanto maior esse valor, menor será tendência de cristalização dos vidros. O valor de  $\Delta T$  encontrado para a amostra base é alto quando comparado a vidros fosfatos [106]. Já para as amostras Er:CaBTeYb2 e Er:CaBTeYb5 o valor de  $\Delta T$  teve uma redução, quando comparado a amostra Base. Demonstrando assim uma tendência a cristalização com a inserção de óxido de itérbio na matriz vítrea.

#### 4.3.2 Calor Específico ( $C_p$ )

Os resultados encontrados para o calor específico das amostras Er:CaBTYbX estão apresentados na figura 29, em função da concentração de  $Yb_2O_3$ . Cada um dos valores apresentados representa a média de, no mínimo, três medidas realizadas em etapas diferentes, a fim de reduzir o erro da medida. Pode-se observar que não ocorreu variação do calor específico para amostras Er:CaBTYbX, dentro do erro estimado pra medida.



**Figura 29:** Calor específico das amostras Er:CaBTYbX em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

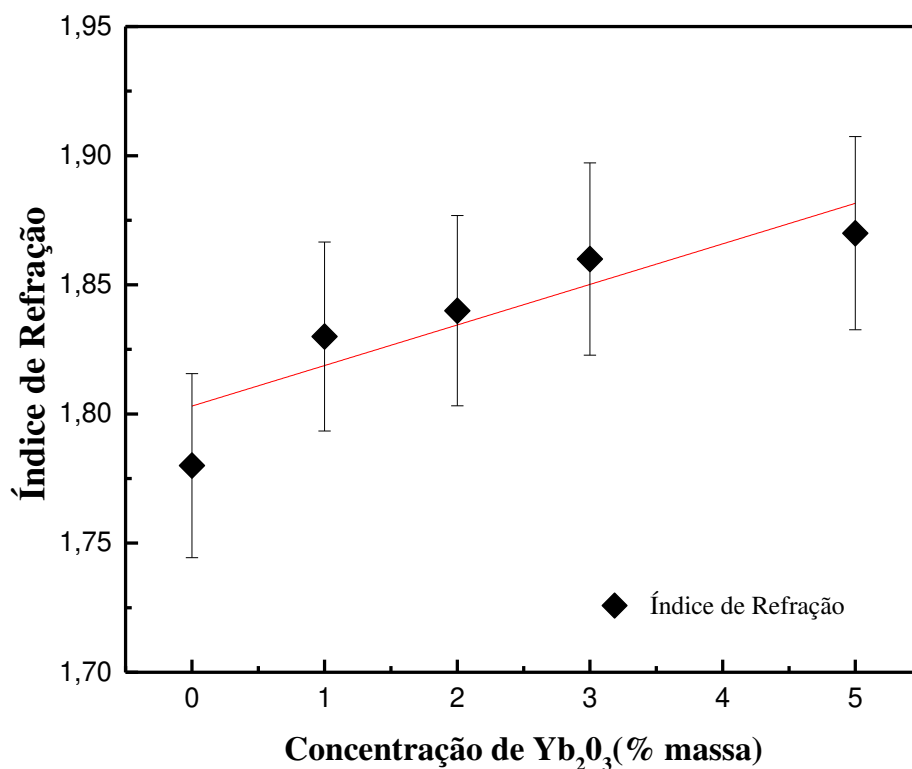
Os valores do calor específico não apresentaram mudanças significativas com o aumento do  $\text{Yb}^{3+}$  na matriz vítrea. Este comportamento também foi observado com outras matrizes vítreas variando a concentração com íons terras raras, como o trabalho de Brito[28] que dopou a matriz vítrea com Sm e Melo[71] que dopou a matriz vítrea com Eu.

## 4.4 Caracterizações Ópticas e Espectroscópicas

### 4.4.1 Índice de Refração

Na figura 30 estão representados os valores do índice de refração ( $n$ ) dos vidros Er:CaBTeYbX, em função da concentração do íon  $\text{Yb}^{3+}$ , os quais foram obtidos utilizando o método do ângulo de Brewster e representam a média de, no mínimo, três medidas realizadas em posições diferentes da mesma amostra. Observou-se um aumento

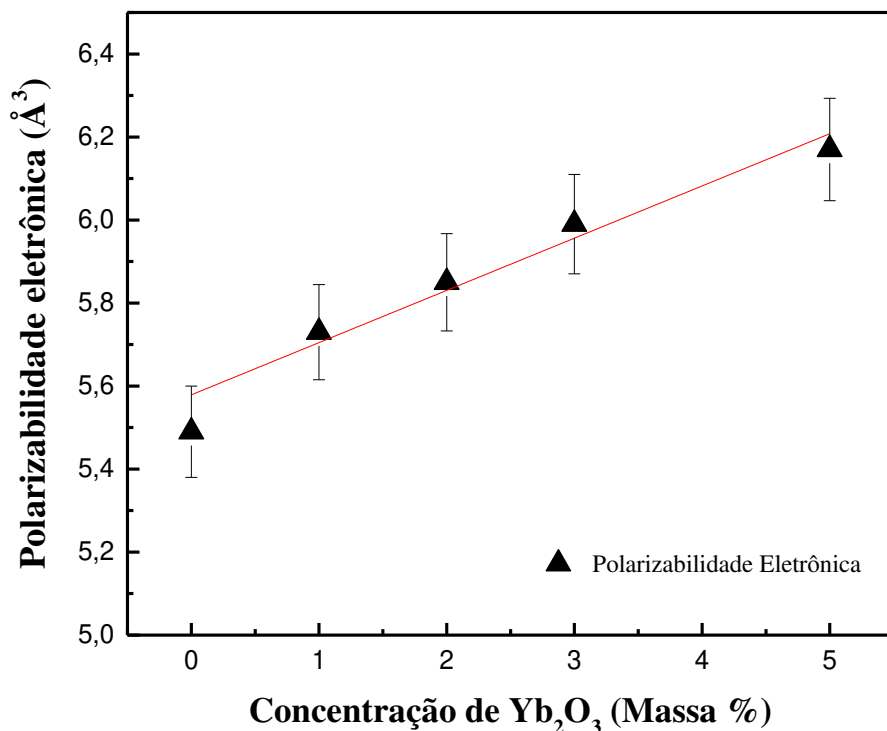
de aproximadamente de 5% para  $n$ , de  $1,78 \pm 0,04$  para o vidro base a  $1,87 \pm 0,04$  para o vidro Er:CaBTeYb5.



**Figura 30:** Índice de refração dos vidros Er:CaBTeYbX em função da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O índice de refração está diretamente relacionado com a densidade e a polarizabilidade eletrônica do material. Com a inserção do óxido de itérbio na matriz, ocorre o aumento da densidade dos vidros e consequentemente uma aumento no índice de refração (Tabela 5). Esse mesmo comportamento do índice de refração, devido ao acréscimo do óxido de itérbio, foi observado por Zhou [15], em seu estudo com vidros teluretos co-dopados com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. Os valores de  $n$  para os vidros Er:CaBTeYbX são altos quando comparados a outras bases vítreas codopadas com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, como silicatos ( $n \sim 1,6$ ) e fosfatos ( $n \sim 1,5$ ) [44,10,60].

Com os valores do índice de refração e densidade volumétrica, calculou-se os valores da polarizabilidade eletrônica dos vidros Er:CaBTeYbX, os valores podem ser observados na figura 31.



**Figura 31:** Polarizabilidade eletrônica dos vidros Er:CaBTeYbX em função da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Podemos observar um aumento no valor da polarizabilidade eletrônica em função da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este aumento pode estar relacionado com o aumento do número de oxigênios não ligados (NBO's) na rede vítrea, uma vez que a existência deles cria um número maior de ligações iônicas que têm uma maior polarizabilidade do que ligações covalentes [107]. Porém, acredita-se que o motivo principal do aumento da polarizabilidade eletrônica dos vidros Er:CaBTeYbX, seja a polarizabilidade eletrônica dos cátions constituintes. O óxido de cálcio possui polarizabilidade eletrônica em torno de 1,66 Å<sup>3</sup>, enquanto que o óxido de itérbio apresenta 4,16 Å<sup>3</sup>, sendo assim com o aumento de Yb<sup>3+</sup>, há o aumento da polarizabilidade eletrônica [101,102]. Na tabela 5, encontram-se os valores do índice de refração, refração molar, polarizabilidade eletrônica dos vidros estudados.

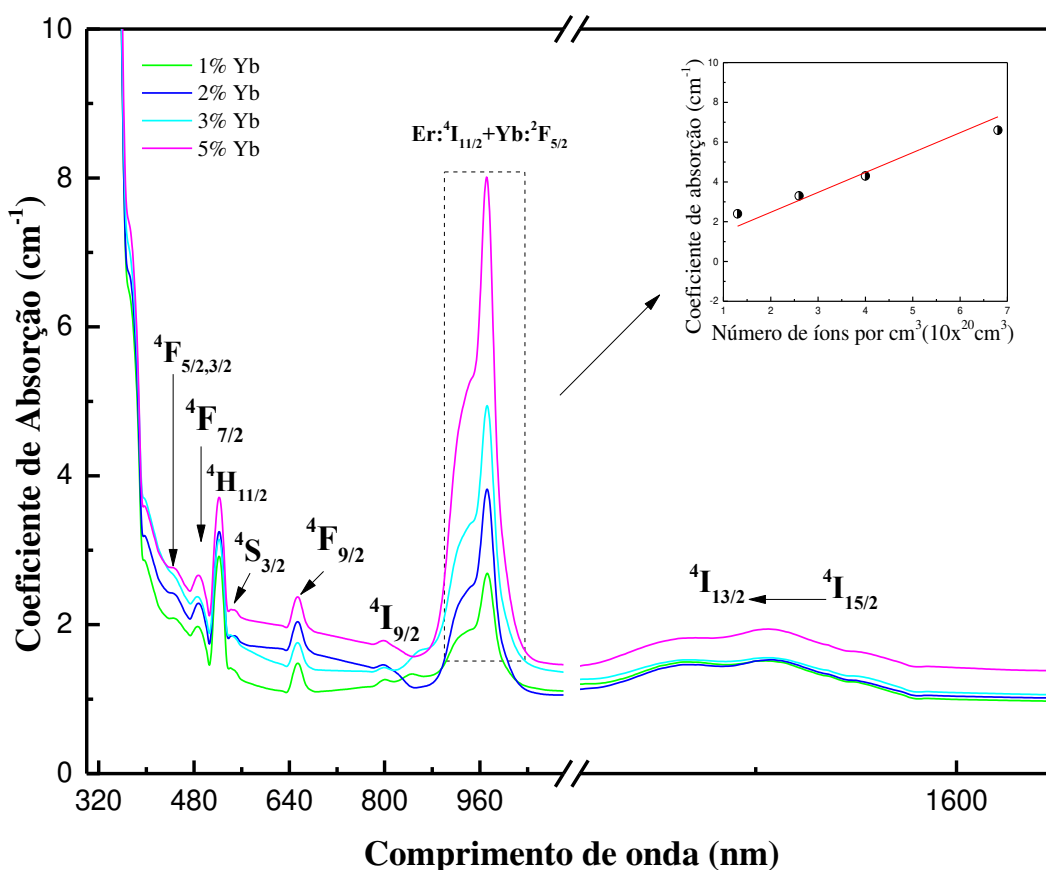


**Tabela 5:** Valores do índice de refração, refratividade molar, polarizabilidade eletrônica dos vidros Er:CaBTeYbX

AMOSTRA	Índice de Refração ( $n$ ) $\pm$ <b>0,04</b>	Refratividade Molar ( $R_m$ ) ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) $\pm$ <b>0,1</b>	Polarizabilidade Eletrônica ( $\alpha$ ) $\pm$ <b>0,1</b> $\text{\AA}^3$
BASE	1,78	13,8	5,5
Er:CaBTeYb1	1,83	14,5	5,7
Er:CaBTeYb2	1,84	14,8	5,8
Er:CaBTeYb3	1,86	15,1	5,9
Er:CaBTeYb5	1,87	15,6	6,2

#### 4.4.2 Coeficiente de Absorção UV-VIS-NIR

A figura 32 apresenta os espectros de absorção óptica ( $T=300\text{K}$ ) UV-VIS-NIR dos vidros Er:CaBTeYbX, em função do comprimento de onda, no intervalo de 200 a 1640 nm. Os espectros comprovam a presença dos íons érbio na matriz hospedeira, devido às bandas centradas em 450, 488, 534, 547, 656, 806, 653, 803, 980 e 1530 nm. Esses picos se referem às transições do nível fundamental  $^4I_{15/2}$  para os níveis excitados,  $^4F_{3/2}+^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  e  $^4I_{13/2}$ , respectivamente, característicos do íon  $\text{Er}^{3+}$  [63,108]. As bandas largas entre 876 e 1067 nm são características da transição eletrônica do nível fundamental  $^2F_{7/2}$  para o nível excitado  $^2F_{5/7}$  do íon  $\text{Yb}^{3+}$ , sobrepondo à fraca transição do  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ), confirmando a codopagem da matriz vítrea [109]. Nessa figura os picos estão identificados com os respectivos níveis de energia.



**Figura 32:** Espectros do coeficiente de absorção dos vidros Er:CaBTeYbX. No detalhe: coeficiente de absorção em 980 nm em função da concentração iônica por  $\text{cm}^3$  do  $\text{Yb}^{3+}$ .

No detalhe da figura 32, apresentamos a relação do coeficiente de absorção em 980 nm, em função da concentração iônica por  $\text{cm}^3$  do  $\text{Yb}^{3+}$ . Foi observado um aumento linear com o aumento de  $\text{Yb}^{3+}/\text{cm}^3$ , indicando que a codopagem dos vidros Er:CaBTeYbX foi eficiente e que não ocorreram perdas por volatilização durante o processo de fusão das amostras [110]. O número de íons por centímetro cúbico ( $N$ ) foi calculado de acordo com a equação abaixo [111].

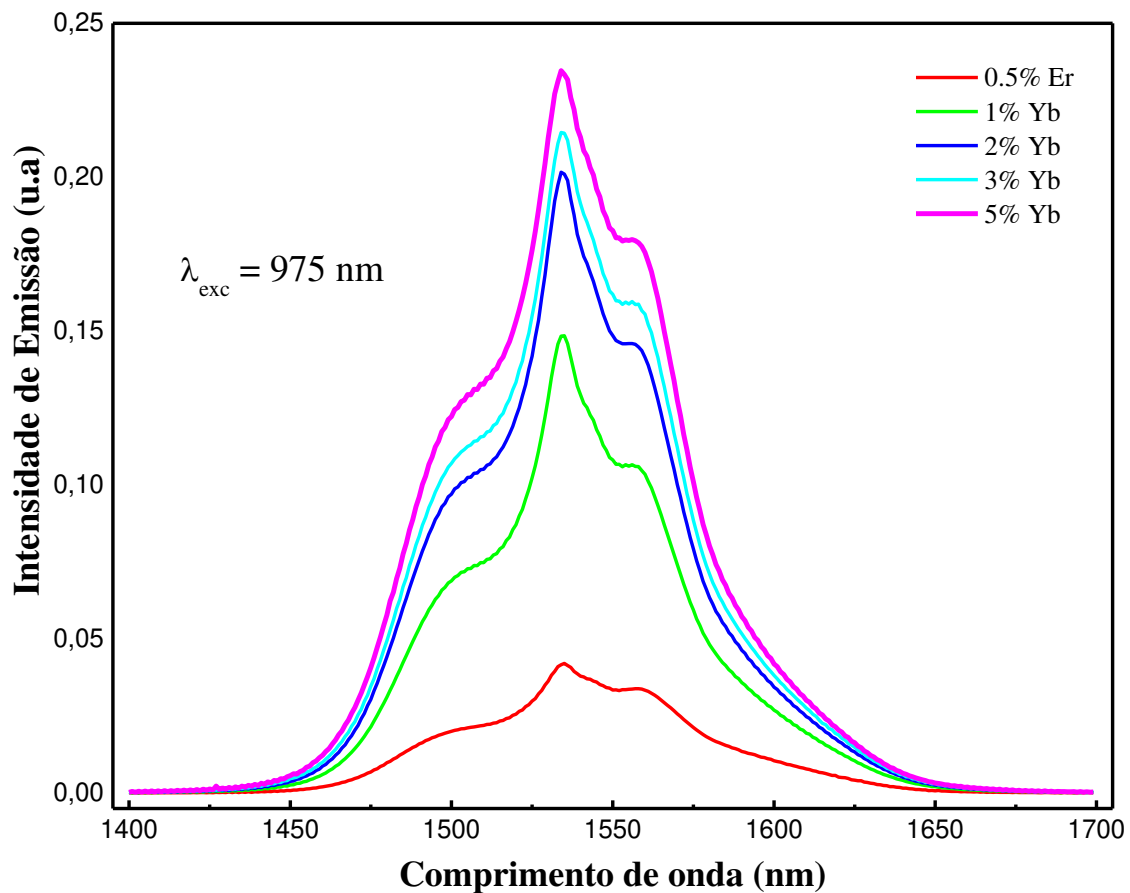
$$N = \% \text{ Mol } (\text{Yb}_2\text{O}_3) \times \frac{N_A \rho}{M}$$

No qual  $N_A$  é o número de Avogadro,  $\rho$  e  $M$  são a densidade volumétrica e massa molar média dos vidros, respectivamente.

O  $\text{Er}^{3+}$  apresenta uma absorção fraca nessa região em torno de 980 nm em relação ao  $\text{Yb}^{3+}$  que apresenta uma seção de choque de absorção forte nessa região. Essa característica da banda de absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  na região citada, bem como a sobreposição com a banda de absorção do  $\text{Er}^{3+}$ , justifica o motivo pelo qual os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  são bons sensibilizadores para sistemas vítreos com íons aumentando a emissão em 1535 nm por meio da transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$ [112].

#### **4.4.3 Luminescência**

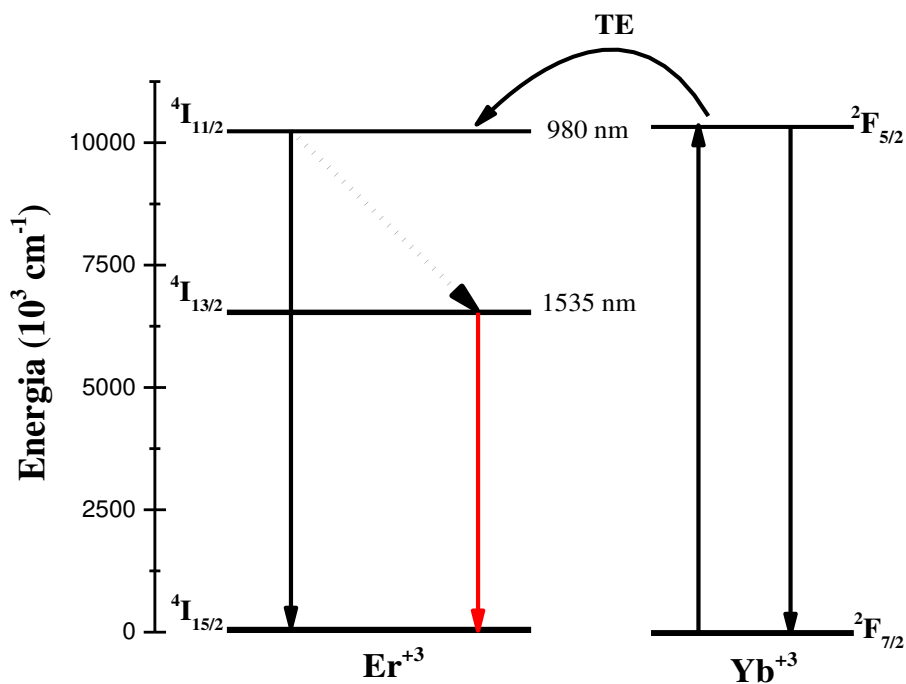
Os espectros de emissão, com excitação em 975 nm, dos vidros  $\text{Er:CaBTeYbX}$  e, estão representados na figura 33. A fim de comparar o comportamento da luminescência, na região de 1535 nm, devido a presença do Yb na amostra, a medida também foi realizada no vidro  $\text{Er:CaBTe50}$ . A amostra  $\text{Er:CaBTe50}$  foi sintetizado pelo pesquisador Gomes[23] em seu trabalho de mestrado. A mesma possui 70% de telúrio em sua composição e foi dopado com 5% de érbio em massa. Os espectros de luminescência foram divididos pelas respectivas espessuras das amostras.



**Figura 33:** Espectros de emissão em ~1535 nm ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ), excitação em 975 nm, dos vidros Er:CaBTeYbX

Observou-se que a intensidade dos picos em torno de 1535 nm referentes à transição do  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) aumentou em função do aumento da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Este comportamento ocorre devido ao processo de transferência de energia entre os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  [113,114].

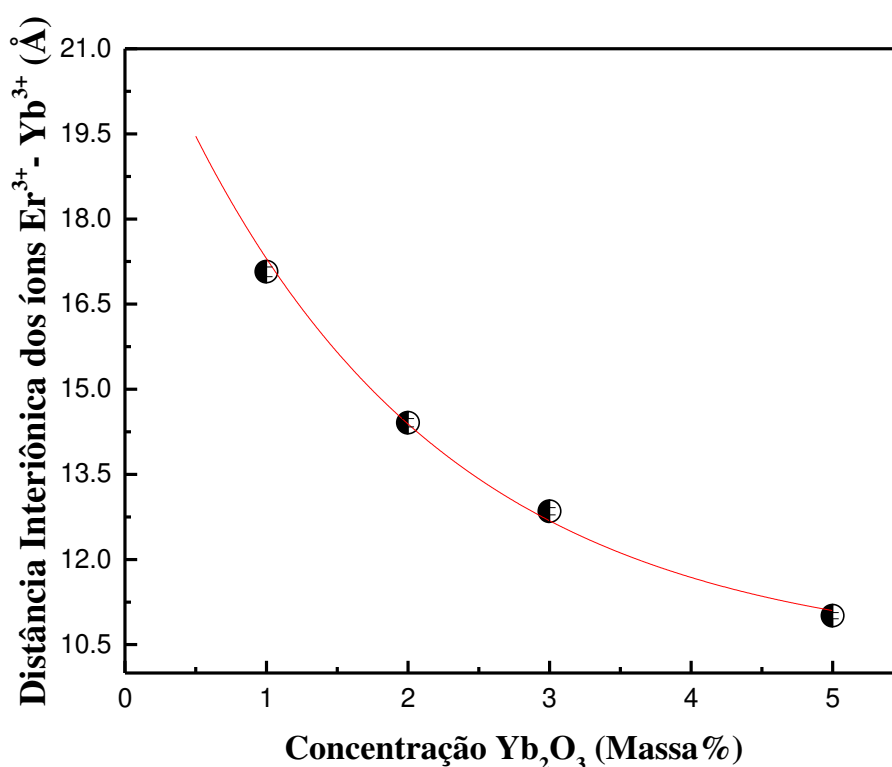
O mecanismo de transferência de energia que acontece do íon  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$  observado nas amostras Er:CaBTeYbX é do tipo radiativo ressonante, que ocorre quando há emissão de fótons pelo  $\text{Yb}^{3+}$  e absorção destes fótons pelo  $\text{Er}^{3+}$ . A transferência de energia entre os íons acontece pela sobreposição espectral da transição  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  com a transição  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , após a excitação com um laser diodo em 975 nm. A figura 34 representa o digrama simplificado dos níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  e do  $\text{Yb}^{3+}$ , com excitação em 975 nm dos vidros Er:CaBTeYbX.



**Figura 34:** Diagrama simplificado dos níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  e do  $\text{Yb}^{3+}$ , com as transições observadas para a excitação em 975 nm dos vidros  $\text{Er}:\text{CaBTeYbX}$  [2]

Quando o vidro é excitado em 975 nm, o  $\text{Yb}^{3+}$  no nível  ${}^2F_{7/2}$  absorve fótons e excita elétrons para o nível  ${}^2F_{5/2}$ , de maior energia, pelo processo de absorção do estado fundamental [115], como pode ser observado na figura 34, sendo realizado o processo de transferência de energia para o nível  ${}^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , enquanto o  $\text{Yb}^{3+}$  retorna ao estado fundamental (ou de menor energia), e então ocorre a excitação dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  para o nível excitado  ${}^4I_{11/2}$ . Os íons excitados no nível  ${}^4I_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  podem retornar ao estado fundamental  ${}^4I_{15/2}$ , de forma radiativa, ou podem decair via relaxação multifônons (seta pontilhada) no estado intermediário  ${}^4I_{13/2}$  e então decair radiativamente em 1535 nm.

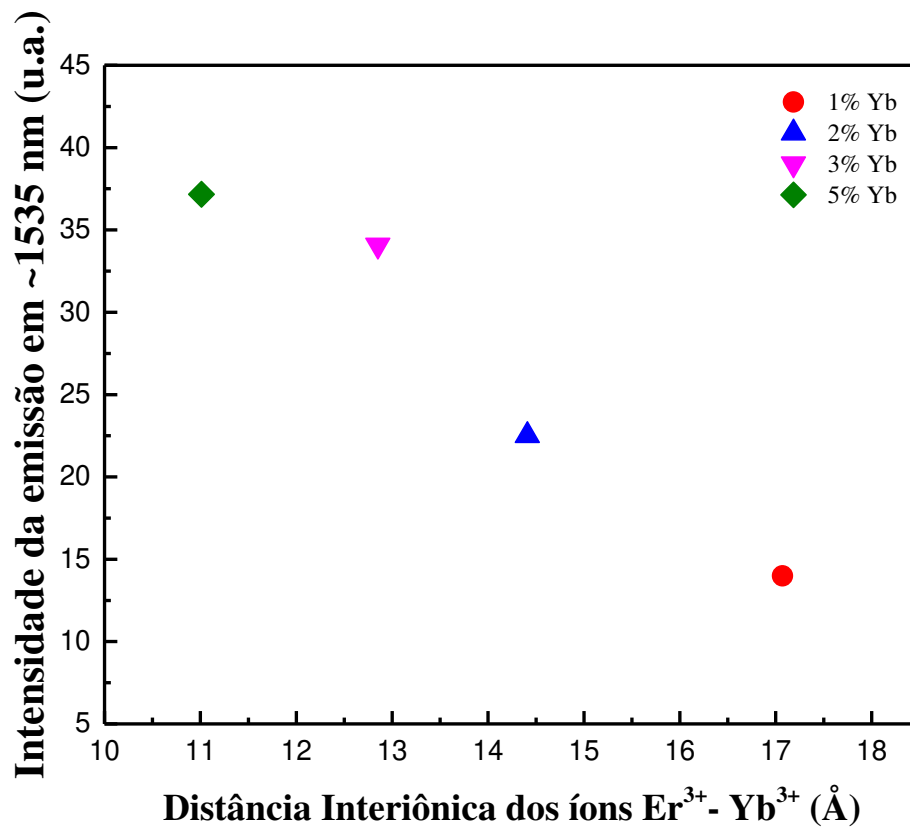
Um fator que influencia na transferência de energia é a distância interiônica entre os íons doadores e aceitadores. Quando essas distâncias diminuem há um aumento na transferência de energia [116–118]. A distância interiônica dos vidros  $\text{Er}:\text{CaBTeYbX}$  entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  foi calculada segundo a equação 4 e pode ser observada na figura 35 em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .



**Figura 35:** Distância Interiônica dos íons Er<sup>3+</sup> - Yb<sup>3+</sup> em função da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%massa)

A distância interiônica entre os íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> diminuiu de 17,07 para 11,01 Å com o aumento do conteúdo Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esse comportamento está relacionado com o aumento do número de íons Yb<sup>3+</sup> por cm<sup>3</sup>. A diminuição da distância interiônica entre os íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> com o aumento da concentração de Yb<sup>3+</sup> possibilita uma maior probabilidade de transferência de energia para o Er<sup>3+</sup> e conseqüentemente o aumento da emissão em 1535 nm. Na figura 36 podemos observar que a intensidade de emissão aumentou com a diminuição da distância interiônica entre os íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, constatando que a distância interiônica influencia na emissão em 1535 nm do Er<sup>3+</sup>.

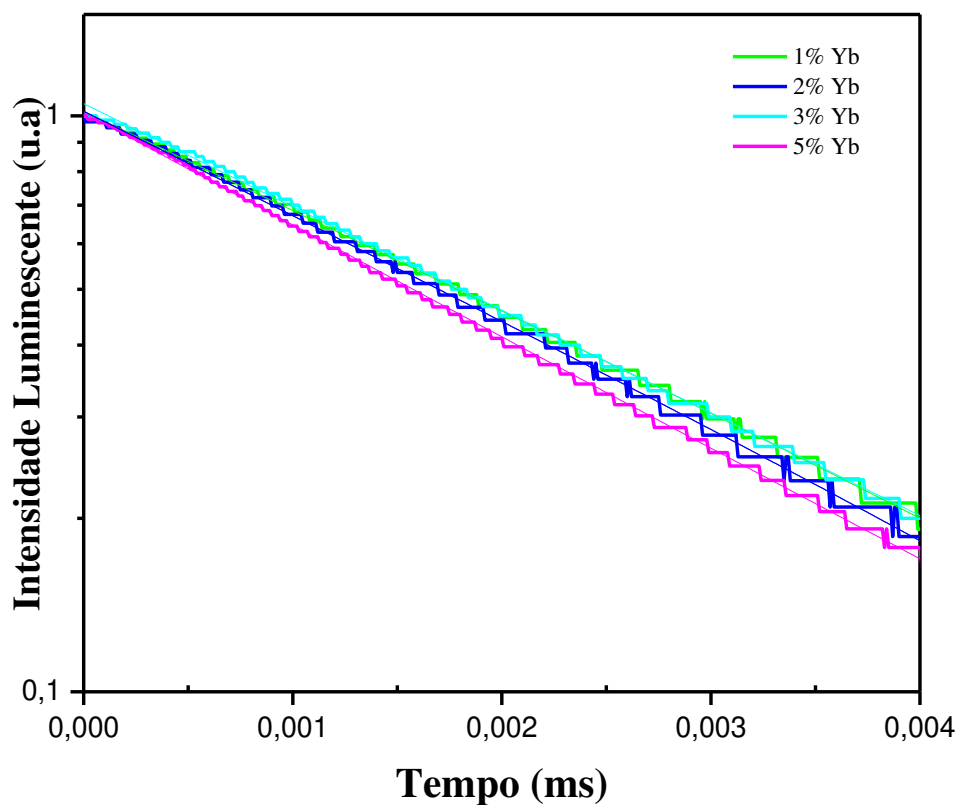
Estudos em diversas matrizes vítreas relataram a eficiência da transferência de energia entre os íons Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> para aumentar a emissão do Er<sup>3+</sup> na região de 1535nm [15,55,113,119], na qual é a região de grande interesse para aplicação em telecomunicações.



**Figura 36:** Intensidade de emissão em ~1535 nm em função da distância interiônica dos íons  $\text{Er}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  dos vidros  $\text{Er}:\text{CaBTeYbX}$

#### 4.4.4 Tempo de Vida

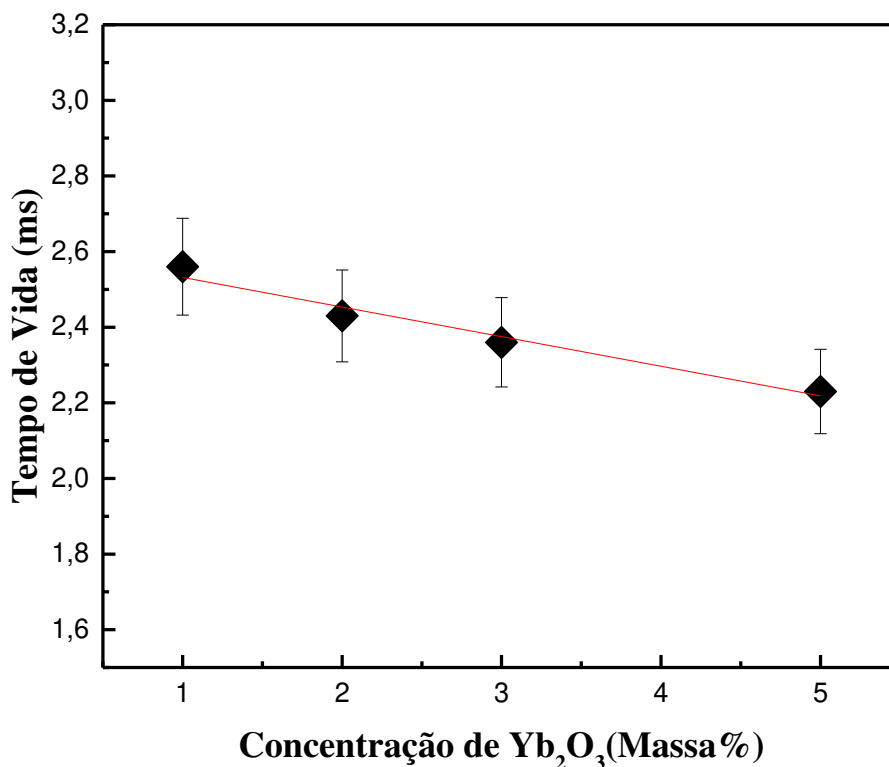
Na figura 37 apresentamos as curvas de decaimento da luminescência da transição do nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$  para  ${}^4\text{I}_{15/2}$  em ~1535 nm com excitação em 975nm, dos vidros  $\text{Er}:\text{CaBTeYbX}$ , todas as curvas foram ajustadas a uma única exponencial.



**Figura 37:** Curvas de decaimento do estado excitado da transição  ${}^4I_{13/2}$  dos íons do  $\text{Er}^{3+}$  dos vidros  $\text{Er:CaBTeYbX}$

Os valores dos tempos de vida radiativo tiveram um decréscimo com o aumento do conteúdo de  $\text{Yb}^{3+}$ . Os valores dos tempos de vida variaram de  $2,6 \pm 0,1$  ms ( $\text{Er:CaBTeYb1}$ ) para  $2,2 \pm 0,1$  ms ( $\text{Er:CaBTeYb5}$ ) e estão apresentados na figura 38.





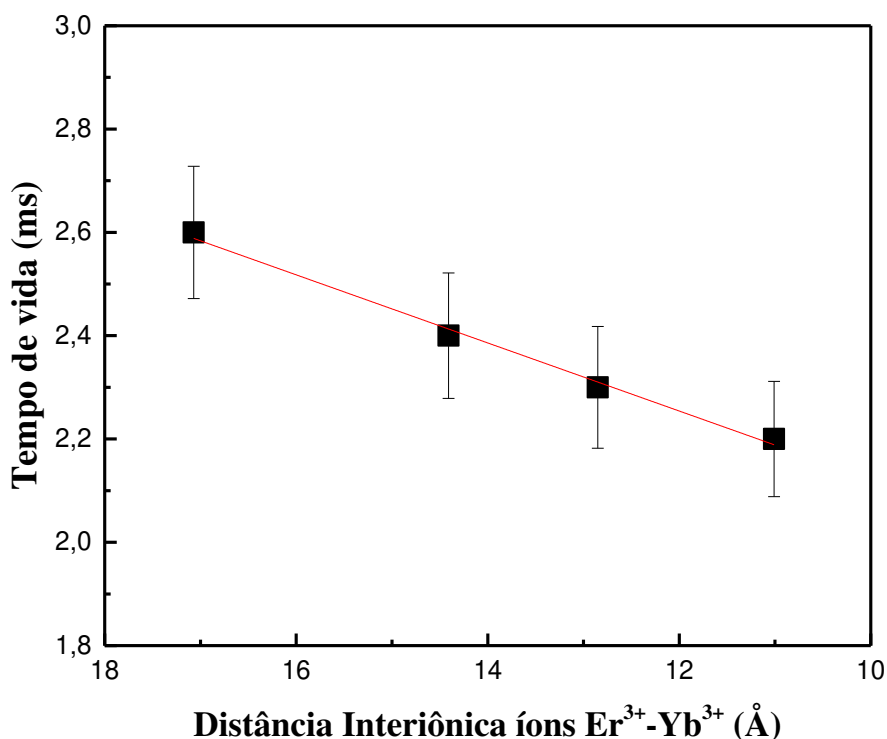
**Figura 38:** Tempo de vida da emissão em ~1535 nm em função da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com excitação em 975 nm, dos vidros Er:CaBTeYbX excitados em 975 nm

O tempo de vida é definido como o tempo médio de decaimento do elétron do estado de maior energia (excitado) para o de menor energia. Essa medida experimental é um parâmetro importante para explicar os processos de transferência de energia na luminescência, que podem ocorrer por meio de transições radiativas ou não. Dentre os processos não radiativos que podem ocorrer, destacam-se relaxação multifônons, relaxação cruzada, e interação com impurezas[120].

A relaxação multifônons não é predominante nas amostras vítreas estudadas nesse trabalho, pois os vidros produzidos possuem uma baixa energia de fônons, por terem em sua composição 70% de Telúrio [102]. A interação com impurezas também pode ser descartada, pois os componentes terras raras utilizados nas amostras têm alta pureza (>99,99%).

A distância interiônica entre os íons terras raras também pode influenciar no tempo de vida radiativo (tabela 6), pois uma maior interação entre os íons aumenta a

probabilidade de processos de transferência de energia não radiativos do tipo relaxação cruzada [121]. Na figura 39, são apresentados os valores do tempo de vida dos vidros Er:CaBTeYbX em função da distância interiônica entre os íons  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ . A distância interiônica foi calculada conforme a equação 4.



**Figura 39:** Tempo de vida dos vidros Er:CaBTeYbX excitados em 975 nm, em função da distância interiônica dos íons  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ .

Observou-se que com a diminuição da distância interiônica entre os íons  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  há também um decréscimo do tempo de vida, dentro do erro experimental, devido a processos de relaxação cruzada entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

O decréscimo do tempo de vida em função do aumento do conteúdo de itérbio na rede vítrea também foi observado por Maheshvaran [114] em seus estudos de vidros boroteluretos, codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , seguindo o sistema vítreo  $30\text{TeO}_2 + (24 - x)\text{B}_2\text{O}_3 + 15\text{SrO} + 10\text{BaO} + 10\text{Li}_2\text{O} + 10\text{LiF} + 1\text{Er}_2\text{O}_3 + x\text{Yb}_2\text{O}_3$  em que  $x = 0; 0,1; 0,5; 1$  e  $2$  em % massa. Chen et al [122], relatou em seu trabalho que a população de elétrons de íons

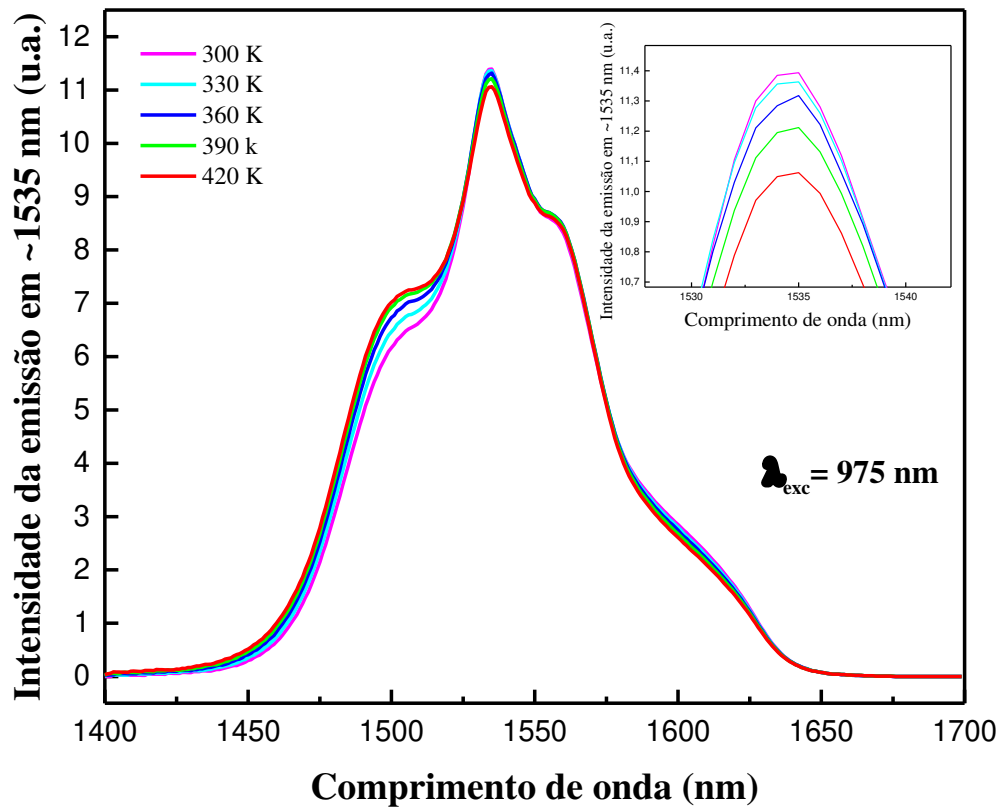
Er<sup>3+</sup> no nível <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, aumenta com a adição de óxido itérbio, devido à transferência de energia dos íons Yb<sup>3+</sup> para Er<sup>3+</sup>, favorecendo uma maior interação entre os íons Er<sup>3+</sup>, aumentando assim a probabilidade de decaimentos não radiativos dos íons Er<sup>3+</sup> e conseqüentemente uma diminuição do tempo de vida radiativo, correspondente a transição <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>.

**Tabela 6:** Número de íons Yb<sup>3+</sup> por cm<sup>3</sup>, distância interiônica entre Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> e tempo de vida radiativo das amostras Er:CaBTeYbX

AMOSTRA	Número de íons Yb <sup>3+</sup> por cm <sup>3</sup> (x10 <sup>20</sup> )	Distância Interiônica Er <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> (Å)	Tempo de vida radiativo (ms) ±0,1
Er:CaBTeYb1	1,32	17,07	2,6
Er:CaBTeYb2	2,66	14,41	2,4
Er:CaBTeYb3	4,04	12,85	2,3
Er:CaBTeYb5	6,80	11,01	2,2

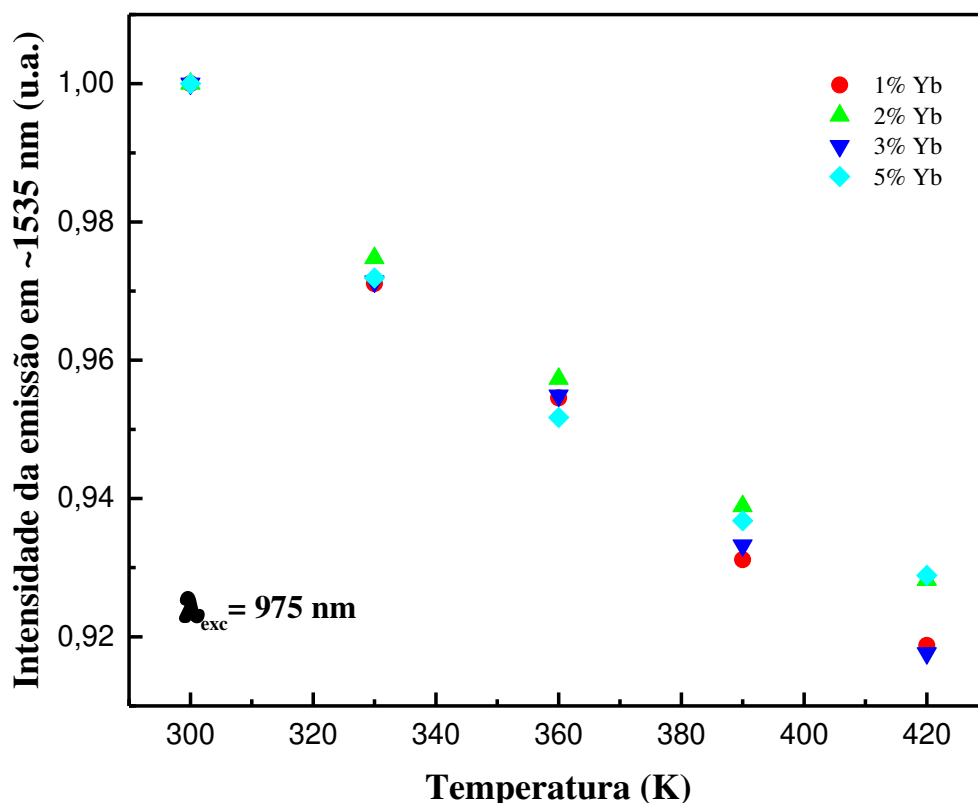
#### 4.4.5 Luminescência e tempo de vida em função da Temperatura

Os resultados da Luminescência em função da temperatura tiveram comportamentos semelhantes para todas as amostras. A intensidade de emissão diminuiu com o aumento da temperatura, como pode ser observado no detalhe da figura 40. Os espectros de emissão em função da temperatura, em torno de 1535 nm do íon Er<sup>3+</sup>, da amostra Er:CaBTeYb5 estão representados na figura 40. O espectro de emissão foi dividido pela espessura da amostra referida.



**Figura 40:** Intensidade de Emissão em ~1535 nm do vidro Er:CaBTeYb5 (excitado em 975 nm) em função da temperatura

Na figura 41, estão apresentadas as intensidades de emissão (~1535 nm) para todas as amostras Er:CaBTeYbX em função da temperatura, normalizadas em 300 K. Observou-se que a intensidade de emissão diminuiu, entre 7 e 8%, para todas as amostras codopadas, quando a temperatura varia de 300 a 420 K.

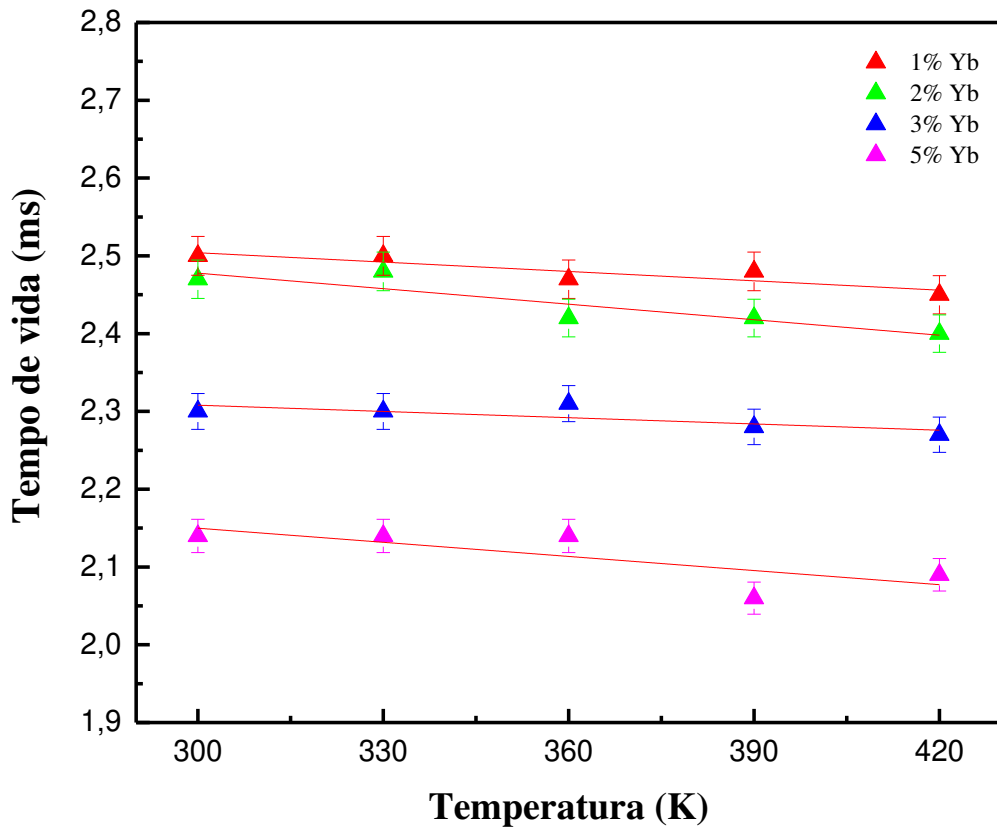


**Figura 41:** Intensidade de Emissão em ~1535 nm dos vidros Er:CaBTeYbX em função da temperatura, normalizados em 300 K

Observou-se que a intensidade de emissão para as amostras Er:CaBTeYbX é mais alta em 300 K e começa a diminuir com o aumento da temperatura. Esse comportamento se deve às perdas por transições não radiativas, pois com o aumento de temperatura, os elétrons começam a se movimentar de maneira mais intensa, e tendem a decair para estados intermediários aumentando a probabilidade de ocorrer processos não radiativos relacionados à relaxação por multifônons [123]. Comportamentos semelhantes foram encontrados em vidros silicatos e fosfatos codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  quando analisados em relação ao comportamento da luminescência (~1535 nm) em função da temperatura [124,125].

A figura 42 apresenta o tempo de vida radiativo das amostras vítreas Er:CaBTeYbX em função da temperatura. Foi observada uma pequena tendência a diminuição do tempo de vida, dentro do erro experimental, com o aumento da

temperatura. Esse comportamento pode ser atribuído ao processo de transições não radiativas por relaxação multifônons, como já foi discutido anteriormente. Comportamento semelhante foi observado em vidros teluretos codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [123].



**Figura 42:** Tempo de vida em ~1530 nm dos vidros Er:CaBTeYbX em função da temperatura

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

Neste trabalho as propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas dos vidros Er:CaBTeYbX foram investigadas em função da influência da adição do conteúdo do íon itérbio na sua forma trivalente. Os difratogramas de Raio-X comprovaram a estrutura amorfa de todos as amostras produzidas. A densidade volumétrica e o volume molar apresentaram um aumento linear em função do conteúdo de  $\text{Yb}^{3+}$ , devido a substituição do CaO pelo  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Os espectros de Raman e FTIR constaram que os vidros Er:CaBTeYbX são formados por unidades estruturais de  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$  e  $\text{TeO}_4$  e também pelos NBO'S.

O índice de refração aumenta linearmente com a inserção do  $\text{Yb}^{3+}$  na rede vítrea e apresentam valores altos quando comparados a outras bases vítreas, como silicatos e fosfatos.

Os espectros de coeficiente de absorção óptica apresentaram bandas características do  $\text{Er}^{3+}$  e bandas largas entre 876 e 1067 nm, características do íon  $\text{Yb}^{3+}$ . Observou-se também um aumento linear das intensidades do pico em 980 nm em função do número de íons por  $\text{cm}^3$  de  $\text{Yb}^{3+}$ , indicando assim que a codopagem dos vidros Er:CaBTeYbX foi eficiente.

As medidas de Luminescência em 300 K, referentes a emissão do  $\text{Er}^{3+}$  em torno de 1535 nm, apresentaram um aumento das intensidades com o acréscimo do conteúdo de  $\text{Yb}^{3+}$  devido ao processo de transferência de energia entre os íons  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

As intensidades de emissão do  $\text{Er}^{3+}$  em torno de 1535 nm das amostras Er:CaBTeYbX diminuíram em função do aumento da temperatura, devido a probabilidade de ocorrer relaxação por multifônons.

Os vidros com Er:CaBTeYbX possuem um potencial para aplicações em fibras ópticas, amplificadores ópticos e outros dispositivos fotônicos, como pode ser verificado por meio da intensa emissão em torno de em  $1,535\mu\text{m}$  e alto índice de refração.

## REFERÊNCIAS

- [1] E.D. Zanotto, Arte, ciência e tecnologia de 4000 a.C. a 2000 d.C., Eng. Mater. (1989).
- [2] J.R. Viana, Influência da composição e condições de preparo de vidros aluminossilicato de cálcio na formação de diferentes valências do európio e na transferência de energia entre érbio e itérbio, Tese apresentada ao Departamento de física - Universidade Estadual de Maringá. (2015) 101.
- [3] Z.G. Ivanova, D. Tonchev, R. Ganesan, R. Gopal, Eii, Sei, O. Kasap, SE, Temperature- Dependent Photoluminescence in Er- doped Ge-S-Ga glasses, J. Optoelectron. Adv. Mater. 7 (2005) 1863–1867.
- [4] Z.G. Ivanova, R. Ganesan, K. V Adarsh, V.S. Vassilev, Z. Aneva, Z. Cernosek, E.S.R. Gopal, C. Republic, Low-temperature luminescence quenching and local ordering study of Er-doped Ge-S-Ga GLASSES, J. Optoelectron. Adv. Mater. 7 (2005) 345–348.
- [5] W.D.J. CALLISTER, CALLISTER, Ciência E Eng. Mater. Uma Introdução.. 8ªedição. Rio Janeiro LTC., (2012).
- [6] O.L. Alves, Modernas Aplicações de Vidros, Quim. Nova. (2001).
- [7] M.J. Barboza, Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb.,Tese apresentada ao Departamento de física. Universidade Estadual Maringá. (2010) 1–84.
- [8] M. Dejneka, B. Samson, Rare-Earth-Doped Fibers for Telecommunications Applications, (1999) 39–45.
- [9] P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi, G. Sacchi, Diode-pumped microchip Er-Yb:glass laser, 18 (1993) 1232–1234.
- [10] F. Song, S. Liu, Z. Wu, H. Cai, J. Su, J. Tian, J. Xu, Model of Longitudinally Laser Diode Pumped Erbium – Ytterbium-Codoped Phosphate Glass, Quantum. 43 (2007) 817–823.
- [11] D. Dorosz, J. Zmojda, M. Kochanowicz, Broadband near-IR emission in glass co-doped with rare earth ions, SPIE Newsroom. (2014) 10–12.



doi:10.1117/2.1201404.005415.

- [12] T.R. Corn, Optical and Luminescence Properties of Erbium , Ytterbium , and Terbium Doped in Aluminum Nitride Thesis Submitted for the Degree Master of Science By Advisor Department of Physics and Astronomy Ball State University Muncie , Indiana, (2010) 1–49.
- [13] P. Nandi, G. Jose, Superfluorescence from Yb- and Yb-Er-doped phosphotellurite glass fibres, *Opt. Fiber Technol.* 14 (2008) 275–280. doi:10.1016/j.yofte.2008.01.004.
- [14] Y.H. Liu, Y.J. Chen, Y.F. Lin, Z.D. Luo, Y.D. Huang, Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on spectroscopic properties and energy transfer in Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-co-doped bismuth borate glasses for 1.5μm optical amplifiers, *Opt. Mater. (Amst).* 30 (2008) 1883–1888. doi:10.1016/j.optmat.2007.12.006.
- [15] Y. Zhou, D. Yin, S. Zheng, S. Peng, Y. Qi, F. Chen, G. Yang, Improvement of 1.53μm emission and energy transfer of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped tellurite glass and fiber, *Opt. Fiber Technol.* 19 (2013) 507–513. doi:10.1016/j.yofte.2013.07.003.
- [16] P.R. Prezas, M.J. Soares, F.N.A. Freire, M.P.F. Graça, Structural, electrical and dielectric characterization of TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, *Mater. Res. Bull.* 68 (2015) 314–319. doi:10.1016/j.materresbull.2015.02.031.
- [17] A.P. Savikin, I.A. Grishin, V. V. Sharkov, A. V. Budruev, Luminescence of erbium ions in tellurite glasses, *J. Solid State Chem.* 207 (2013) 80–86. doi:10.1016/j.jssc.2013.09.014.
- [18] X. Li, Q. Nie, S. Dai, T. Xu, X. Shen, X. Zhang, Investigation of energy transfer and frequency upconversion in Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite glasses, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 1566–1570. doi:10.1016/j.jpcs.2007.03.039.
- [19] X. Li, Q. Nie, S. Dai, T. Xu, L. Lu, X. Zhang, Energy transfer and frequency upconversion in Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped bismuth-germanate glasses, *J. Alloys Compd.* 454 (2008) 510–514. doi:10.1016/j.jallcom.2007.02.143.
- [20] M.A. Hassairi, M. Dammak, D. Zambon, G. Chadeyron, R. Mahiou, Red–green–blue upconversion luminescence and energy transfer in Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> doped YP5O14 ultraphosphates, *J. Lumin.* 181 (2017) 393–399.

doi:10.1016/j.jlumin.2016.09.054.

- [21] E. Carvalho da Paz, Estudo e desenvolvimento de vidros no sistema cálcio borotelurito, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão. (2015) 68.
- [22] A.M. de O. Lima, Influência da Concentração de TeO<sub>2</sub> nas Propriedades Estruturais, Térmicas, Ópticas e Espectroscópicas em Vidros Cálcio Boroteluretos dopados com Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>., Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão. (2016).
- [23] J.F. Gomes, Síntese e estudo das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas dos vidros cálcio boroteluretos dopados com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, 2016.
- [24] W.H. Zachariasen, The Atomic Arrangement in Glass, Ryerson Phys. Lab. Univ. Chicago. 196 (1932) 3841–3851.
- [25] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Second Edi, 2005.
- [26] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, J. Non. Cryst. Solids. 471 (2017) 490–495. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.
- [27] E.B. De Araujo, Vidro : Uma Breve Historia , Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia, Rev. Bras. Ensino Física. 19 (1997) 325–329.
- [28] D.R. do N. Brito, Estudo das propriedades estruturais , térmicas , ópticas e espectroscópicas do vidro cálcio-boroaluminato dopado com Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, 2016.
- [29] C. dos M. Multimídia, Diagrama volume-temperatura: diferença entre o sólido cristalino não-cristalino, (2017). [www.cienciadosmateriais.org](http://www.cienciadosmateriais.org) (accessed june 1, 2017).
- [30] D. Yardimci, M. Çelikkbilek, A.E. Ersundu, S. Aydin, Thermal and microstructural characterization and crystallization kinetic studies in the TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mater. Chem. Phys. J. 137 (2013) 999–1006. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.10.042.

- [31] K. Maheshvaran, P. Veeran, K. Marimuthu, Structural and optical studies on  $\text{Eu}^{3+}$  doped boro-tellurite glasses, *Solid State Sci.* (2013) 54–52. doi:10.1063/1.3605992.
- [32] N. Kaur, A. Khanna, Structural characterization of borotellurite and alumino-borotellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 404 (2014) 116–123. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.002.
- [33] M.M. H. Bürger, W. Vogel, V. Kozhukharov, Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the  $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  system, *J. Mater. Sci.* 19 (1983) 403–412.
- [34] maria nayane de queiroz, Síntese e Caracterização dos Vidros Cálcio Boroteluretos dopados com  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais da UFMA. (2016) 89.
- [35] J.F. Gomes, A.M.O. Lima, M. Sandrini, A.N. Medina, A. Steimacher, F. Pedrochi, M.J. Barboza, Optical and spectroscopic study of erbium doped calcium borotellurite glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 66 (2017) 211–219. doi:10.1016/j.optmat.2017.02.010.
- [36] T.S. Martins, P.C. Isolani, Terras raras: Aplicações Industriais e Biológicas, *Quim. Nova.* 28 (2005) 111–117. doi:10.1590/S0100-40422005000100020.
- [37] N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton, Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005, 2005. doi:10.1515/ci.2005.27.6.25.
- [38] A.S.S. de Camargo, Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , Universidade de São Paulo, 2003.
- [39] J.D. Lee, *Química Inorgânica não tão concisa*, 5<sup>o</sup> edição (2000).
- [40] L. de S. Costa, Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Érbio., Dissertação apresentada ao Dep de Física- Universidade. Estadual Maringá. (2014) 1–98.
- [41] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750–761. doi:10.1103/PhysRev.127.750.

- [42] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520. doi:10.1063/1.1701366.
- [43] E. Percoraro, Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yt}^{3+}$ , Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos- Universidade de São Paulo, (1999)1-151.
- [44] A.M. FARIAS, Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er:Yb, Dissertação apresentada ao Dep. de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [45] C. da S. Jacinto, Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers usando a Técnica de Lente Térmica, Universidade de São Paulo, 2006.
- [46] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda, G. Boulon, Crystal growth,  $\text{Yb}^{3+}$  spectroscopy, concentration quenching analysis and potentiality of laser emission in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ , *J. Physics-Condensed Matter.* 16 (2004) 1501–1521. doi:10.1088/0953-8984/16/8/029.
- [47] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2003. doi:10.1136/oem.53.7.504.
- [48] E. Snitzer, R. Woodcock,  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  GLASS LASER, *Appl. Phys. Lett.* 6 (1965) 45–46. doi:10.1063/1.1754157.
- [49] J. Chang, Q. Wang, G.D. Peng, X. Zhang, Z. Liu, Z. Liu, Modeling S and C-band optical amplification in thulium and erbium codoped fluoride fiber, *Opt. Commun.* 263 (2006) 84–90. doi:10.1016/j.optcom.2006.01.013.
- [50] M. Pollnau, The route toward a diode-pumped 1-W erbium  $3\mu\text{m}$  fiber laser, *IEEE J. Quantum Electron.* 33 (1997) 1982–1990. doi:10.1109/3.641313.
- [51] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 173–201. doi:10.1039/C2CS35288E.
- [52] D.L. Dexter, A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836–850. doi:10.1063/1.1699044.

- [53] T. Miyakawa, D.L. Dexter, Cooperative and Stepwise Excitation of Luminescence: Trivalent Rare-Earth Ions in Yb<sup>3+</sup>-Sensitized Crystals, *Phys. Rev. B.* 1 (1970) 70–80. doi:10.1103/PhysRevB.1.70.
- [54] B Simondi-Teisseire, B. Viana, D Vivien e A. M. Lejus; Yb<sup>3+</sup> to Er<sup>3+</sup> energy transfer and rate-equations formalism in the eye safe laser material Yb:Er:Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, *Optical Materials*, 6, 4, 267-274 (1996). doi.org/10.1016/S0925-3467(96)00054-7
- [55] J.J. Neto, C.T. Amâncio, L. Reyes, P. Kassab, N.U. Wetter, Estudo de vidros de Telureto codopados com Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> para aplicações como amplificadores ópticos, *Boltem Técnico Da FATEC-SP-BT.* (2010) 34–37.
- [56] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Férid, Er-Yb codoped phosphate glasses with improved gain characteristics for an efficient 1.55 μm broadband optical amplifiers, *J. Lumin.* 148 (2014) 249–255. doi:10.1016/j.jlumin.2013.12.008.
- [57] D.F. de Souza, L.F.C. Zonetti, M.J. V. Bell, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> doped low silica calcium aluminate glasses, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 908–910. doi:10.1063/1.123406.
- [58] J. Jakutis, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, Increased Er<sup>3+</sup> upconversion in tellurite fibers and glasses by co-doping with Yb<sup>3+</sup>, *Opt. Mater. (Amst).* 33 (2010) 107–111. doi:10.1016/j.optmat.2010.08.021.
- [59] P. Suthanthirakumar, P. Karthikeyan, R. Vijayakumar, K. Marimuthu, Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-doped zinc boro-tellurite glasses for 1.5 μm broadband optical amplifiers, 70007 (2015) 70007. doi:10.1063/1.4917871.
- [60] P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi, O. Svelto, C. Svelto, Erbium-ytterbium microlasers: optical properties and lasing characteristics, *Opt. Mater. (Amst).* 11 (1999) 269–288. doi:10.1016/S0925-3467(98)00049-4.
- [61] P. Gayathri Pavani, K. Sadhana, V. Chandra Mouli, Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 1242–1247. doi:10.1016/j.physb.2011.01.006.
- [62] A. Kaur, A. Khanna, C. Pesquera, F. Gonzalez, V. Sathe, Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010)

- 864–872. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.01.005.
- [63] M.S. Sajna, S. Thomas, K.A. Ann Mary, C. Joseph, P.R. Biju, N. V. Unnikrishnan, Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> ions in multicomponent tellurite glasses, *J. Lumin.* 159 (2015) 55–65. doi:10.1016/j.jlumin.2014.10.062.
- [64] R. Reisfeld, Y. Eckstein, Intensity parameters of Tm<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> in borate, phosphate and germanate glasses, *Solid State Commun.* 13 (1973) 265–268. doi:10.1016/0038-1098(73)90587-5.
- [65] G. Bruno, Classical Theory of Rayleigh and Raman Scattering, *Raman Eff. A Unified Treat. Theory Raman Scatt. by Mol.* 8 (2002) 31–48. doi:0-470-84576-7.
- [66] J.A. Dieringer, A.D. McFarland, N.C. Shah, D.A. Stuart, A. V. Whitney, C.R. Yonzon, M.A. Young, X. Zhang, R.P. Van Duyne, Introductory Lecture : Surface enhanced Raman spectroscopy: new materials, concepts, characterization tools, and applications, *Faraday Discuss.* 132 (2006) 9–26. doi:10.1039/B513431P.
- [67] C. Pasquini, Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 198–219. doi:10.1590/S0103-50532003000200006.
- [68] M.G. Ionashiro, *Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial*, 2004.
- [69] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd<sup>3+</sup>, *Univ. Estadual Mar.* (2008) 135.
- [70] A.N. Medina, A.M.F. Caldeira, A.C. Bento, M.L. Baesso, J. a. Sampaio, T. Catunda., Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses, *J. Non-Crystalline Solids.* 304 (2002) 299–305.
- [71] G.H.A. de Melo, Estudo de vidros Cálcio Boroaluminato dopados com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Dissertação Apresentada ao Programa Pós Graduação em Ciência dos Materiais. - Universidade Federal do Maranhão.* (2015)1-99.
- [72] Born, Wolf, *Principles Of Optics*, 1970. doi:10.1016/S0030-3992(00)00061-X.
- [73] S. Lakshimi Srinivasa Rao, G. Ramadevudu, M. Shareefuddin, A. Hameed, M.N. Chary, M. Lakshmi pathi Rao, Optical properties of alkaline earth borate glasses,

- Int. J. Eng. Sci. Technol. 4 (2012) 25–35. doi:10.4314/ijest.v4i4.3.
- [74] STEPANOV; B. I., V.P. GRIBKOVSKII, Theory of Luminescence, 1969. doi:10.1049/ep.1969.0274.
- [75] D. Maniua, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, Raman study on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO glasses, J. Mol. Struct. 651–653 (2003) 485–488. doi:10.1016/S0022-2860(03)00129-7.
- [76] V. Dimitrov, S. Sakka, Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides., J. Appl. Phys. 79 (1996) 1736–1740. doi:10.1063/1.360962.
- [77] R.R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, P. Abdul Azeem, K. Rama Gopal, T.V.R. Rao, Electronic polarizability and optical basicity properties of oxide glasses through average electronegativity, J. Non. Cryst. Solids. 286 (2001) 169–180. doi:10.1016/S0022-3093(01)00481-1.
- [78] D. Jaque, An Introduction to the An Introduction to the Optical Spectroscopy, 2005.
- [79] A.M.O. Lima, J.F. Gomes, F.L. Hegeto, A.N. Medina, A. Steimacher, M.J. Barboza, Evaluation of TeO<sub>2</sub> content on the optical and spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup>-doped calcium borotellurite glasses, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 193 (2018) 212–218. doi:10.1016/j.saa.2017.12.032.
- [80] J. Kenyon, Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics, Prog. Quantum Electron. 26 (2002) 225–284.
- [81] P. Suthanthirakumar, P. Karthikeyan, P.K. Manimozhi, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic behavior of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped boro-tellurite glasses, J. Non. Cryst. Solids. 410 (2015) 26–34. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.012.
- [82] Y.A. Tanko, S.K. Ghoshal, M.R. Sahar, Ligand field and Judd-Ofelt intensity parameters of samarium doped tellurite glass, J. Mol. Struct. 1117 (2016) 64–68. doi:10.1016/j.molstruc.2016.03.083.
- [83] K. O’Connell, M. Hanson, H. O’Shea, D. Boyd, Linear release of strontium ions from high borate glasses via lanthanide/alkali substitutions, J. Non. Cryst. Solids. 430 (2015) 1–8. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.017.

- [84] H. Doweidar, Y.B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 348–354. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.008.
- [85] P. Gayathri Pavani, S. Suresh, V. Chandra Mouli, Studies on boro cadmium tellurite glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 34 (2011) 215–220. doi:10.1016/j.optmat.2011.08.016.
- [86] G.H. Silva, Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons, (2014).
- [87] J. D. M. Dias, Síntese e caracterização dos vidros cálcio- boroaluminato dopados com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais - Universidade Federal do Maranhão. (2015) 1-75.
- [88] C.N. Santos, D. De Sousa Meneses, P. Echegut, D.R. Neuville, A.C. Hernandez, A. Ibanez, Structural, dielectric, and optical properties of yttrium calcium borate glasses, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009). doi:10.1063/1.3115796.
- [89] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 292 (2001) 167–176. doi:10.1016/S0022-3093(01)00878-X.
- [90] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, A.A. Soejima, Raman spectra of BO<sub>3/2</sub> - TeO<sub>2</sub> glasses, *J. Non-Crystalline Solids.* 151 (1992) 222–228. doi:10.1016/0022-3093(92)90033-G.
- [91] H. Li, Y. Su, S.K. Sundaram, Raman spectroscopic study of Nd-doped 10Na<sub>2</sub>O-90TeO<sub>2</sub> glasse, *Science (80-. ).* 295 (2001) 402–409. doi:10.1016/S0022-3093(01)00691-3.
- [92] R.K. Brow, D.R. Tallant, G.L. Turner, Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (2005) 1239–1244. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb02970.x.
- [93] T. Komatsu, H. Tawarayama, H. Mohri, K. Matusita, Properties and crystallization behaviors of TeO<sub>2</sub>-LiNbO<sub>3</sub> glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 135 (1991) 105–113.



- [94] G.S. Murugan, Y. Ohishi, Structural and physical properties of a novel TeO<sub>2</sub>-BaO-SrO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system for photonic device applications, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 364–371. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2005.01.039.
- [95] J. Bischoe, B.E. Warren, X-Ray Diffraction Study of Soda-Boric Oxide Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 21 (1938) 287–293. doi:10.1111/j.1151-2916.1938.tb15777.x.
- [96] P. Pascuta, Structural investigations of some bismuth-borate-vanadate glasses doped with gadolinium ions, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21 (2010) 338–342. doi:10.1007/s10854-009-9917-0.
- [97] S. Rada, M. Culea, E. Culea, Structure of TeO<sub>2</sub>· B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 5491–5495. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2008.09.009.
- [98] E.C. Paz, T.A. Lodi, B.R.A. Gomes, G.H.A. Melo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic investigation on Calcium Borotellurite glass system, *Solid State Sci.* 55 (2016) 106–111. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.02.014.
- [99] S. Rada, E. Culea, V. Rus, M. Pica, M. Culea, The local structure of gadolinium vanado-tellurite glasses, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 3713–3716. doi:10.1007/s10853-008-2601-6.
- [100] D. Umamaheswari, B.C. Jamalajah, T. Sasikala, I.G. Kim, L.R. Moorthy, Photoluminescence properties of Sm<sup>3+</sup>-doped SFB glasses for efficient visible lasers, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 782–787. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2011.12.023.
- [101] M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, Oxyfluoroborate host glass for upconversion application: phonon energy calculation, *Opt. Rev.* 23 (2016) 284–289. doi:10.1007/s10043-016-0199-5.
- [102] P. Joshi, S. Shen, A. Jha, Er<sup>3+</sup>-doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530-1580 nm, *J. Appl. Phys.* 103 (2008). doi:10.1063/1.2908873.
- [103] P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, M. Bosca, E. Culea, The local structure of bismuth borate glasses doped with europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 19 (2008) 424–428. doi:10.1007/s10854-007-9359-5.
- [104] K. El-Egili, Infrared studies of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

- glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 325 (2003) 340–348. doi:10.1016/S0921-4526(02)01547-8.
- [105] A. Hrubý, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, *Czechoslov. J. Phys.* 22 (1972) 1187–1193. doi:10.1007/BF01690134.
- [106] M. Lu, F. Wang, Q. Liao, K. Chen, J. Qin, S. Pan, FTIR spectra and thermal properties of TiO<sub>2</sub>-doped iron phosphate glasses, *J. Mol. Struct.* 1081 (2015) 187–192. doi:10.1016/j.molstruc.2014.10.029.
- [107] I.S. Yahia, K.A. Aly, Y.B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, L. Kilanski, Optical constants and magnetic susceptibility of xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30PbO-(70-X) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 375 (2013) 69–73. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.015.
- [108] M. Cai, T. Wei, B. Zhou, Y. Tian, J. Zhou, S. Xu, J. Zhang, Analysis of energy transfer process based emission spectra of erbium doped germanate glasses for mid-infrared laser materials, *J. Alloys Compd.* 626 (2015) 165–172. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.077.
- [109] G. Boulon, Why so deep research on Yb<sup>3+</sup>-doped optical inorganic materials, *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 1–11. doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.148.
- [110] J.A. Sampaio, Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Univ. São Paulo. Doutor (2001) 174.
- [111] G.H.A. Melo, J.D.M. Dias, T.A. Lodi, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic properties of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CaBAI glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 54 (2016) 98–103. doi:10.1016/j.optmat.2016.02.015.
- [112] L.J. Borrero-González, I.A.A. Terra, L.A.O. Nunes, A.M. Farias, M.J. Barboza, J.H. Rohling, A.N. Medina, M.L. Baesso, The influence of SiO<sub>2</sub> content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> co-doped calcium aluminosilicate glasses, *Appl. Phys. B.* 107 (2012) 415–420. doi:10.1007/s00340-012-4931-y.
- [113] B. Vasudevan, A. Sivasubramanian, M.R. Babu, Optical study on Er-Yb Co-doped boro-tellurite glasses for optical amplifiers, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* (2017).

- [114] K. Maheshvaran, S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, K. Marimuthu, Investigations on luminescence behavior of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped boro-tellurite glasses, *J. Mol. Struct.* 1079 (2014) 130–138. doi:10.1016/j.molstruc.2014.09.038.
- [115] K. Maheshvaran, S. Arunkumar, V. Sudarsan, V. Natarajan, K. Marimuthu, Structural and luminescence studies on  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped boro-tellurite glasses, *J. Alloys Compd.* 561 (2013) 142–150. doi:10.1016/j.jallcom.2013.01.190.
- [116] M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Ouada, H. Mâaref, A. Brenier, B. Champagnon, Energy transfer processes in  $(\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+})$ -codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications, *Mater. Sci. Eng. C.* 26 (2006) 523–529. doi:10.1016/j.msec.2005.10.015.
- [117] F.B. Costa, *Investigação espectroscópica e estudo do mecanismo de conversão descendente de energia em vidros  $\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$  co-dopados com íons*, 2016.
- [118] B. Di Bartolo, *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, 114 (1984). doi:10.1007/978-1-4613-2407-2.
- [119] L. Zhang, H. Hu, C. Qi, F. Lin, Spectroscopic properties and energy transfer in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 17 (2001) 371–377. doi:10.1016/S0925-3467(01)00061-1.
- [120] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy / high-peak-power lasers, *J. Non. Cryst. Solids.* 264 (2000) 318–341. doi:10.1016/S0022-3093(99)00645-6.
- [121] C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, N. Wantana, S. Kothan, S. Kaewjaeng, Influence of  $\text{Er}^{3+}$  ion concentration on optical and photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped gadolinium-calcium silica borate glasses, *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 590–598. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.314.
- [122] D. Chen, Y. Wang, E. Ma, Y. Yu, F. Liu, Partition, luminescence and energy transfer of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ions in oxyfluoride glass ceramic containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals, *Opt. Mater. (Amst.)* 29 (2007) 1693–1699. doi:10.1016/j.optmat.2006.09.002.
- [123] X. Li, W. Zhang, Temperature-dependent fluorescence characteristics of an ytterbium-sensitized erbium-doped tellurite glass, *Phys. B Condens. Matter.* 403

(2008) 3286–3288. doi:10.1016/j.physb.2008.04.017.

- [124] S. Baek, Y. Jeong, J. Nilsson, J.K. Sahu, B. Lee, Temperature-dependent fluorescence characteristics of an ytterbium-sensitized erbium-doped silica fiber for sensor applications, *Opt. Fiber Technol.* 12 (2006) 10–19. doi:10.1016/j.yofte.2005.04.002.
- [125] X. Yu, F. Song, C. Zou, L. Luo, C. Ming, W. Wang, Z. Cheng, L. Han, T. Sun, J. Tian, Temperature dependence of luminescence behavior in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped transparent phosphate glass ceramics, *Opt. Mater. (Amst)*. 31 (2009) 1645–1649. doi:10.1016/j.optmat.2009.03.017.