



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ANTONIO LUIZ MARTINS JUNIOR

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE BaF_2 , $BaCl_2$ E Er_2O_3 NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS BORATO DE BÁRIO**

São Luis – MA

2019

ANTONIO LUIZ MARTINS JUNIOR

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE BaF₂, BaCl₂ E Er₂O₃ NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS BORATO DE BÁRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos

São Luis – MA

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Martins Junior, Antonio Luiz.

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE BaF₂, BaCl₂ E Er₂O₃ NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE
VIDROS BORATO DE BÁRIO / Antonio Luiz Martins Junior. -
2019.

126 f.

Orientador(a): Clenilton Costa dos Santos.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em
Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luis,
2019.

1. Bário. 2. Borato. 3. Érbio. 4. Judd-Ofelt. 5.
Luminescência. I. Costa dos Santos, Clenilton. II.
Título.

ANTONIO LUIZ MARTINS JÚNIOR

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE BaF₂, BaCl₂ E Er₂O₃ NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS BORATO DE BÁRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em / /

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)
Departamento de Física (DEFIS)

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)
Departamento de Física (DEFIS)

Prof. Dr. Rogério Lúcio de Almeida
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)
Departamento de Física (DEFIS)

Prof. Dr. Marcio Aurélio Pinheiro Almeida
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)
Coordenação do Curso de Ciência e Tecnologia (CCCT)

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Física (IF)

DEDICATÓRIA

Ao meu Senhor, o Deus
Forte, o Príncipe da Paz; Aos
meus pais, Antonio Luiz
Martins e Maria José Martins;
À minha família; Aos meus
irmãos e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por ter me proporcionado chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos pela orientação, apoio e dedicação no processo de realização desse trabalho.

Aos meus pais, Antonio Luiz Martins e Maria José Martins que me apoiaram durante todos esses anos e me cativaram a não desistir.

A minha namorada, Sara Aguiar pelo apoio e confiança.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Carneiro Feitosa (UFMA), pelo auxílio prestado durante o processo de síntese, polimento das amostras e contribuição científica.

Ao professor Sávio Mendes (UFMA) pelas medidas de análise térmica.

Aos professores Dr. Alysson Steimacher e Profa. Dra. Franciana Pedrochi (UFMA – campus Imperatriz), além de seu aluno Thiago Augusto Lodi, pela realização das medidas de índice de refração e UV-VIS-NIR.

Ao professor Carlos Jacinto, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), por ceder o laboratório para realização das medidas de fotoluminescência, tempo de vida e contribuição científica neste trabalho. Também agradeço ao aluno de pós-doutorado Wesley Santos pelo auxílio durante a realização das referidas medidas.

Às secretárias da pós-graduação do curso de Física UFMA, Angra e Lucy, por toda a ajuda prestada nos assuntos acadêmicos.

Agradeço à Profa. Dra. Luciana Magalhães pelas palavras de apoio, além dos comentários e dicas na escrita do artigo.

Agradeço aos Professores Doutores Alan Menezes (UFMA), Rogério Almeida (UFMA), Márcio Aurélio (UFMA) e Marcos Vermelho (UFAL) pela presença e valiosos comentários para melhoria do trabalho.

Agradeço aos colegas de laboratório Adriano, Artur, Joel, Josias, Jherfson, Joelson, Mariana, Ruana, Franklin, Lara, Eveling e Prof. Dr. Manoel Carvalho Castro Jr pelo companheirismo e motivação para realização desse trabalho.

Agradeço a todos os amigos e colegas pertencentes ou que já pertenceram à PPGF – UFMA e também de outros departamentos pelo devido apoio.

Em especial agradeço aos amigos Aldo Mateus, Jerdson Serejo, Maria Aguida, Ezequiel Borges, Raisia Marya e Rodolpho Mouta pelos ótimos momentos dentro e fora do laboratório, em que pude desfrutar das suas respectivas presenças.

Agradeço ao coordenador da pós-graduação em Física, Prof. Dr. Rodolfo Casana pelo apoio prestado para desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa e ao CNPQ e FAPEMA pelo apoio financeiro aos projetos.

“Não to mandei eu? Sê forte e corajoso; não temas, nem te espantes, porque o SENHOR teu Deus, é contigo por onde quer que andares”.

Josué 1.9

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização estrutural, ótica e espectroscópica dos vidros boratos de bário com composição $(100 - z)[B_2O_3 + (40 - x - y)BaO + xBaF_2 + yBaCl_2] + zEr_2O_3$, onde x e $y = 0.0, 2.5$ e 5.0 mol%, além de $z = 0.0, 0.5$ e 1.0 mol% de Er_2O_3 . Foram realizadas medidas de densidade por meio do princípio de Arquimedes e índice de refração usando a técnica de ângulo de Brewster. Foi constatado aumento nos respectivos valores da densidade e índice de refração com o aumento da concentração do elemento terra rara (RE). Os valores também aumentam com o incremento de BaF_2 e apresentam tendência contrária com o aumento de $BaCl_2$. Foram utilizadas técnicas de espectroscopia Raman e de Infravermelho para identificação dos diferentes grupos vibracionais presentes nas amostras. As análises indicaram a conversão de unidades BO_4 em BO_3 o que resulta no surgimento de oxigênios não ligados (NBOs) na rede vítrea. Foram realizadas medidas de absorção ótica e através dos dados obtidos foram calculados os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_t , com $t = 2, 4$ e 6). Constatamos uma maior variação nos valores de Ω_2 do que nos valores de Ω_4 e Ω_6 , com o aumento de Er_2O_3 , o que indica elevada assimetria ao redor do íon de Er^{3+} . Com relação ao aumento de BaF_2 , há um aumento seguido de uma redução para os parâmetros Ω_2 e Ω_6 . Um comportamento inverso, porém, mais acentuado é observado com o aumento de $BaCl_2$. As medidas de absorção ótica também foram utilizadas para o cálculo das energias de gap ótico para transições diretas e indiretas, além de, energia de Urbach, cujos resultados, também sugerem a conversão de unidades BO_4 em BO_3 e surgimento de NBOs. Excitando a amostra e $\lambda = 379$ nm, verificamos a emissão na região do infravermelho em torno de 1550 nm, para a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Foi constatado que amostras com concentração de 0.5 mol% de Er_2O_3 apresentam emissão mais intensa que as 1.0 mol%. Associamos isso a processos de transferência de energia entre íons de Er^{3+} e perdas por relaxação multifônon. O tempo de vida de emissão para o nível ${}^4I_{13/2}$ das amostras estudadas foi monitorado. Para a maioria das amostras o tempo de vida aumentou com a inserção de haletos e Er_2O_3 , quando comparamos com as amostras que não contém haletos. Esse aumento está relacionado à diminuição da magnitude da energia de fônon provocado pela inserção de haletos. Parâmetros radiativos foram calculados a partir dos parâmetros de Judd-Ofelt, caracterizando por sua vez a aplicabilidade dos vidros estudados. Foi constatado que a amostra BBOEr0.5 é a mais adequada para aplicação em amplificadores óticos.

Palavras chave: Borato, Bário, Érbio, Fluoreto, Cloreto, Judd-Ofelt, Luminescência, Absorção, Fônons.

ABSTRACT

In this work we performed the synthesis and structural, optical and spectroscopy characterization of barium borate glasses with composition $(100 - z)[\text{B}_2\text{O}_3 + (40 - x - y)\text{BaO} + x\text{BaF}_2 + y\text{BaCl}_2] + z\text{Er}_2\text{O}_3$, where x and $y = 0.0, 2.5$ and 5.0 mol%, besides $z = 0.0, 0.5$ and 1.0 mol% of Er_2O_3 . Density measurements were performed through Archimedes' principle and refractive index using Brewster angle technique. We verified an increasing in the density and refractive index values with increasing rare earth (RE) concentration. The values of density and refractive index also increase with BaF_2 increment and present inverse trend when BaCl_2 increases. We used Raman and Infrared technics to identify different vibrational groups present in the studied samples. The analysis indicated the conversion of BO_4 into BO_3 units, which implies on arising of non-bridging oxygens (NBOs) in the glass structure. Optical absorption measurements were performed and using obtained data, we calculated Judd-Ofelt (JO) parameters (Ω_t , com $t = 2, 4$ e 6). We observed a greater variation of Ω_2 values than Ω_4 and Ω_6 values, when Er_2O_3 content increases, this is associated to the great asymmetry surrounding Er^{3+} ions. In relation to the BaF_2 increment, there is an increasing followed by a reduction of Ω_4 and Ω_6 values. An opposite behavior is observed for BaCl_2 increment. The optical absorption measurements were also used to calculate the optical band gap for direct and indirect transitions, besides Urbach energy whose results also suggest conversion of BO_4 into BO_3 units and appearance of NOBs. Exciting the samples at 379 nm we verified the emission in the infrared region, at 1550 nm, for ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition. We observed higher emission for samples containing 0.5 mol% of Er_2O_3 than for samples containing 1.0 mol% of Er_2O_3 concentration. This was associated to the energy process transfers between Er^{3+} ions and multiphonon relaxation. The decay lifetime of ${}^4I_{13/2}$ level was monitored for the studied samples. For majority of samples the lifetime decay increases when halides and Er_2O_3 were added, in comparison to the samples with non-halide samples. This is related to decreasing of high phonon energy provoked for the halide's insertion. Radiative parameters were calculated using Judd-Ofelt parameters, characterizing in turn the applicability of studied glassy samples. We concluded that the BBOEr0.5 glass sample is the most suitable for optical amplifiers.

Keywords: Borate, Barium, Erbium, Fluoride, Chloride, Judd-Ofelt, Luminescence, Absorption, Phonons.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Vidros: Definições e Principais Características	1
1.2	Vidros Boratos.....	9
1.3	Motivação e Objetivos do Trabalho.....	14
2	Procedimento Experimental.....	16
2.1	Introdução.....	16
2.2	Preparação das Amostras	16
2.3	Procedimento de Corte e Polimento.....	18
2.4	Medida de densidade das amostras	18
2.5	Índice de Refração	19
2.6	Difratometria de Raios X (DRX).....	21
2.7	Análise Térmica	22
2.8	Espectroscopia Vibracional.....	22
2.8.1	Raman.....	22
2.8.2	Infravermelho.....	22
2.9	Absorção Óptica.....	23
2.10	Luminescência	23
2.11	Tempo de Vida.....	24
3	Resultados e Discussão	25

3.1 Introdução.....	25
3.2 Densidade.....	25
3.3 Índice de Refração	30
3.4 Difractometria de Raios X (DRX).....	33
3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	34
3.6 Espectroscopia Vibracional.....	39
3.6.1 Espectroscopia Raman.....	39
3.6.2 Espectroscopia de Infravermelho.....	43
3.7 Espectro de Absorção	47
3.7.1 Energia de Banda de Gap Ótico e Energia de Urbach.....	50
3.7.2 Parâmetros de Judd Ofelt.....	52
3.8 Fluorescência no Infravermelho	59
3.9 Tempo de Vida da Emissão em 1530 nm.....	63
3.10 Parâmetros Radiativos	66
4 Conclusões	73
Referências Bibliográficas.....	75
Apêndice A: Absorção Ótica em Materiais Amorfos.....	82
Apêndice B: Íons Terras-raras e Teoria de Judd Ofelt.....	86
Íons Terras-raras.....	86
Teoria de Judd-Ofelt	90
O Íon de Érbio	96

Apêndice C: Cálculo dos Parâmetros de Judd Ofelt.....	100
Apêndice D: Artigos publicados ou em fase de publicação.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Representação bidimensional de (a) arranjo cristalino, simétrico e periódico e (b) rede de vidro caracterizada pela ausência de simetria e periodicidade, ambas do composto A_2O_3 [2].	2
Figura 1-2: Ilustração esquemática da variação do volume com a temperatura entre um vidro e um material cristalino de mesma composição [12].	3
Figura 1-3: Curva típica de DSC de um vidro exibindo temperatura de transição vítrea, um pico exotérmico devido à cristalização do vidro e um pico endotérmico devido a fusão dos cristais formados. Adaptado de [1].	5
Figura 1-4: Representação bidimensional de uma rede aleatória de boro-oxigênio, proposta por Zachariasen [16]. Os átomos pretos representam o boro e as demais os oxigênios.	10
Figura 1-5: Representação bidimensional de uma rede aleatória de boro-oxigênio, com alta proporção de anéis, proposta por Goubeau e Keller [20].	11
Figura 2-1: Fotografia das amostras obtidas até o momento com suas respectivas nomenclaturas.	18
Figura 2-2: Sistema utilizado nas medidas de densidade.	19
Figura 2-3: Monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe para amostra a amostra BBFCer1.0 (a) para o ângulo de incidência variando de 53° a 63° e (b) para o ângulo variando de 297° a 307° . Ajuste dos dados experimentais para obtenção do ângulo de Brewster para a amostra 6:1Er, (c) para dados obtidos em (a) e (d) para dados obtidos em (b).	21
Figura 3-1: Densidade das amostras investigadas.	27
Figura 3-2: Volume molar das amostras investigadas.	28

Figura 3-3: Índice de refração das amostras em estudo.	33
Figura 3-4: Difrátogramas dos vidros obtidos com suas respectivas nomenclaturas.	34
Figura 3-5: Termogramas do conjunto de amostras que não contém érbio.	35
Figura 3-6: Termogramas do conjunto de amostras contendo 0.5 mol% de Er ₂ O ₃	35
Figura 3-7: Termogramas do conjunto de amostras contendo 1.0 mol% de Er ₂ O ₃	36
Figura 3-8: Comportamento das temperaturas correspondentes à transição vítrea e ponto de inflexão para as amostras vítreas estudadas.	37
Figura 3-9: Espectros Raman dos vidros obtidos com suas respectivas nomenclaturas.	41
Figura 3-10: Espectro Raman após processo de deconvolução. A linha vermelha representa o ajuste feito em função das várias gaussianas e as esferas conectadas pelos traços o espectro medido.	42
Figura 3-11: Espectros infravermelho dos vidros obtidos com suas respectivas nomenclaturas.	44
Figura 3-12: Espectro de Infravermelho e deconvolução do espectro de infravermelho.	46
Figura 3-13: Espectro do coeficiente de absorção para amostras que não contém érbio.	48
Figura 3-14: Espectro de absorção na região UV-VIS-IV 60B ₂ O ₃ -(40-x,y)BaO-xBaF ₂ -yBaCl ₂ dopados com 0.5 mol% de Er ₂ O ₃ . As transições ocorrem do nível ⁴ I _{13/2} para os outros níveis identificados na figura.	49
Figura 3-15: Espectro de absorção na região UV-VIS-IV 60B ₂ O ₃ -(40-x,y)BaO-xBaF ₂ -yBaCl ₂ dopados com 1.0 mol% de Er ₂ O ₃ . As transições ocorrem do nível ⁴ I _{13/2} para os outros níveis identificados na figura.	50
Figura 3-16: Parâmetros fenomenológicos de JO (a) Ω ₂ , (b) Ω ₄ e (c) Ω ₆	58

Figura 3-17: Espectro de emissão das amostras BBOEr1.0 e BBOEr1.0.....	59
Figura 3-18: Espectro de emissão das amostras BBF2.5Er0.5 e BBF2.5Er1.0.....	60
Figura 3-19: Espectro de emissão das amostras BBF5.0Er0.5 e BBF5.0Er1.0.....	60
Figura 3-20: Espectro de emissão das amostras BBCl2.5Er0.5 e BBCl2.5Er 1.0.....	61
Figura 3-21: Espectro de emissão das amostras BBCl5.0Er0.5 e BBCl5.0Er1.0.....	61
Figura 3-22: Espectro de emissão das amostras BBFCer0.5 e BBFCer1.0.....	62
Figura 3-23: Tempo de vida de emissão das amostras (a) BBOEr0.5, (b) BBF2.5Er0.5, (c) BBF5.0Er0.5, (d) BBCl2.5Er0.5, (e) BBCl5.0Er0.5 e (f) BBFCer0.5.....	64
Figura 3-24: Tempo de vida de emissão das amostras (a) BBOEr1.0, (b) BBF2.5Er1.0, (c) BBF5.0Er1.0, (d) BBCl2.5Er1.0, (e) BBCl5.0Er1.0 e (f) BBFCer1.0.....	65
Figura 3-25: Emissão normalizada das amostras BBOEr0.5 e BBOEr1.0.....	67
Figura 3-26: Emissão normalizada das amostras BBF2.5Er0.5 e BBF2.5Er1.0.....	68
Figura 3-27: Emissão normalizada das amostras BBF5.0Er0.5 e BBF5.0Er1.0.....	68
Figura 3-28: Emissão normalizada das amostras BBCl2.5Er0.5 e BBCl2.5Er1.0.....	69
Figura 3-29: Emissão normalizada das amostras BBCl5.0Er0.5 e BBCl5.0Er1.0.....	69
Figura 3-30: Emissão normalizada das amostras BBFCer0.5 e BBFCer1.0.....	70
Figura 3-31: Deconvolução do espectro de emissão no infravermelho para amostra vítrea BBFCer1.0.....	71
Figura A-1: Ajuste de Tauc para $(ah\nu)r$ como função da energia de fóton $h\nu$ para transições diretas e indiretas permitidas das amostras de vidros fluoroboratos dopados com Eu^{3+} [90].....	85
Figura B-1: Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia e ordem de magnitude dos íons lantanídeos trivalentes devido às interações eletrostática, spin-órbita e campo ligante [93].....	88

Figura B-2: Níveis de energia dos íons REs Ln^{3+} em LaF_3 . Os $4fn$ níveis de energia ($n = 1$ a 13), são calculados usando um hamiltoniano parametrizado e os $4fn - 15d$ níveis de energia são estimados de uma análise sistemática. Os estados emissores no visível, infravermelho próximo e ultravioleta estão destacados com pontos vermelhos [94].....89

Figura B-3: Níveis de energia do érbio [104].97

Figura B-4: Espectro de absorção do érbio [105].....98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1: Classificação dos óxidos segundo Zachariasen [16].	8
Tabela 2-1: Reagentes utilizados e suas respectivas pureza e fabricante.	16
Tabela 2-2: Amostras com suas respectivas nomenclaturas e composições.	17
Tabela 3-1: Valores do peso molecular, densidade e volume molar obtidos para as amostras vítreas estudadas.	26
Tabela 3-2: Parâmetros físicos das amostras estudadas.	30
Tabela 3-3: Parâmetros óticos das amostras vítreas estudadas: índice de refração, refratividade molar (cm^{-3}), polarizabilidade molar (10^{-24} cm^{-3}), perda por reflexão (%), polarizabilidade eletrônica ($10^{-20} \text{ íons/cm}^3$) e constante dielétrica.	32
Tabela 3-4: Temperaturas de onset das transições vítreas e de cristalização das amostras na forma de bulk e pó, acompanhadas dos respectivos parâmetros de avaliação da estabilidade térmica ($T_{x1} - T_g$).	39
Tabela 3-5: Posição das bandas (cm^{-1}) e correspondentes picos do espectro Raman.	43
Tabela 3-6: Intensidade das bandas A4 (unidades BO4) e A3 (unidades BO3) e a razão entre tais bandas.	47
Tabela 3-7: Energias de Banda de gap ótico e energia de Urbach para as amostras estudadas.	52
Tabela 3-8: Linha de força de oscilador experimental (S_{exp}) e calculada (S_{calc}) (10^{-20}) e o respectivo desvio quadrático médio (10^{-20}) pela teoria de JO para amostras contendo 0.5 mol% de Er_2O_3 .	53

Tabela 3-9: Linha de força de oscilador experimental (S_{exp}) e calculada (S_{calc}) (10^{-20}) e o respectivo desvio quadrático médio (10^{-20}) pela teoria de JO para amostras contendo 1.0 mol% de Er_2O_3	53
Tabela 3-10: Parâmetros de JO (10 – 20 cm ²) e fator de qualidade espectroscópica para os vidros estudados e outras amostras dopadas com encontradas na literatura.	56
Tabela 3-11: Valores obtidos para o tempo de vida das amostras.....	66
Tabela 3-12: Parâmetros radiativos determinados pela teoria de JO para $4I13/2 \rightarrow 4I15/2$	67
Tabela 3-13: Valores de λ_p , FWHM, $\sigma_{abs} \times FWHM$ e $\sigma_{emi} \times \tau_{exp}$ para as amostras estudadas.	72
Tabela B-1: Íons lantanídeos trivalentes. Adaptado da referência [4].....	87
Tabela C-1: Composição, massa molar e concentração dos componentes da amostra 1:1Er para o cálculo da densidade $Er_3 + (1\% \text{ em mol})$	101

CAPÍTULO 1

1 Introdução

Vidros são materiais conhecidos a bastante tempo e devido a facilidade de sua produção têm sido utilizados nos mais diferentes contextos. A produção de objetos feitos de vidro, tais como, utensílios domésticos: copos, jarras e garrafas; armas: facas e pontas de lanças; e até mesmo joias, eram comuns durante a Antiguidade [1, 2]. Com o passar dos séculos, a qualidade dos vidros precisou ser aprimorada e novas técnicas para obtenção desses materiais foram sendo desenvolvidas e otimizadas. Isso permitiu a produção de artigos mais elaborados, como, vitrais (bastante utilizados em igrejas na Idade Média), lentes (que possibilitaram a correção de problemas de visão e a construção do telescópio e outros instrumentos óticos), fibras de vidro (utilizadas em telecomunicação na transmissão de informações e em construção civil como isolante térmico e acústico) [2, 3], janelas inteligentes (que permitem controle de temperatura e luminosidade em salas, além de autolimpeza, bastante utilizadas em prédios comerciais) [4] e no revestimento de células solares (vidros com baixo coeficiente de expansão térmica e boa transmissão no ultravioleta são ideais para tal aplicação) [5]. Isso sem falar em dispositivos optoeletrônicos tais como, lasers de estado sólido, guias de onda, amplificadores óticos, displays fluorescentes, etc. [6, 7] e próteses dentárias, ortopédicas e curativos para feridas e queimaduras (vidros para estes fins são chamados de biovidros) [8].

A seguir, falaremos a respeito de algumas das definições dadas aos vidros e sobre suas eventuais características.

1.1 Vidros: Definições e Principais Características

Quanto à definição de materiais vítreos, Shelby [1] descreve o vidro como um sólido amorfo, completamente desprovido de estrutura periódica a longo alcance e que exhibe uma região de transição vítrea. Já Dekker [9], reproduz a afirmação da ASTM (American Society for Testing and Materials): o vidro é um produto inorgânico de fusão, que foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização. Contudo, a maioria dos

cientistas definem vidro como um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea [7, 10, 11].

Entre as várias definições, podemos ver que há um consenso quanto a ausência de características cristalinas em materiais ditos vítreos. A principal diferença entre vidros e cristais seria o ordenamento a longo alcance. Materiais cristalinos apresentam ordenamento a curto, médio e longo alcance, já os vidros apenas em curto alcance [10]. A Figura 1-1 parte (a) mostra a representação bidimensional de um arranjo cristalino simétrico e periódico de um material de composição empírica A_2O_3 . Os átomos A são representados pelas bolinhas menores, as outras representam os oxigênios. A Figura 1-1 (b) mostra a rede de vidro para o mesmo composto onde fica evidenciada a ausência de simetria e periodicidade. Contudo, se observarmos com cuidado em pequenas distâncias, para um átomo de A ligado a três de oxigênio nas duas estruturas, temos o mesmo arranjo. As distâncias e os ângulos entre eles são idênticos, ou seja, em pequenas distâncias há periodicidade na estrutura vítrea. Já para médias e longas distâncias pode-se observar a falta de periodicidade do sistema. Em outras palavras a desordem se manifesta a partir do terceiro ou quarto vizinho. Com relação aos primeiros vizinhos a estrutura vítrea apresenta periodicidade.

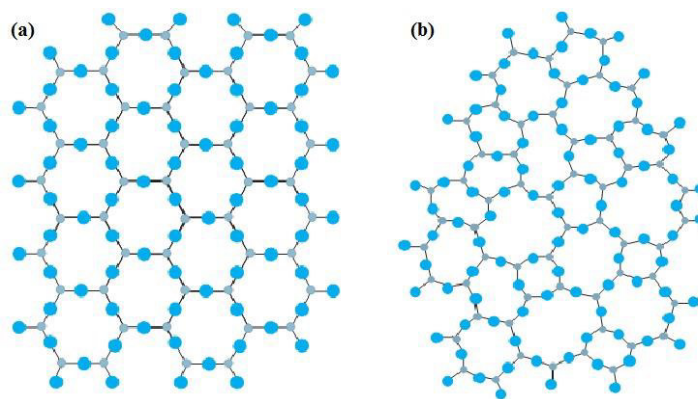


Figura 1-1: Representação bidimensional de (a) arranjo cristalino, simétrico e periódico e (b) rede de vidro caracterizada pela ausência de simetria e periodicidade, ambas do composto A_2O_3 [2].

O fenômeno conhecido como transição vítrea, citado anteriormente, é caracterizado por variação contínua de propriedades extensivas termodinâmicas como volume e entalpia. Isso se reflete em mudanças mais ou menos abruptas nas derivadas das propriedades termodinâmicas, tais como, capacidade térmica à pressão constante e coeficiente de expansão térmica de valores semelhantes à cristais para semelhantes à

líquidos [11]. Na Figura 1-2 temos o diagrama do volume em função da temperatura contendo um vidro e um cristal de mesma composição química. Tomando o material na forma líquida, podemos ter dois tipos de transição: transição líquido/cristal ou transição líquido/vidro. Pode-se observar que o volume decresce com a diminuição da temperatura em ambas as situações. Se a taxa de resfriamento for lenta, a cristalização deverá ocorrer a partir da temperatura de fusão denominada T_m . Com o decréscimo da temperatura tem-se uma queda brusca no volume e depois uma diminuição linear. Isto corresponde a uma transição líquido/cristal. Tem-se ainda que com a variação brusca no volume, a entalpia diminuirá abruptamente para um valor apropriado para um cristal. Ao longo do processo de resfriamento, teremos uma contribuição adicional no decréscimo da entalpia devido a capacidade térmica do cristal.

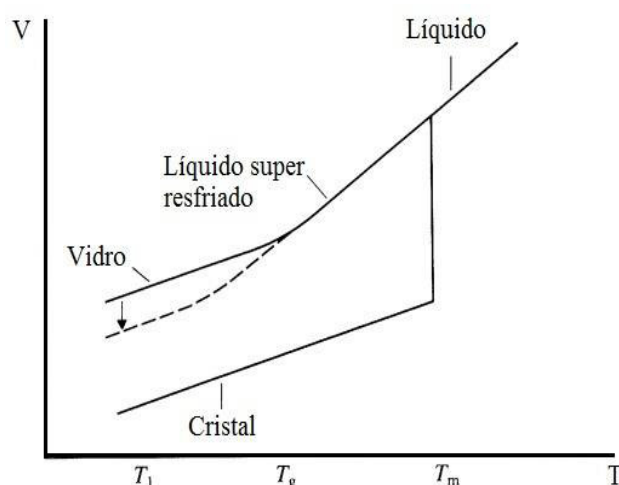


Figura 1-2: Ilustração esquemática da variação do volume com a temperatura entre um vidro e um material cristalino de mesma composição [12].

Já, por outro lado, se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, a cristalização não ocorrerá a partir de T_m e neste caso o material é dito um líquido super-resfriado. O líquido super-resfriado existe somente entre as temperaturas T_m e T_g (que será definida mais adiante), como mostrado na Figura 1-2. Ademais, são metaestáveis, ou seja, eles cristalizam desde que uma barreira termodinâmica seja vencida. Tais características os diferem de líquidos em equilíbrio termodinâmico pois, estes existem apenas acima da T_m e nunca cristalizam [10].

Durante o processo de resfriamento, a energia térmica é extraída rapidamente do sistema até que átomos e íons não tenham tempo suficiente para se

difundir e rearranjar de modo a formar uma rede ordenada. Com a diminuição da temperatura, há um aumento contínuo da viscosidade caracterizado pela resistência macroscópica para fluir [11]. Tem-se então que a estrutura do líquido se torna fixa ou “congelada” e perde a dependência com a temperatura [1].

Ainda no gráfico do volume em função da temperatura, vemos que em uma determinada temperatura, chamada de temperatura de transição de vítrea ou transformação vítrea (T_g), ocorre uma mudança de fase evidenciada por uma inclinação significativa na reta. Desse ponto em diante, ela passa a ser quase que paralela à reta de contração do volume do material na forma cristalina. A linha pontilhada mostra a formação de um vidro com taxa de resfriamento diferente daquela representada pela linha contínua, isso ilustra a dependência da temperatura de transição de fase com o processo térmico.

A taxa de resfriamento a que o líquido super-resfriado está submetido exerce forte influência sobre a temperatura de transição vítrea. Um resfriamento rápido desloca a T_g para temperaturas mais elevadas, já um resfriamento lento faz com que a T_g apresente valores menores. Com isso pode-se concluir que o mais correto seria falar de uma região de temperatura de transformação vítrea, região essa que a curva empiricamente atinge durante o processo de resfriamento até a contração de equilíbrio do líquido super-resfriado. Porém é útil falar em T_g , pois indica o início da região de transição vítrea. Em outras palavras a T_g indica a temperatura aproximada onde o líquido super-resfriado é convertido em um sólido e aquela em que o sólido começa a apresentar comportamento visco elástico quando aquecido. É importante frisar que somente abaixo da T_g é correto descrever um material como vítreo [11].

A existência da T_g , na vitrificação e da devitrificação pode ser evidenciada de maneira mais nítida com uma curva simples de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A técnica mostra mudanças químicas e físicas da amostra em função da temperatura ou do tempo, frente a uma determinada taxa de aquecimento. A variação de temperatura é convertida em fluxo de calor, daí então é gerado um gráfico do fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C). A Figura 1-3 mostra uma curva de devitrificação de um vidro a uma taxa de aquecimento constante (costuma-se usar 10 °C/minuto). Um evento endotérmico é mostrado quando a T_g é alcançada. Este ponto

saliente pode ser usado para determinar o valor da T_g . De uma forma padrão, através do método das tangentes pode-se obter o valor aproximado da T_g .

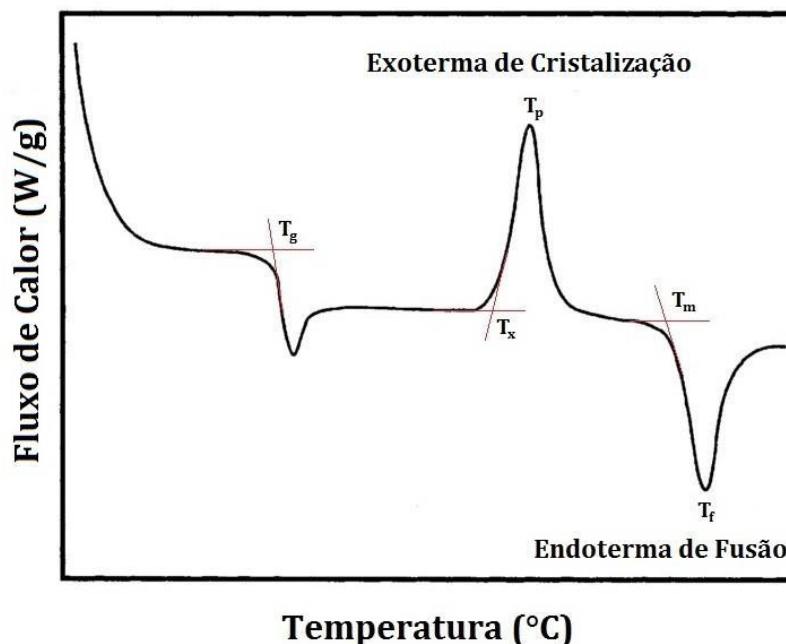


Figura 1-3: Curva típica de DSC de um vidro exibindo temperatura de transição vítrea, um pico exotérmico devido à cristalização do vidro e um pico endotérmico devido a fusão dos cristais formados. Adaptado de [1].

Após a T_g , um pico exotérmico usualmente ocorre, que corresponde ao processo de devitrificação. Este é conhecido como pico de cristalização e a temperatura que o caracteriza é chamada temperatura de pico de cristalização (T_p). Antes da T_p porém, temos a temperatura de início de cristalização denominada de T_x . Temos também a temperatura de início de fusão (T_m) e a temperatura de fusão T_f . A área sob a endoterma ou exoterma, obtida por integração numérica, está relacionada ao valor da mudança na entalpia, ΔH , de acordo com o evento térmico. Um evento térmico endotérmico, onde há absorção de calor, é caracterizado por ΔH positivo. Já para um evento térmico exotérmico, onde o calor é liberado, temos ΔH negativo [13].

O valor das temperaturas características (T_g , T_p e T_f) depende fortemente da taxa de aquecimento usada no experimento. Quanto mais altas as taxas de aquecimento, mais elevados serão os valores das temperaturas características dos vidros. O aumento da taxa de aquecimento afeta também o intervalo em que o arranjo estrutural é

permitido sem que ocorra a cristalização ($\Delta T = T_p - T_g$), que diminui, como observado por Lopes et. al [14] e Vaish & Varma [15].

Quando os vidros são submetidos a uma temperatura superior a T_g e menores que a T_m , há o fenômeno conhecido como devitrificação ou cristalização, que corresponde à outra transição de fase. Esta é uma consequência do processo de nucleação dos cristais e seu crescimento. Há dois tipos de processos de nucleação: homogêneo e heterogêneo. O processo de nucleação homogêneo envolve a formação de embriões. Estes possuem ordem de arranjo atômico muito maior do que normalmente se encontram presentes no estado líquido. Os embriões se formam de maneira contínua e depois dissolvem no líquido super-resfriado devido à competição existente entre: (i) a energia superficial necessária para a formação dos embriões e (ii) energia livre de bulk liberada pela estrutura desordenada. Com a diminuição da temperatura, os embriões tendem a exceder um dito, diâmetro crítico, e assim tornam-se núcleos estáveis, normalmente possuem escala nanométrica [11]. O crescimento de cristais pode ocorrer via difusão de átomos ou íons do núcleo para a superfície. Existe uma temperatura de pico para a taxa de nucleação homogênea e ela é menor ou tende a coincidir com a temperatura de pico de crescimento do cristal.

A nucleação heterogênea é mais comum do que a nucleação homogênea e surge quando superfícies externas entram em contato com o material quando este se apresenta como um líquido super-resfriado. Os núcleos heterogêneos não são da mesma fase que o cristal obtido após o processo de crescimento. Cristais nucleados via processo heterogêneo tendem a se formar em temperaturas elevadas durante a fusão resfriamento, serem grandes e isolados. Por outro lado cristais obtidos durante o reaquecimento de um vidro formam-se à temperaturas um pouco acima da T_g , onde os coeficientes de difusão são menores e tendem a crescer como detritos densos preferencialmente localizados na superfície do vidro, em bolhas ou impurezas não dissolvidas [11].

No momento em que os vidros são levados a altas temperaturas de modo a cristalizar, dizemos que eles passam por um processo de tratamento térmico, dando origem às chamadas vitrocerâmicas. Vitrocerâmicas são materiais constituídos pelas fases vítreas e cristalinas de forma simultânea. O processo de crescimento dos cristais (cristalização) no vidro, contudo, é controlado, visando a obtenção de materiais com propriedades bem definidas. Dentre essas propriedades podemos citar o coeficiente de

expansão térmica, o volume da vitrocerâmica sofre pouca variação em uma ampla faixa de temperatura em que é utilizado, conferindo-o resistência à choques térmicos extremos [2]. Isso permite sua aplicação em utensílios de cozinha, como chapas, além de, aplicações em odontologia e ortopedia por meio de próteses. Há ainda outras características que as vitrocerâmicas apresentam de forma superior aos vidros, à saber, resistência à impacto, baixa reatividade química e propriedades óticas como transparência e opacidade, podendo até mesmo se apresentarem na cor branca devido ao espalhamento da luz pelos cristais [3].

Há vários métodos empregados na obtenção de um material vítreo entre os quais podemos citar o método de fusão resfriamento (utilizado neste trabalho), deposição por reação química de vapores, eletrólise, radiação de nêutrons, sol-gel, etc. O método de fusão resfriamento é um dos métodos mais utilizados para obtenção de amostras vítreas, este consiste em fundir as matérias-primas do vidro e após isso submeter material obtido da fusão a um processo de tratamento térmico. Esse processo de tratamento térmico nada mais é do que impor ao material fundido uma temperatura que não permita sua organização atômica, mas permita sua relaxação estrutural produzindo dessa maneira o vidro.

Dos conjuntos de óxidos conhecidos somente alguns tem a capacidade de formar vidro. Enquanto por exemplo, dióxido de silício, (também conhecido como sílica) SiO_2 , e óxido de boro, B_2O_3 , podem ser obtidos na forma vítrea, as tentativas feitas para o dióxido de titânio TiO_2 não conseguiram formar vidro. Segundo W. H. Zachariasen, isso tem a ver com a chamada “habilidade de formar vidro” de cada material [16].

Zachariasen, um cristalógrafo habituado com estudos de difração de raios X da estrutura cristalina dos silicatos, propôs em um de seus trabalhos que um óxido em sua forma vítrea possui energia interna não muito maior do que em sua forma cristalina [16]. Com isso ele supôs que em ambas as formas deveria haver um mesmo tipo de oxigênio poliédrico ligado de maneira semelhante, porém, os ângulos e os comprimentos entre as ligações químicas na forma vítrea não deveriam ser fixos como em cristais e estariam compreendidos em um intervalo de valores. As substâncias em que os poliedros estariam ligados pelos seus vértices deveriam possuir estruturas flexíveis o suficiente para incorporar a desordem, mantendo a energia da estrutura da rede aproximadamente constante.

De forma empírica Zachariasen estabeleceu que para aumentar a energia interna do sistema os óxidos formadores de rede deveriam obedecer a algumas regras [16]. Supondo o óxido hipotético A_2O_3 citado anteriormente, teremos que: (a) cada átomo de oxigênio deve estar ligado a no máximo dois átomos de A ; (b) a quantidade de átomos de oxigênio ao redor do átomo A deve ser pequena; (c) o oxigênio deve compartilhar vértices, nunca faces ou lados; (d) no mínimo três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados. Todos os óxidos formadores de vidro, até então conhecidos, obedecem às regras citadas acima.

Há diversos outros óxidos usados na fabricação de vidros, estes são classificados como modificadores e intermediários. Os óxidos ditos modificadores são aqueles que desorganizam a continuidade da rede. O óxido de bário (BaO) ou de estrôncio (SrO), além de óxidos alcalinos como o Li_2O , por exemplo, podem reagir com B_2O_3 modificando ou transformando a rede de forma que alguns dos átomos de boro de triangulares passam para a configuração tetraedral. E isso tende a modificar propriedades químicas e ou físicas do material [17]. Os intermediários são aqueles que podem tanto juntar-se quanto ocupar os buracos na rede. O óxido de zinco (ZnO) é um exemplo desses tipos de materiais, como consequência de sua adição em óxidos formadores ele diminui o ponto de fusão e aumenta a habilidade de formar vidro do material [18]. Abaixo temos uma tabela com a classificação de alguns óxidos segundo Zachariasen.

Tabela 1-1: Classificação dos óxidos segundo Zachariasen [16].

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		

Vale ressaltar que estamos falando até agora apenas de vidros inorgânicos. Há também vidros ditos orgânicos formados por cadeias de carbono-carbono que são

tão emaranhadas que o resfriamento rápido do fundido impede a reorientação para cadeias cristalinas. De forma geral, as propriedades dos vidros orgânicos são muito semelhantes às dos vidros inorgânicos com estruturas baseadas em cadeias incluindo a capacidade de produzir materiais com propriedades orientadas pela aplicação de tensão durante a formação. Pequenas regiões de cadeias orientadas frequentemente são encontradas nestes materiais e um tratamento térmico apropriado pode aumentar a cristalinidade de muitos desses vidros. Além dos vidros orgânicos e inorgânicos há os chamados vidros metálicos, ligas formadas por um metal e um não-metal, (no caso fósforo, silício, germânio e boro). Podem ser resfriados diretamente da forma fundida para a temperatura ambiente e quando aquecidos apresentam temperatura de transição vítrea. O modelo de empacotamento aleatório é empregado para descrever os vidros metálicos. Imagina-se uma embalagem cheia de esferas de um único tamanho com muitos interstícios de tamanhos menores, mas, que podem conter esferas menores. Como resultado a densidade do material prevista por esse modelo é um pouco menor do que de uma estrutura compacta próxima de uma esfera rígida. Os átomos não-metais ocupam os interstícios e interferem na reorganização do fundido durante o resfriamento, melhorando assim de forma radical a habilidade de formar vidro do material [1].

A seguir trataremos dos vidros boratos, vidros com grande potencial para aplicação ótica e alvo do nosso trabalho.

1.2 Vidros Boratos

O óxido de Boro, como já mencionado, é um típico formador podendo se apresentar tanto na forma vítrea como na forma cristalina. Na forma vítrea, o óxido de boro tem estrutura triangular do tipo BO_3 ou tetraédrica do tipo BO_4 . Na forma cristalina apresenta somente configuração BO_3 . Nessa configuração, cada um dos átomos de oxigênio efetua apenas uma ligação covalente com o átomo de boro central, podendo se ligar também a outros átomos de boro. Sabe-se que na estrutura vítrea do óxido de boro contém uma grande concentração de uma unidade intermediária, consistindo de três triângulos boro-oxigênio juntos de maneira a formar uma estrutura conhecida como anel boroxol ou grupo boroxol. Tais unidades são conectadas por oxigênios de forma que o ângulo entre B – O – B é variável, além disso, pode ocorrer um movimento de torção para fora do plano do grupo boroxol [1]. A existência do grupo

boroxol é baseada na presença de uma banda larga no espectro Raman do vidro óxido de boro em torno de 808 cm^{-1} como reportado por Meera et al. [19].

O primeiro modelo elaborado para explicar a estrutura do borato foi proposto por Zachariasen [16]. No modelo de Zachariasen o átomo de boro se encontra centrado em um triângulo equilátero com as extremidades correspondendo a átomos de oxigênio, como mostrado na Figura 1-4. Tais triângulos estão dispostos de forma aleatória na rede vítrea, ligados pelas extremidades, como resultado temos um sistema de anéis, onde o menor anel é composto por oito membros.

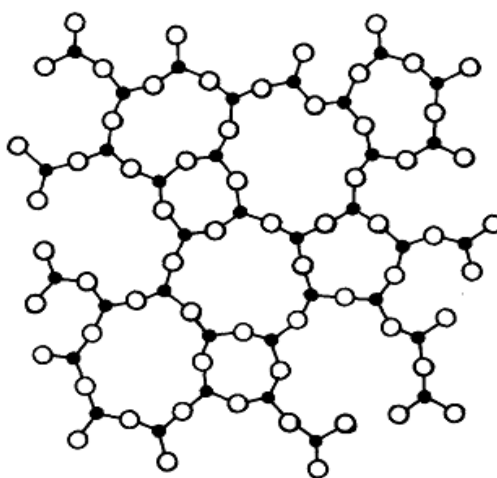


Figura 1-4: Representação bidimensional de uma rede aleatória de boro-oxigênio, proposta por Zachariasen [16]. Os átomos pretos representam o boro e as demais os oxigênios.

Goubeau e Keller [20], propuseram que a rede aleatória do vidro óxido de boro seria constituída por anéis boroxol, representada por três triângulos BO_3 ligados por um átomo de oxigênio em comum. Esta configuração é mostrada na Figura 1-5. Neste modelo a rede apresenta-se de forma aleatória e contínua. Ambos os modelos são bastante utilizados em muitos trabalhos científicos.

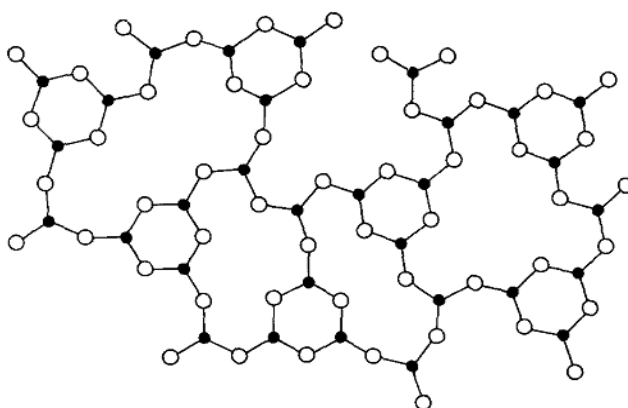


Figura 1-5: Representação bidimensional de uma rede aleatória de boro-oxigênio, com alta proporção de anéis, proposta por Goubeau e Keller [20].

Minakova et. al [21] propôs um modelo para vidros boratos, em cujo anel boroxol possui uma forma espacial tridimensional, como mostrado na Figura 1-6. Tal modelo é útil para explicar o fenômeno conhecido como anomalia do boro, caracterizada por uma mudança no número de coordenação mediante a adição de agentes modificadores. Segundo Minakova [21], se a estrutura dos vidros boratos é de fato como mostrado na Figura 1-6, quando óxidos metais alcalinos são incorporados há diminuição no coeficiente de expansão térmica dos vidros, de aproximadamente 17 a 20%. Considerando que um átomo de oxigênio ligado a dois anéis boroxol faz com que tenhamos uma ligação intermolecular essencialmente covalente. Então, quando óxidos alcalinos são adicionados à estrutura vítrea borato, as ligações só podem ser quebradas entre os anéis boroxol e com isso os cátions alcalinos podem se localizar entre os dois anéis de grupos boroxol vizinhos. Dessa forma, a adição de óxidos alcalinos pode paulatinamente causar mudança nas propriedades dos vidros, variando o número de coordenação de três para quatro [21]. Caso a presença dos cátions alcalinos não forme oxigênios ligantes pode haver diminuição da conectividade da rede. Porém, se devido a presença do alcalino, o boro apresentar configuração tetraédrica, a conectividade da rede aumenta elevando assim o valor da temperatura de transição vítrea e diminuindo o coeficiente de expansão térmica.

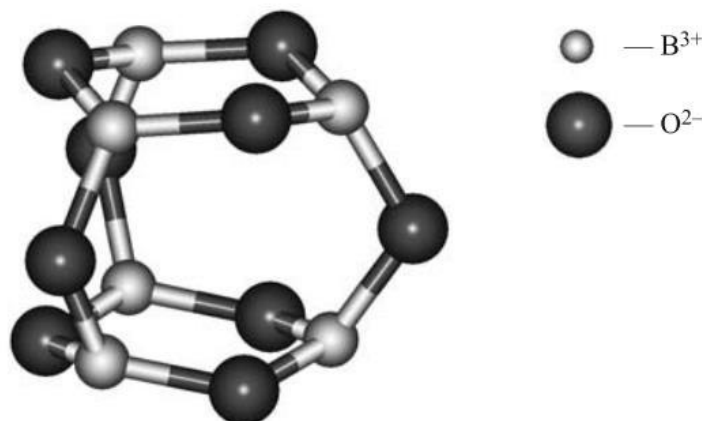


Figura 1-6: Diagrama hipotético da estrutura de dois anéis boroxol acoplados [21].

Quando óxidos alcalinos são adicionados em pequenas concentrações nos vidros boratos há um aumento no valor da T_g e uma diminuição no coeficiente de expansão térmica. Uma explicação para isso está atribuída ao fato de que quando óxidos alcalinos são adicionados forçam alguns dos boros a mudar sua coordenação de triangular para tetraedral sem a formação pontes de oxigênio. Tal mudança aumentaria a conectividade da rede, aumentando a T_g e diminuindo o coeficiente de expansão térmica do vidro. Aumentando a concentração de óxidos alcalinos, os anéis boroxol tendem a desaparecer e haverá a conversão de grupos tetraboratos em grupos diboratos que tem dois tetraedros por três membros de anéis. Com isso o valor da T_g tende para um valor máximo enquanto o coeficiente de expansão térmica tende para um valor mínimo. O máximo na T_g é explicado pelos efeitos de competição entre a concentração de tetraedros que aumenta a conectividade e o surgimento na rede de oxigênios não ligados que diminui a conectividade da rede. Não há relação estabelecida para o aumento do coeficiente de expansão térmica, mas é interessante notar que o mínimo ocorre somente quando os anéis boroxol desaparecem [1].

Dos compostos boratos estamos interessados particularmente no sistema $BaO - B_2O_3$, conhecido como borato de bário, que é famoso na literatura pela produção de vitrocerâmicas. A Adição de BaO em vidros boratos melhora sua habilidade de formar vidro, estabilidade térmica e qualidade ótica. As propriedades físicas e/ou químicas de interesse a respeito do borato de bário podem ainda ser ampliadas quando variamos sua

composição dopando-os com metais alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição ou íons terras raras.

Vitrocerâmicas de boratos de bário, obtidas a partir de variações na composição tendem também a ter suas propriedades aprimoradas. Feitosa et. al. [22], constatou que o incremento da concentração molar de TiO_2 reduz a tendência de devitrificação na matriz vítrea $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$. Também foi observado neste mesmo trabalho que vitrocerâmicas obtidas das amostras vítreas com 15% de TiO_2 aumentam em torno de 50% a eficiência de geração de segundo harmônico em relação ao monocristal β -BBO. Esse cristal é característico de vitrocerâmicas geradas a partir dos vidros boratos de bário.

O uso de haletos em vidros boratos de bário é muito comum, sua adição visa principalmente melhorar as propriedades térmicas e/ou óticas dos mesmos. Em geral, haletos possuem baixa energia de fônon, reduzem a viscosidade e contribuem para transparência do na região do infravermelho [23], [24]. Neste sentido, fluoretos e cloretos são bastante utilizados. A desvantagem em relação a estes haletos, é que eles são relativamente voláteis, sendo os cloretos ainda higroscópicos, fazendo com que a composição final das amostras tenha uma relativa diferença em relação à prevista inicialmente [25], [26]. Ainda assim, seu uso é frequente em trabalhos científicos. Para minimizar essas perdas, Pisarski et al. [27] sugere o uso de baixas concentrações de ambos.

O emprego de íons terras-raras como dopantes é frequente em matrizes vítreas, tais íons possuem boa solubilidade em vidros, o que os torna hospedeiros ideais. A dopagem de vidros boratos de bário com íons terras-raras, geralmente tem o objetivo de otimizar suas propriedades óticas lineares e/ou não-lineares. Nanda et al. [18] sugere que vidros com composição $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ dopados com concentrações do terrarara Sm_2O_3 que variam de 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0 peso%, tem potencial para aplicação em fotônica através de displays coloridos, dispositivos de alta densidade ótica e em diagnósticos médicos. Eles chegaram à essa conclusão através da análise dos espectros de emissão na região do visível (amarelo, laranja e laranja avermelhado, sendo a penúltima mais intensa) e estudo de propriedades radiativas dos vidros. Nas amostras $45\text{Li}_2\text{O} + 15\text{G}_2\text{O}_3 + 10\text{BaO} + (30 - x)\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Ce}_2\text{F}_3$ onde x assume os valores 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 e 1.5 mol%, análises demonstram que podem ser aplicados na detecção de nêutrons em baixas velocidades durante o processo de fissão nuclear [28]. Vidros $\text{BaO} -$

$G_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - Si_2O_3$ dopados com Tb^{3+} também tem potencial para sensores, na detecção de raios X em eventos com baixa velocidade [29].

É possível encontrar na literatura vários trabalhos utilizando a matriz borato, juntamente com haletos, e érbio como dopante. Esse elemento terra rara merece destaque devido a intensa banda de emissão no visível e infravermelho. Dentre estes trabalhos, podemos citar: Pisarski et al. que analisou as propriedades espectroscópicas dos vidros $yPbX_2 - (72 - y)PbO - 18B_2O_3 - 6Al_2O_3 - 3WO_3 - 1Er_2O_3$ [27]. Pisarska et al. [30] e Zur et al. [31] que analisaram também características espectroscópicas, mas dos vidros $xBaF_2 - (30 - x)BaO - 60B_2O_3 - 9.5Ga_2O_3 - 0.5Er_2O_3$ com $x = 0, 5, 10, 20, 30$ mol%. Annapoorani et al. [32] analisou as propriedades estruturais e óticas das amostras vítreas de composição $(30 - x)TeO_2 + 30B_2O_3 + 20BaO + 20BaF_2 + xEr_2O_3$ com o terra-rara Er_2O_3 variando de 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 e 2.0 peso%. Nessas composições descritas é evidenciado potencial para fabricação de dispositivos óticos e aplicação em fotônica. É importante frisar, contudo, a escassez de trabalhos com vidros boratos de bário dopados érbio, com análise das propriedades estruturais e óticas em função da variação de haletos na composição.

Sabe-se que íons terras raras possuem excitação e emissão muito estáveis, devido a transição entre estados eletrônicos 4f que por sua vez são altamente sensíveis à simetria e estrutura local da matriz. Dessa forma, torna-se importante a análise das propriedades estruturais de modo a obter as melhores características espectroscópicas.

1.3 Motivação e Objetivos do Trabalho

Neste trabalho nos propomos a investigar as propriedades estruturais, térmicas, óticas e espectroscópicas dos vidros $BaO - B_2O_3$, substituindo em pequenas quantidades BaO por BaF_2 e/ou $BaCl_2$ e dopando com íons de érbio (Er^{3+}). Foram determinados os valores de alguns parâmetros físicos tais como: densidade, volume molar, número de íons por centímetro cúbico, força de campo cristalino ao redor do íon de érbio, índice de refração, polarizabilidade eletrônica e constante dielétrica. Foram também obtidos os difratogramas de raios X, espectros Raman e de Infravermelho, absorção ótica (de onde calculamos os parâmetros de Judd Ofelt e a partir destes, obtivemos parâmetros espectroscópicos de interesse), fotoluminescência e tempo de vida na região do infravermelho, além dos termogramas para os vidros estudados. A

partir da análise dos resultados, discutimos o potencial de aplicação das amostras estudadas.

Quanto à divisão do trabalho, no capítulo 2 são apresentados os procedimentos de obtenção das amostras e as técnicas utilizadas no processo de caracterização. No capítulo 3 temos os resultados obtidos com suas respectivas discussões. No capítulo 4 temos, por fim, as conclusões.

CAPÍTULO 2

2 Procedimento Experimental

2.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais para obtenção das amostras vítreas utilizadas neste trabalho. Além disso, descreveremos as técnicas utilizadas no processo de caracterização das mesmas.

2.2 Preparação das Amostras

Os vidros boratos de bário utilizados neste trabalho foram produzidos no Laboratório de Síntese de Cerâmicas Avançadas da Universidade Federal do Maranhão (LSCA-UFMA). As amostras foram obtidas via método de fusão resfriamento, seguindo as seguintes etapas: Inicialmente foi realizada a separação de todos os reagentes, em seguida estes foram pesados em uma balança eletrônica com 5 casas de precisão, modelo AUW-220D da SHIMADZU. Os dados referentes aos reagentes utilizados são mostrados na Tabela 2-1. Foram preparados quatro conjuntos de amostras, variando-se a concentração de érbio, contendo seis amostras cada conjunto. As amostras diferem entre si pela substituição de BaO por BaF₂ e/ou BaCl₂. A concentração de Óxido de Boro (B₂O₃) é mantida fixa. A composição e as respectivas nomenclaturas das amostras são mostradas na Tabela 2-2.

Tabela 2-1: Reagentes utilizados e suas respectivas pureza e fabricante.

Reagentes	Pureza	Fabricante
H ₃ BO ₃	≥ 99.5%	Sigma-Aldrich
BaCO ₃	> 99.5%	Sigma-Aldrich
BaF ₂	99.99%	Sigma-Aldrich
BaCl ₂	99.9%	Sigma-Aldrich
Er ₂ O ₃	99.9%	Sigma-Aldrich

De acordo com cálculos estequiométricos, quantidades adequadas de reagentes foram misturados e homogeneizados de modo a formar amostras com

aproximadamente 15 g de massa. A mistura foi, então, colocada num cadinho de platina (Pt) e levada ao forno resistivo tipo mufla para ser aquecida acima da temperatura de fusão (para essas amostras a temperatura foi fixada em 1100 °C). Durante esta etapa, o cadinho foi retirado do forno três vezes para ser realizada a homogeneização e eliminação de bolhas que insistiam em permanecer no fundido. Depois, a temperatura do forno foi elevada para 1200 °C e, logo em seguida, o fundido foi vertido em um molde de aço inoxidável, previamente aquecido à 500 °C. Logo em seguida, o material foi levado novamente ao forno para reduzir as tensões oriundas do rápido resfriamento, permanecendo lá por 4 horas à temperatura constante de 500 °C. Após esta etapa, o forno volta à temperatura ambiente com a inércia térmica do forno.

Tabela 2-2: Amostras com suas respectivas nomenclaturas e composições.

Nomenclatura	Fração Molar (%)				
	B ₂ O ₃	BaO	BaF ₂	BaCl ₂	Er ₂ O ₃
BBO	60.0	40.0	0.0	0.0	0.0
BBF2.5	60.0	37.5	2.5	0.0	0.0
BBF5.0	60.0	35.0	5.0	0.0	0.0
BBC2.5	60.0	37.5	0.0	2.5	0.0
BBC5.0	60.0	35.0	0.0	5.0	0.0
BBFC	60.0	35.0	2.5	2.5	0.0
BBOEr0.5	60.0	40.0	0.0	0.0	0.5
BBF2.5Er0.5	60.0	37.5	2.5	0.0	0.5
BBF5.0Er0.5	60.0	35.0	5.0	0.0	0.5
BBC2.5Er0.5	60.0	37.5	0.0	2.5	0.5
BBC5.0Er0.5	60.0	35.0	0.0	5.0	0.5
BBFCer0.5	60.0	35.0	2.5	2.5	0.5
BBOEr1.0	60.0	40.0	0.0	0.0	1.0
BBF2.5Er1.0	60.0	37.5	2.5	0.0	1.0
BBF5.0Er1.0	60.0	35.0	5.0	0.0	1.0
BBC2.5Er1.0	60.0	37.5	0.0	2.5	1.0
BBC5.0Er1.0	60.0	35.0	0.0	5.0	1.0
BBFCer1.0	60.0	35.0	2.5	2.5	1.0

A Figura 2-1 exibe as fotografias das amostras obtidas após os procedimentos descritos acima.

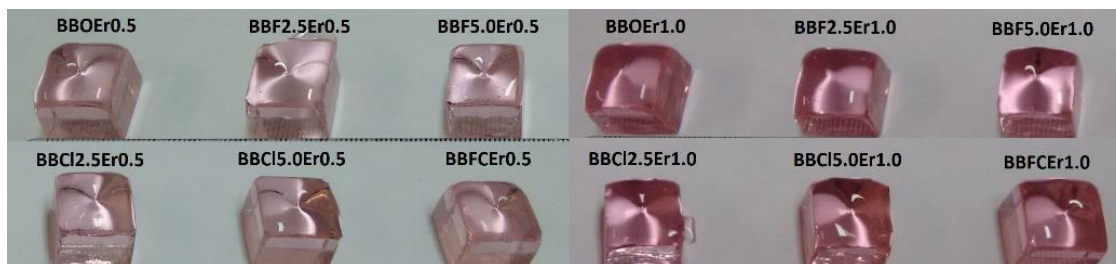


Figura 2-1: Fotografia das amostras obtidas com íons de Er^{3+} com suas respectivas nomenclaturas. As amostras puras apresentaram tonalidade transparente, enquanto as amostras dopadas apresentaram cor rosa, devido aos íons de Er^{3+} , cuja variação de tonalidade evidencia o aumento da concentração de Er^{3+} .

2.3 Procedimento de Corte e Polimento

As amostras de vidro foram cortadas em lâminas de ~ 5.0 mm x 7.0 mm e espessuras ~ 2.0 mm. Para tanto, utilizamos uma cortadeira SYJ-150 com serra de disco diamantada da MTI. Após o corte, realizamos a limpeza com álcool isopropílico e o auxílio de uma lavadora ultrassônica.

Para lapidação utilizamos uma placa de vidro, nas quais as amostras passaram pelo processo de abrasão, com pó de alumina com granulidade de 3.0 μm , diluída em água destilada e em seguida o mesmo processo com a alumina com granulidade de 1.0 μm . Após esse processo, as amostras foram submetidas a etapa de polimento, utilizando alumina com granulidade de 1.0 μm no feltro, repetindo o processo com alumina de 0.5 μm . Para um polimento mais fino, as amostras passaram por mais uma etapa de polimento, utilizando o papel de polimento embebido em alumina com granulidade de 0.5 μm , repetindo o processo com alumina de 0.03 μm . Após a conclusão desta etapa, as amostras foram novamente submetidas ao procedimento de limpeza, utilizando álcool isopropílico e a lavadora ultrassônica.

2.4 Medida de densidade das amostras

As densidades dos vidros (ρ_{vidro}) foram determinadas por um método baseado no princípio de Arquimedes, cuja precisão foi de 0.05 g/cm³. Vale salientar que o acessório utilizado para as medidas foi desenvolvido em nosso laboratório.

A seguinte relação foi utilizada para o cálculo das densidades:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_r}{m_r - m_a} \times \rho_{liq} \quad (2-1)$$

onde m_r e m_a são, respectivamente, as massas real e aparente da amostra em análise. Entende-se por massa real a massa do vidro medida em atmosfera ambiente, enquanto a massa aparente é a massa da mesma amostra quando esta se encontra imersa num líquido cuja densidade é conhecida (ρ_{liq}). As massas m_r e m_a foram medidas com o auxílio de uma balança eletrônica de precisão (SHIMADZU AUW-220D) e como líquido de imersão utilizamos água destilada cuja densidade é 0.998 g/cm³ a 21 °C. Realizamos dez medidas para cada amostra e fizemos uma média aritmética com os valores obtidos.



Figura 2-2: Sistema utilizado nas medidas de densidade.

2.5 Índice de Refração

As medidas de índice de refração foram realizadas à temperatura ambiente pelo método do ângulo de Brewster. Sabe-se que o índice de refração (n) é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e num meio material. Já, o ângulo de Brewster (θ_B) é definido como o ângulo de incidência da luz polarizada, perpendicular ao plano de incidência, para o qual a reflexão anula a componente paralela da onda em relação ao referido plano. A tangente do ângulo de Brewster nos fornece o valor do índice de refração.

$$\tan \theta_B = n \quad (2-2)$$

Para obtenção do índice de refração foi usado um laser de He-Ne (632,8 nm) com 2 mW de potência, um polarizador, um fotodiodo como detector e um multímetro conectado ao fotodiodo para obtenção dos valores da intensidade da luz. O laser foi irradiado sobre a superfície das amostras, devidamente polidas e posicionadas em uma mesa giratória, de forma perpendicular ao feixe. De posse de um valor estimado para θ_B , (obtido observando o ângulo aproximado em que o feixe desaparece), a mesa giratória teve sua posição variada cobrindo cinco graus para a direita e cinco para esquerda. O valor estimado para o ângulo de Brewster foi $\theta_B = 58^\circ$, dessa forma, as medidas foram realizadas variando o ângulo (θ) de 53° a 63° . As medidas também foram realizadas no outro quadrante, com a variação de θ sendo de 297° a 307° . De posse dos valores obtidos para as intensidades do feixe refletido, foi tomada a derivada de primeira ordem com o objetivo de encontrar o ponto de mínimo. Esse procedimento foi repetido três vezes para cada amostra. Utilizando a média dos ângulos obtidos encontramos a tangente e, conseqüentemente, o índice de refração das amostras. A Figura 2-3 mostra as curvas obtidas para o comportamento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência e ajuste experimental dos dados obtidos para a amostra BBFCer1.0. Tal análise foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Ótica e Fototérmica (LEOF), localizado no campus da UFMA de Imperatriz. Este laboratório está sob a coordenação do Professor Dr. Alysson Steimacher.

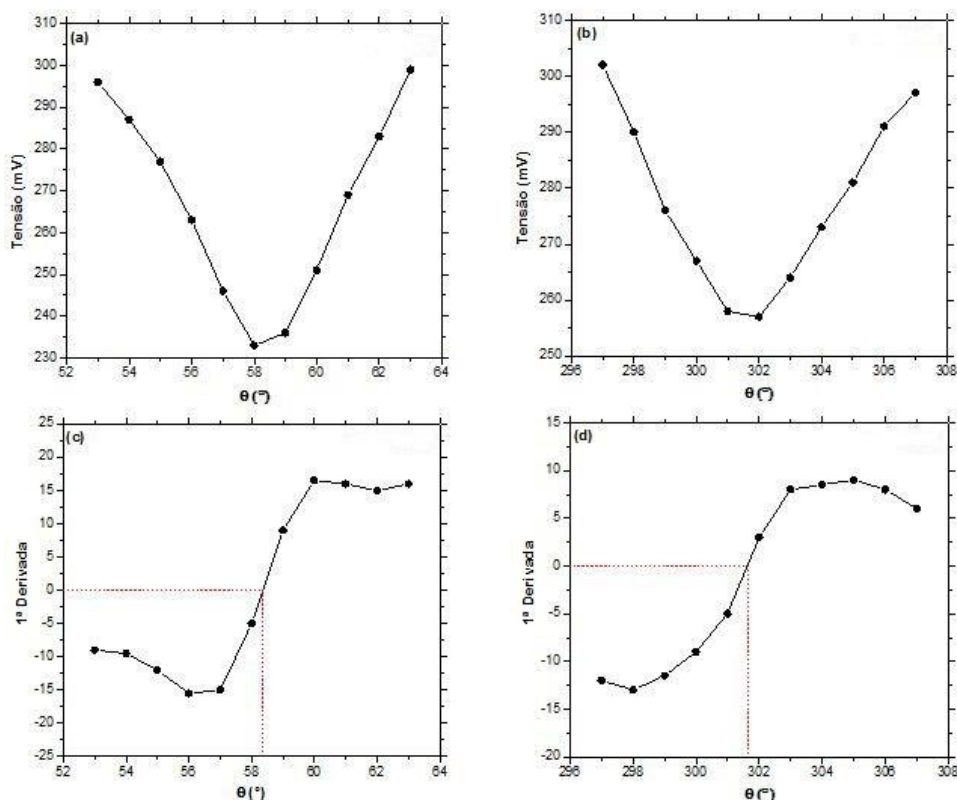


Figura 2-3: Monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe para amostra a amostra BBFCer1.0 (a) para o ângulo de incidência variando de 53° a 63° e (b) para o ângulo variando de 297° a 307°. Ajuste dos dados experimentais para obtenção do ângulo de Brewster para a amostra BBFCer1.0, (c) para dados obtidos em (a) e (d) para dados obtidos em (b).

2.6 Difractometria de Raios X (DRX)

Para a realização das medidas de DRX das amostras vítreas foi utilizado um difratômetro modelo X'PERT PRO (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200 W, 60 kV. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator. Os registros foram utilizados no intervalo de 10 a 80° (2θ) com varredura contínua, passo de 0.02° (2θ), corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV, tempo de contagem de 5s. Este equipamento faz parte da infraestrutura disponível no laboratório do Professor Dr. José Manuel Rivas do Instituto Federal do Maranhão (IFMA).

2.7 Análise Térmica

Técnicas de análise térmica consistem em estudar mudanças físicas e químicas de uma amostra em função da temperatura ou tempo, submetida a uma determinada taxa de aquecimento, como já mencionado. Em nossas medidas foi utilizado um equipamento STA 449 F3 modelo Júpiter de marca NETZSCH, acoplado a um espectrômetro de infravermelho modelo ALPHA da BRUKER OPTICS. As medidas foram realizadas usando um cadinho de platina, onde foram obtidos termogramas na faixa de temperatura de 25 a 800 °C. A taxa de aquecimento empregada nas medidas foi 10 °C/min e as massas pulverizadas foram de aproximadamente 20 mg. As medidas foram realizadas na Central de Energia e Ambiente (CEA), localizada na UFMA e coordenada pelo Professor Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio.

2.8 Espectroscopia Vibracional

2.8.1 Raman

Para as medidas de espalhamento Raman, utilizamos o espectrômetro iHR 550 da marca HORIBA. Durante as medidas, utilizamos a linha 632 nm como fonte de excitação, uma lente de 100x da Olympus para focalização do feixe sobre a superfície da amostra e um sistema de detecção CCD refrigerado por Peltier. Foram realizadas três aquisições com tempos de 240 segundos em cada região espectral da grade de difração de 1800 linhas/mm. Esse equipamento pertence ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e de Impedância (LEVI) do Departamento de Física da UFMA.

2.8.2 Infravermelho

Para as medidas de transmitância na região do infravermelho médio foi utilizado um espectrômetro Nicolet modelo Nexus 470 FT-IR. Pastilhas de KBr com massas em torno de 50 mg foram utilizadas como meio dispersor para as amostras, cujas quantidades adicionadas ao KBr ficaram entre 2 e 2.5% da quantidade utilizada para o meio dispersor. Os espectros foram obtidos numa região de comprimentos de onda que se estendeu de 400 a 4000 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), da UFMA.

2.9 Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica, assim como as de índice de refração, foram realizadas no LEOF-UFMA, campus Imperatriz. O equipamento utilizado para as medidas foi um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-3600. Tal equipamento opera na região do ultravioleta ao infravermelho próximo. Um acessório desenvolvido permitiu que as medidas fossem realizadas por transmissão em amostras sólidas. Para tanto, tivemos apenas que polir com qualidade óptica as faces das amostras na forma de placas, cujas espessuras ficaram em torno de 1.0 mm. Cada espectro foi normalizado pela espessura da amostra para obtenção do coeficiente de absorção (α) em função do comprimento de onda (λ). Os resultados foram expressos na forma de gráficos com o espectro do coeficiente de absorção versus comprimento de onda.

2.10 Luminescência

As medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente na região do infravermelho foram realizadas utilizando um laser de titânio safira, com resolução espectral de 1 nm. O feixe de comprimento de onda de 379 nm foi focalizado sobre a superfície da amostra, devidamente polida, por uma objetiva adequada para a região de emissão de interesse. Com o intuito de eliminar possíveis interferências no sinal de emissão, um filtro modelo KV450 foi colocado ao longo do caminho ótico. Este filtro deixa passar o sinal de luminescência a partir de 450 nm e bloqueia o sinal abaixo desse valor. O sinal de luminescência na região do infravermelho obtido foi coletado através de um detector InGaAs acoplado a um espectrômetro HORIBA, modelo iHR320. O sinal foi amplificado por um lock-in da Stanford Research Systems, modelo SR530. A aquisição e armazenamento de dados foram realizados por um computador acoplado ao sistema, que por sua vez lia os dados através de um programa específico. Todas as medidas foram realizadas usando um arranjo experimental padrão, com um suporte que determinava uma posição fixa para as amostras. O processo de remoção e encaixe do suporte e das amostras, e as respectivas medidas foram repetidos várias vezes com o objetivo de testar a confiabilidade do padrão utilizado. Os valores das intensidades dos espectros de emissão tiveram variação desprezível, validando dessa forma a realização das medidas. As medidas foram realizadas no Laboratório de Nanofotônica e Imagens

(LNFIm) do Instituto de Física, da Universidade Federal de Alagoas (IF-UFAL), coordenado pelo Professor Dr. Carlos Jacinto da Silva.

2.11 Tempo de Vida

As medidas de tempo de vida de luminescência no infravermelho à temperatura ambiente, foram realizadas utilizando um chopper mecânico. As pás do chopper foram posicionadas de forma a coincidir com o foco da lente de um telescópio, gerando dessa forma uma excitação modulada (pulsada). A distância focal da lente do telescópio é de 10 cm e possibilita uma cintura de feixe de aproximadamente 20 μm . Os dados do sinal de tempo de vida obtidos foram coletados e armazenados em um osciloscópio digital, após isto foram analisados. Tais medidas foram realizadas no LNFIm do Instituto de Física, da UFAL.

Capítulo 3

3 Resultados e Discussão

3.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes às medidas de densidade, índices de refração linear, DRX, DSC, espectros Raman, Infravermelho, de absorção e emissão para os vidros $(100 - z)[60\text{B}_2\text{O}_3 + (40 - x,y)\text{BaO} + x\text{BaF}_2 + y\text{BaCl}_2] + z\text{Er}_2\text{O}_3$, onde $x,y = 0.0, 2.5, 5.0$ mol% e $z = 0.0, 0.5, 1.0$ mol%. Aqui também é feita análise dos resultados e comparação com aqueles encontrados na literatura.

3.2 Densidade

A densidade (ρ) é uma importante ferramenta na análise das propriedades físicas dos materiais. Ela fornece a relação entre as massas e os volumes dos grupos estruturais inseridos no material. Por consequência, torna-se sensível a quaisquer mudanças na estrutura da matriz em estudo [33]. Através da densidade e da massa molar dos reagentes podemos obter o volume molar (V_m), que também constitui um parâmetro importante. Tal parâmetro está diretamente relacionado a distribuição de oxigênios na estrutura [33]. Nos vidros estudados a concentração de B_2O_3 é mantida constante e BaO é substituído por BaF_2 e BaCl_2 . Isto nos diz na verdade que os oxigênios estão sendo substituídos por íons de flúor e cloro. Além disso, há a inserção em pequenas quantidades de érbio na matriz.

Na Tabela 3-1 apresentamos os valores encontrados para as densidades das amostras, além destes, apresentamos também o peso molecular (ou massa molecular) e volume molar das mesmas. O volume molar resulta da razão entre o peso molecular (ou massa molecular) da amostra e a densidade, ou seja:

$$V_m = \frac{M_{mol}}{\rho} \quad (3-1)$$

A Figura 3-1 mostra o comportamento das densidades obtidas. Observa-se nas medidas de densidade que a inserção de BaF_2 e/ou BaCl_2 na composição vítrea

$B_2O_3 - BaO$ não provoca modificações significativas na densidade dos vidros. No entanto, verifica-se que a densidade aumenta quando a concentração de BaF_2 aumenta e segue uma tendência contrária quando é a concentração de $BaCl_2$ que aumenta. Tal tendência é devido ao fato do flúor ser mais eletronegativo que o oxigênio e o cloro ($F^- > O^{2-} > Cl^-$). Com isso, o flúor consegue atrair de forma mais efetiva, os elétrons e conseqüentemente os átomos ao redor, tornando a estrutura mais densa [34]. Já a presença de Er_2O_3 resulta num aumento gradativo da densidade. Isso é esperado, pois o peso molecular do Er_2O_3 (382.56 g/mol) é grande, quando comparada à dos demais reagentes ($B_2O_3 = 69.62$ g/mol, $BaO = 153.33$ g/mol, $BaF_2 = 175.34$ g/mol e $BaCl_2 = 208.33$ g/mol).

Tabela 3-1: Valores do peso molecular, densidade e volume molar obtidos para as amostras vítreas estudadas.

Amostras	Peso Molecular da Amostra (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Volume Molar (cm ³ /mol)
BBO	103.1028	3.67 ± 0.02	28.12 ± 0.14
BBF2.5	103.6528	3.71 ± 0.01	27.94 ± 0.05
BBF5.0	104.2028	3.70 ± 0,01	28.20 ± 0.10
BBC2.5	104.4753	3.66 ± 0.03	28.56 ± 0.22
BBC5.0	105.8478	3.58 ± 0.03	29.59 ± 0.23
BBFC	105.0253	3.63 ± 0.01	28.92 ± 0.12
BBOEr0.5	105.0154	3.79 ± 0.02	27.68 ± 0.13
BBF2.5Er0.5	105.5654	3.82 ± 0.01	27.63 ± 0.08
BBF5.0Er0.5	106.1154	3.81 ± 0.01	27.84 ± 0.10
BBC2.5Er0.5	106.3879	3.73 ± 0.02	28.50 ± 0.13
BBC5.0Er0.5	107.7604	3.75 ± 0.02	28.71 ± 0.14
BBFCer0.5	106.9379	3.78 ± 0.01	28.31 ± 0.06
BBOEr1.0	106.9280	3.83 ± 0.02	27.93 ± 0.12
BBF2.5Er1.0	107.4780	3.85 ± 0.01	27.90 ± 0.13
BBF5.0Er1.0	108.0280	3.85 ± 0.01	28.10 ± 0.06
BBC2.5Er1.0	108.3005	3.79 ± 0.01	28.60 ± 0.08
BBC5.0Er1.0	109.6730	3.78 ± 0.03	29.04 ± 0.21
BBFCer1.0	108.8505	3.80 ± 0.02	28.66 ± 0.09

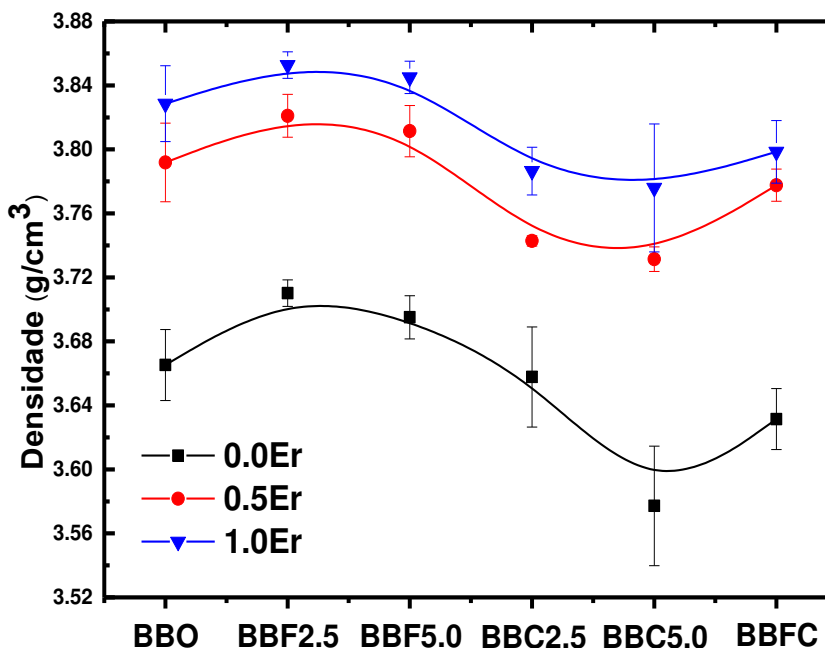


Figura 3-1: Densidade das amostras investigadas.

Figura 3-2 são apresentados os comportamentos do volume molar das amostras vítreas. Pode-se observar que o volume molar apresenta padrão inverso à densidade. Tal parâmetro diminui com o aumento da concentração de BaF_2 e aumenta com o aumento da concentração de BaCl_2 . Isso pode ser explicado pelo fato do flúor possuir raio iônico menor que o oxigênio e o cloro possuir raio iônico maior que ambos: $r_{\text{F}}(\sim 50 \text{ pm}) < r_{\text{O}}(\sim 60 \text{ pm}) < r_{\text{Cl}}(\sim 100 \text{ pm})$. Isso também ajuda a explicar a variação na densidade dessas amostras e nos leva a concluir que a matriz não consegue comportar os íons de cloro sem expandir a rede vítrea, aumentando seu volume livre. A inserção do érbio na estrutura provoca inicialmente um decréscimo do volume molar dos vidros, em relação às amostras que não contém o elemento terra rara, porém, logo depois há um leve aumento dos mesmos. O comportamento oposto à densidade é mantido.

Mudanças no volume molar são resultantes de mudanças no peso molecular e densidade. Como há um aumento do volume molar com a adição do elemento terra rara isso indica que a taxa de aumento do peso molecular é superior à taxa de aumento da densidade. Isso chama a atenção para o caráter modificador da rede que possuem esses tipos de elementos. Além disso, ambos densidade e volume molar através desses comportamentos evidenciam o aumento no empacotamento da estrutura e rigidez das amostras [35].

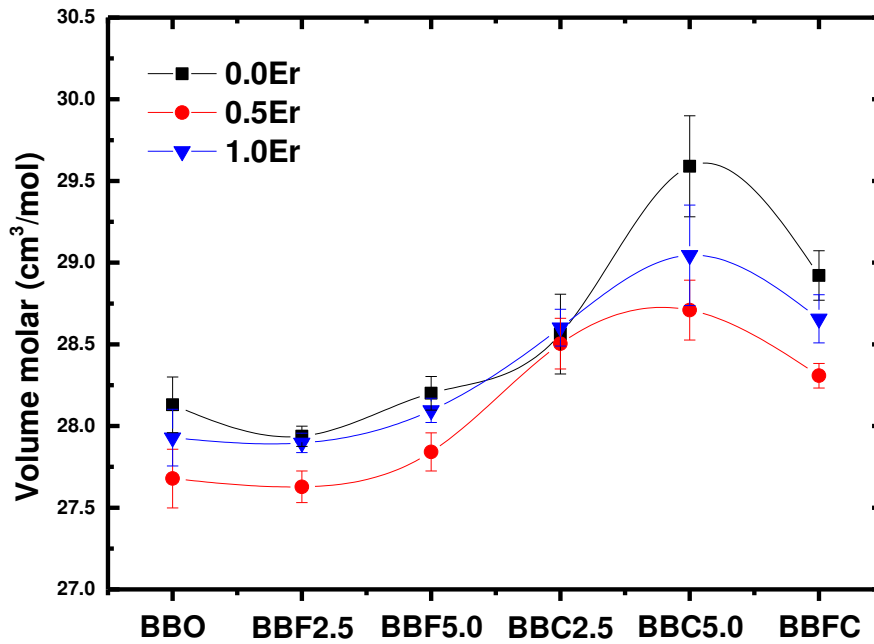


Figura 3-2: Volume molar das amostras investigadas.

A partir das medidas de densidade e dos valores encontrados para o volume molar, é possível obter o número de íons por centímetro cúbico (N), raio polaron (r_p), distância internuclear ou interiônica (r_i) e campo de força (F) de cada amostra devido à presença do érbio. A Tabela 3-2 apresenta os valores encontrados para estes parâmetros.

A expressão utilizada para o cálculo do número de íons por centímetro cúbico é dada a seguir:

$$N = \frac{\rho n_{moles} N_A}{M_{mol}} \quad (3-2)$$

onde ρ é a densidade da amostra, n_{moles} é o número de moles do terra-rara e N_A é o número de Avogadro (6.02×10^{23} íons).

O raio polaron, a distância interiônica e o campo de força são dados respectivamente por:

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3} \quad (3-3)$$

$$r_i = \left(\frac{1}{N} \right)^{1/3} \quad (3-4)$$

$$F = \left(\frac{Z}{r_p^2} \right) \quad (3-5)$$

onde Z é o valor da massa atômica do íon de érbio.

A partir dos valores listados na Tabela 3-2 observamos o que acontece com alguns parâmetros físicos de interesse aumentando da concentração de íons de Er^{3+} . A distância entre os íons de Er^{3+} (r_i) e o raio polaron diminuem como era de se esperar, pois são inversamente proporcionais a N . Os comportamentos de N , r_i e r_p confirmam que as amostras vítreas tornam-se mais compactas com a adição de Er_2O_3 . À medida que a os íons de Er^{3+} vão sendo alocados na rede vítrea, a força de ligação entre esses íons e os oxigênios aumenta. Isso produz uma força de campo cristalino (F) de maior intensidade ao redor do íon de Er^{3+} , o que pode ser confirmado com o aumento desse parâmetro. Comportamentos similares também são observados em outros trabalhos [45, 46, 47].

Tabela 3-2: Parâmetros físicos das amostras estudadas.

Amostras	Íons RE (10^{20} ions/cm ³)	Raio Polaron (Å)	Distância Internuclear (Å)	Campo de Força (10^{16} cm ⁻²)
BBOEr0.5	2.135 ± 0.010	16.73 ± 2.66	6.74 ± 1.07	3.680 ± 0.012
BBF2.5Er0.5	2.150 ± 0.006	16.69 ± 1.54	6.73 ± 0.62	3.697 ± 0.007
BBF5.0Er0.5	2.145 ± 0.008	16.71 ± 2.09	6.73 ± 0.84	3.691 ± 0.009
BBC2.5Er0.5	2.100 ± 0.009	16.82 ± 2.47	6.78 ± 0.10	3.640 ± 0.011
BBC5.0Er0.5	2.112 ± 0.010	16.79 ± 2.72	6.77 ± 1.09	3.654 ± 0.012
BBFCer0.5	2.125 ± 0.004	16.76 ± 1.16	6.75 ± 0.47	3.669 ± 0.005
BBOEr1.0	4.308 ± 0.018	13.24 ± 1.88	5.35 ± 0.76	5.877 ± 0.012
BBF2.5Er1.0	4.335 ± 0.020	13.21 ± 2.08	5.32 ± 0.84	5.901 ± 0.019
BBF5.0Er1.0	4.327 ± 0.010	13.22 ± 1.00	5.33 ± 0.62	5.893 ± 0.009
BBC2.5Er1.0	4.261 ± 0.011	13.29 ± 1.18	5.36 ± 0.40	5.835 ± 0.010
BBC5.0Er1.0	4.249 ± 0.030	13.30 ± 3.17	5.36 ± 0.48	5.823 ± 0.028
BBFCer1.0	4.274 ± 0.014	13.28 ± 1.40	5.35 ± 0.56	5.846 ± 0.012

3.3 Índice de Refração

O índice de refração (n) para as amostras devidamente polidas foi obtido utilizando a técnica do ângulo de Brewster, usando um laser de He-Ne (632,8 nm) com 2 mW de potência, como já citado. A obtenção dos valores de índice de refração é importante, por exemplo, para determinação de parâmetros óticos que caracterizam o material, além da utilização no cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt. Os valores do índice de refração são apresentados na Tabela 3-3.

Além dos valores de índice de refração, a Tabela 3-3 apresenta também outros parâmetros obtidos a partir de n . Estes parâmetros são a perda por reflexão (R), polarizabilidade eletrônica (α_e) e constante dielétrica (ϵ). Eles nos ajudam a entender o que acontece nos vidros do ponto de vista ótico, com a adição de érbio. As expressões matemáticas que os definem são dadas a seguir.

A polarizabilidade eletrônica e a constante dielétrica estão relacionadas com o índice de refração do material. Para entender isso, devemos considerar a luz como um campo elétrico variante. Um campo elétrico estático aplicado a um isolante tende a alinhar as componentes internas do material carregadas eletricamente, resultando na polarização do meio. Isso leva à separação das espécies positivas e negativas do material. A extensão dessa separação é conhecida como polarizabilidade relativa ou constante dielétrica [4]. No caso da luz, com a oscilação do campo elétrico os dipolos,

íons e elétrons irão acompanhar o alinhamento do campo, num movimento de vai e vem. Porém, apenas os elétrons podem seguir variações do campo elétrico com frequências indo do visível ao ultravioleta, o que é importante para a produção das cores. A contribuição dos dipolos é perdida na região de micro-ondas e dos íons na região do infravermelho próximo. Essa resposta dos elétrons a um campo elétrico alternante chama-se polarizabilidade eletrônica [4].

A perda por reflexão (adimensional) possui dependência com o índice de refração, como mostrado abaixo. A polarizabilidade eletrônica (íons/cm³), além de relacionar-se com o índice de refração, varia com a concentração de íons por centímetro cúbico. A constante dielétrica (adimensional), depende apenas de n. Esses parâmetros são dados pelas expressões (3-6), (3-7) e (3-8), respectivamente.

$$R = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \times 100 \quad (3-6)$$

$$\alpha_e = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (3-7)$$

$$\varepsilon = n^2 \quad (3-8)$$

Tabela 3-3: Parâmetros óticos das amostras vítreas estudadas: índice de refração, refratividade molar (cm^{-3}), polarizabilidade molar (10^{-24} cm^{-3}), perda por reflexão (%), polarizabilidade eletrônica (10^{-20} íons/ cm^3) e constante dielétrica.

Amostras	n	$R(\%)$	α_e	ϵ
BBO	1.621 ± 0.002	35.2 ± 0.5	-	2.629 ± 0.006
BBF2.5	1.629 ± 0.005	35.5 ± 1.2	-	2.654 ± 0.016
BBF5.0	1.629 ± 0.001	35.5 ± 0.2	-	2.625 ± 0.003
BBC2.5	1.622 ± 0.004	35.2 ± 0.9	-	2.652 ± 0.013
BBC5.0	1.614 ± 0.009	34.9 ± 2.0	-	2.606 ± 0.029
BBFC	1.619 ± 0.003	35.1 ± 0.7	-	2.621 ± 0.010
BBOEr0.5	1.627 ± 0.013	35.4 ± 3.0	3.97 ± 0.34	2.647 ± 0.042
BBF2.5Er0.5	1.632 ± 0.002	35.7 ± 0.5	3.96 ± 0.05	2.663 ± 0.007
BBF5.0Er0.5	1.629 ± 0.007	35.5 ± 1.6	3.96 ± 0.18	2.653 ± 0.023
BBC2.5Er0.5	1.624 ± 0.002	35.3 ± 0.5	4.02 ± 0.05	2.638 ± 0.006
BBC5.0Er0.5	1.622 ± 0.006	35.2 ± 1.4	3.98 ± 0.16	2.648 ± 0.019
BBFCer0.5	1.625 ± 0.001	35.3 ± 0.2	3.97 ± 0.03	2.639 ± 0.003
BBOEr1.0	1.629 ± 0.006	35.5 ± 1.4	1.97 ± 0.08	2.654 ± 0.020
BBF2.5Er1.0	1.636 ± 0.004	35.9 ± 0.9	1.98 ± 0.05	2.678 ± 0.013
BBF5.0Er1.0	1.635 ± 0.003	35.8 ± 0.7	1.98 ± 0.04	2.672 ± 0.010
BBC2.5Er1.0	1.625 ± 0.022	35.3 ± 1.5	1.98 ± 0.28	2.639 ± 0.072
BBC5.0Er1.0	1.622 ± 0.005	35.2 ± 1.1	1.98 ± 0.06	2.632 ± 0.016
BBFCer1.0	1.629 ± 0.005	35.5 ± 1.2	1.99 ± 0.07	2.652 ± 0.016

O comportamento do índice de refração das amostras é apresentado na Figura 3-3. Como esperado, o perfil dos gráficos é semelhante ao obtido para as medidas de densidade. A substituição de BaO por BaF₂ eleva os valores de n e no caso de BaCl₂ causa diminuição dos mesmos. A inserção de Er₂O₃, que já constatado deixa a estrutura mais densa, provoca aumento nos valores de índice de refração, porém, de forma não significativa.

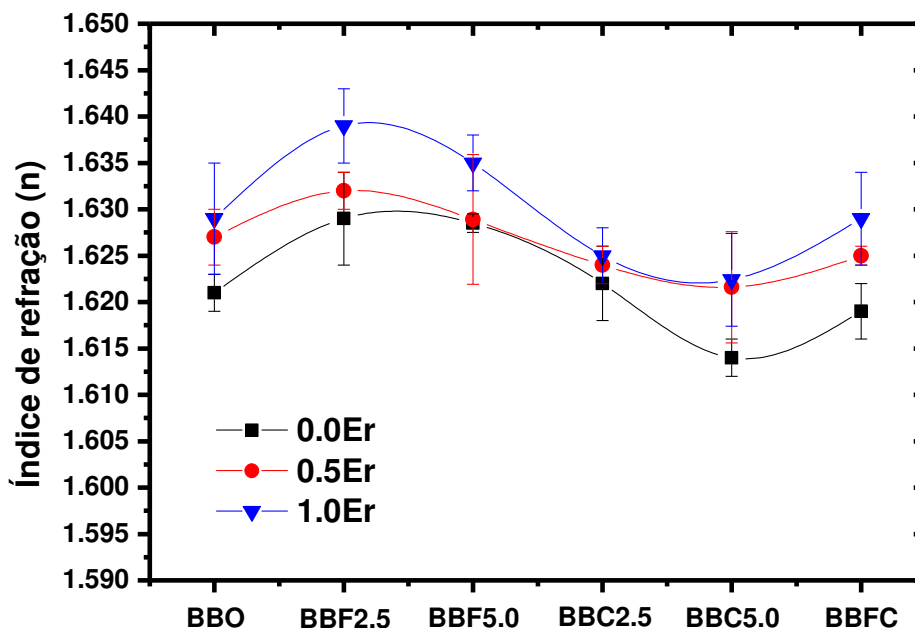


Figura 3-3: Índice de refração das amostras em estudo.

Aumentando a concentração de érbio, a perda por reflexão tem um leve aumento. Efeito similar é observado para a constante dielétrica. Já a polarizabilidade eletrônica reduz com o aumento da concentração de érbio. Esse comportamento faz com que esses materiais possam ser candidatos a dispositivos óticos de estado sólido, que necessitam de alta estabilidade estrutural, baixa polarizabilidade eletrônica e alta concentração de íons terras raras por centímetro cúbico [38].

3.4 Difratometria de Raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas com o objetivo de confirmar a natureza amorfa das amostras. Na Figura 3-4 são mostrados os difratogramas dos obtidos acompanhados de suas respectivas nomenclaturas. Estes vidros possuem padrões difusos, indicando a natureza amorfa dos materiais. Tal comportamento é em virtude da desordem estrutural a médio e longo alcance na estrutura das amostras. Dois picos largos são claramente observados em aproximadamente $2\theta = 28^\circ$ e 43° , o que é característico de vidros boratos contendo alto nível de B_2O_3 e BaO [14], [30], [39]–[41].

É importante salientar que os difratogramas de raios X para os conjuntos de amostras que não contém érbio apresentam na segunda banda um perfil que se assemelha a um pico. Isso poderia nos levar a considerar que há algum processo de cristalização nas amostras. Contudo, verificamos que este sinal surge em função do porta amostras, que foi detectado pelo DRX, alterando o resultado.

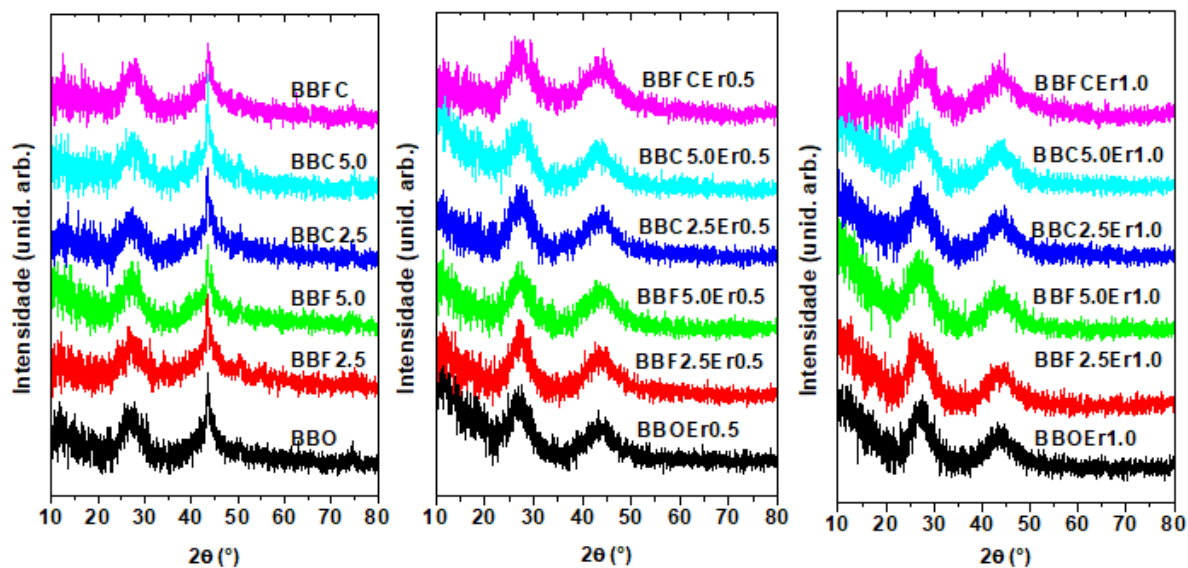


Figura 3-4: Difratogramas dos vidros obtidos com suas respectivas nomenclaturas.

3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para avaliar as temperaturas características das amostras analisadas neste trabalho, utilizamos a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As medidas foram realizadas em amostras na forma de pó. As mesmas foram devidamente maceradas a partir do bulk e logo depois peneiradas, de forma a deixar os grãos mais homogêneos possíveis. Esse procedimento é feito com o objetivo de diminuir a influência da diferença do tamanho dos grãos na formação das fases cristalinas. Partículas maiores exigem mais energia térmica para mobilizar a cadeia molecular que as forma. Já partículas menores, precisam de menos energia térmica, e com isso, cristalizam com maior facilidade. Os termogramas obtidos a partir das medidas de DSC dos vidros em estudo são mostrados logo abaixo. Destaque para a descontinuidade na região entre 550 e 650 °C, que evidencia a região em que ocorre a transição vítrea para esses materiais.

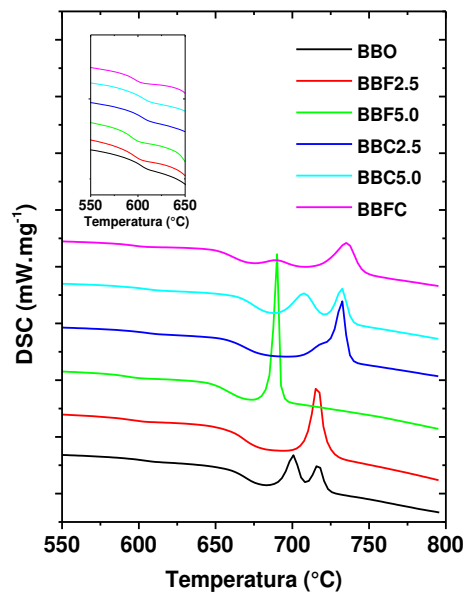


Figura 3-5: Termogramas do conjunto de amostras que não contém érbio.

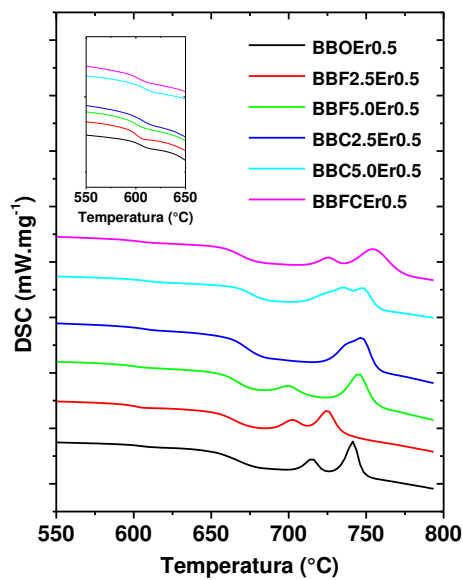


Figura 3-6: Termogramas do conjunto de amostras contendo 0.5 mol% de Er₂O₃.

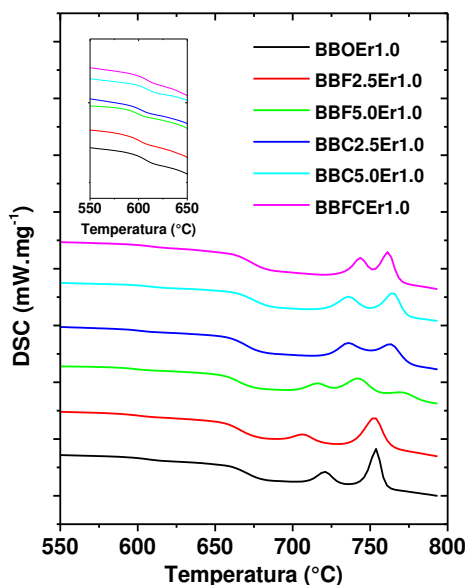


Figura 3-7: Termogramas do conjunto de amostras contendo 1.0 mol% de Er_2O_3 .

A partir das curvas características é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), que é definida como a mudança do estado vítreo para o estado visco-elástico, a temperatura de cristalização (T_c), na qual uma determinada fase cristalina é formada, e, por meio destes resultados, identificar a estabilidade térmica frente à cristalização das amostras. A identificação da T_g é feita pela observação de uma descontinuidade (variação da linha base) na curva obtida. Na técnica de DSC, essa transição é caracterizada por uma variação da capacidade calorífica ΔC . Quando ΔC é pouco intenso, a identificação da ocorrência dessa descontinuidade pode ser auxiliada pela aplicação de uma derivada à curva.

Já a T_c , por sua vez, é caracterizada por um pico exotérmico resultante da liberação de calor durante a cristalização do material. É possível que mais de um pico seja formado, o que implica na formação de fases cristalinas distintas. A identificação da T_c é feita pelo método das tangentes, onde duas retas são traçadas de modo a coincidir com a posição do pico. O ponto de intersecção das duas retas corresponde à temperatura de cristalização. O gráfico da Figura 3-8 traz o comportamento da temperatura de transição vítrea no onset (T_g).

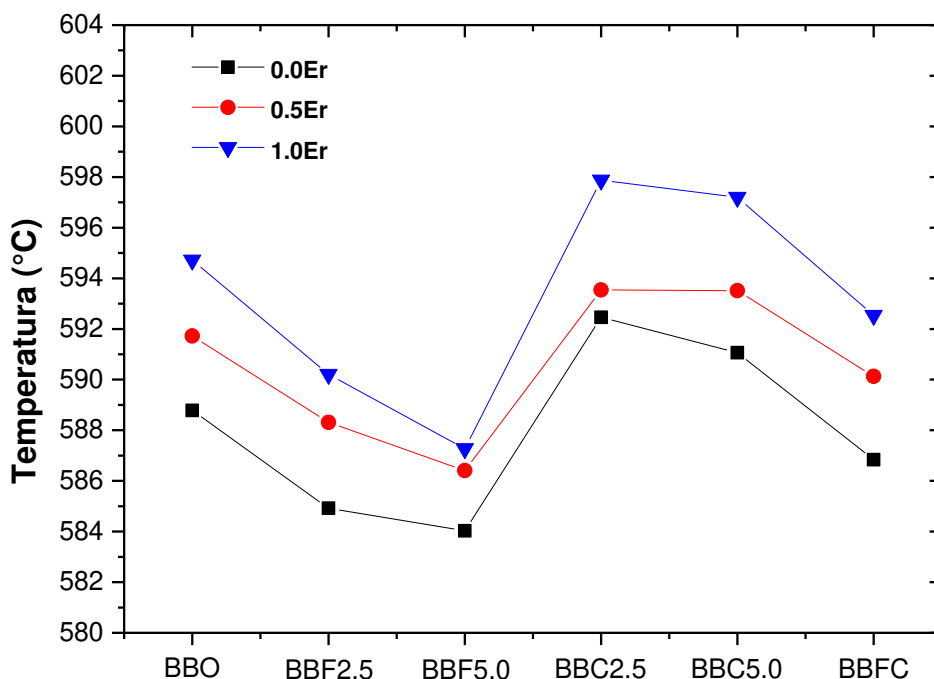


Figura 3-8: Comportamento das temperaturas correspondentes à transição vítrea para as amostras vítreas estudadas.

As primeiras observações possíveis a partir dos dados DSC obtidos é a diminuição da temperatura de transição vítrea com o acréscimo de BaF_2 , conforme representado na Figura 3-8 pelas amostras BBF2.5 e BBF5.0, e aumento da quando acrescentamos BaCl_2 conforme as amostras BBC12.5 e BBC15.0, para um valor um pouco mais alto que o valor de T_g da amostra pura BBO. A T_g da amostra BBFC, que tem em sua composição tanto BaCl_2 quanto BaF_2 em igual concentração, sofre uma variação que tende um valor intermediário entre as amostras que só contém BaF_2 e BaCl_2 .

O valor da T_g depende geralmente da força das ligações químicas entre os átomos e grupos atômicos que constituem a rede vítrea. Desta forma, podemos concluir que a adição de BaF_2 é muito mais prejudicial, do ponto de vista da resistência mecânica e térmica da matriz borato de bário, que a adição de BaCl_2 . Em outras palavras, a adição de BaF_2 enfraquece a estrutura vítrea, enfraquecendo as forças das ligações químicas e/ou reduzindo a interconectividade da rede vítrea. Com a presença do érbio podemos ver que esse comportamento das T_g 's se repete. Além disso, o érbio eleva os valores das T_g 's de todos os conjuntos de amostras, o que nos indica que inserção do érbio

realmente aumenta a rigidez das amostras, como já constatado através da distância interiônica e raio polaron. Uma vez que, o aumento da rigidez exige uma maior energia para o processo térmico.

Um parâmetro importante a se determinar quando se estuda composições vítreas voltadas à produção, por exemplo, de fibras ópticas é a estabilidade térmica frente à devitrificação (ou cristalização). O processo de produção de uma fibra óptica impõe que a pré-forma seja submetida a um gradiente de temperatura, desde próxima a temperatura de transição vítrea até a temperatura ambiente, e nestas condições um vidro instável tem uma alta tendência a se cristalizar. Há vários métodos de se determinar a estabilidade térmica de amostras vítreas frente à devitrificação, um dos mais utilizados consiste em se determinar a diferença entre T_g e T_x das amostras. Poulain et al. [42] estabeleceu um outro parâmetro para avaliar a estabilidade térmica, através da razão entre a diferença a T_x e a T_g e a própria T_g , quanto maior o valor dessa razão maior será a estabilidade térmica do material.

A Tabela 3-4 apresenta os valores dos parâmetros térmicos obtidos para as amostras estudadas. É possível verificar que a adição de haletos de bário afeta fortemente a estabilidade térmica da matriz vítrea, onde a amostra BBF2.5 apresentou o maior parâmetro de estabilidade térmica. Com relação às amostras dopadas, todas tem sua estabilidade térmica melhorada com o acréscimo de érbio. Merecem destaque as amostras que contém cloro, especialmente às amostras que contém 2.5% de $BaCl_2$. De forma geral, todas as amostras estudadas apresentam boa estabilidade térmica.

Tabela 3-4: Temperaturas de onset das transições vítreas e de cristalização das amostras na forma de pó, acompanhadas dos respectivos parâmetros de avaliação da estabilidade térmica ($T_{x1} - T_g$).

Amostras	T _g (°C)	T _{x1} (°C)	$\Delta T = T_{x1} - T_g$ (°C)	$\Delta T/T_g$
BBO	588.78	684.44	95.66	0.162
BBF2.5	584.92	703.56	118.64	0.203
BBF5.0	584.03	679.51	95.48	0.163
BBC2.5	592.46	705.79	113.33	0.191
BBC5.0	591.06	689.22	98.16	0.166
BBFC	586.84	675.79	88.95	0.152
BBOEr0.5	591.72	705.19	113.47	0.192
BBF2.5Er0.5	588.31	689.58	101.27	0.172
BBF5.0Er0.5	586.41	687.59	101.18	0.173
BBC2.5Er0.5	593.54	720.17	126.63	0.213
BBC5.0Er0.5	593.51	708.32	114.81	0.193
BBFCer0.5	590.13	710.16	120.03	0.203
BBOEr1.0	594.72	708.01	113.29	0.190
BBF2.5Er1.0	590.21	694.67	104.46	0.177
BBF5.0Er1.0	587.27	700.78	113.51	0.193
BBC2.5Er1.0	597.88	726.67	128.79	0.215
BBC5.0Er1.0	597.2	717.34	120.14	0.201
BBFCer1.0	592.54	717.46	124.92	0.211

3.6 Espectroscopia Vibracional

3.6.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman (Figura 3-9) fornecem informações sobre os modos vibracionais permitidos para essas estruturas. Nos vidros, os modos vibracionais se apresentam na forma de bandas largas, evidenciando a desordem em torno dos grupos moleculares responsáveis por esses modos. Devido a isso, a classificação dos modos vibracionais é bastante complexa, principalmente para os boratos, que geralmente são formados por unidades estruturais relativamente extensas, tais como grupos boroxol, pentaborato, triborato, diborato e metaborato com oxigênios ligados e não ligados. Para a composição investigada nesse trabalho, no entanto, espera-se predominantemente a presença de modos relativos às unidades trigonais (BO_3) e tetragonais (BO_4), presentes

em alguns dos grupos mencionados. Dessa forma, faremos uma tentativa de classificação dos modos com base em resultados encontrados na literatura.

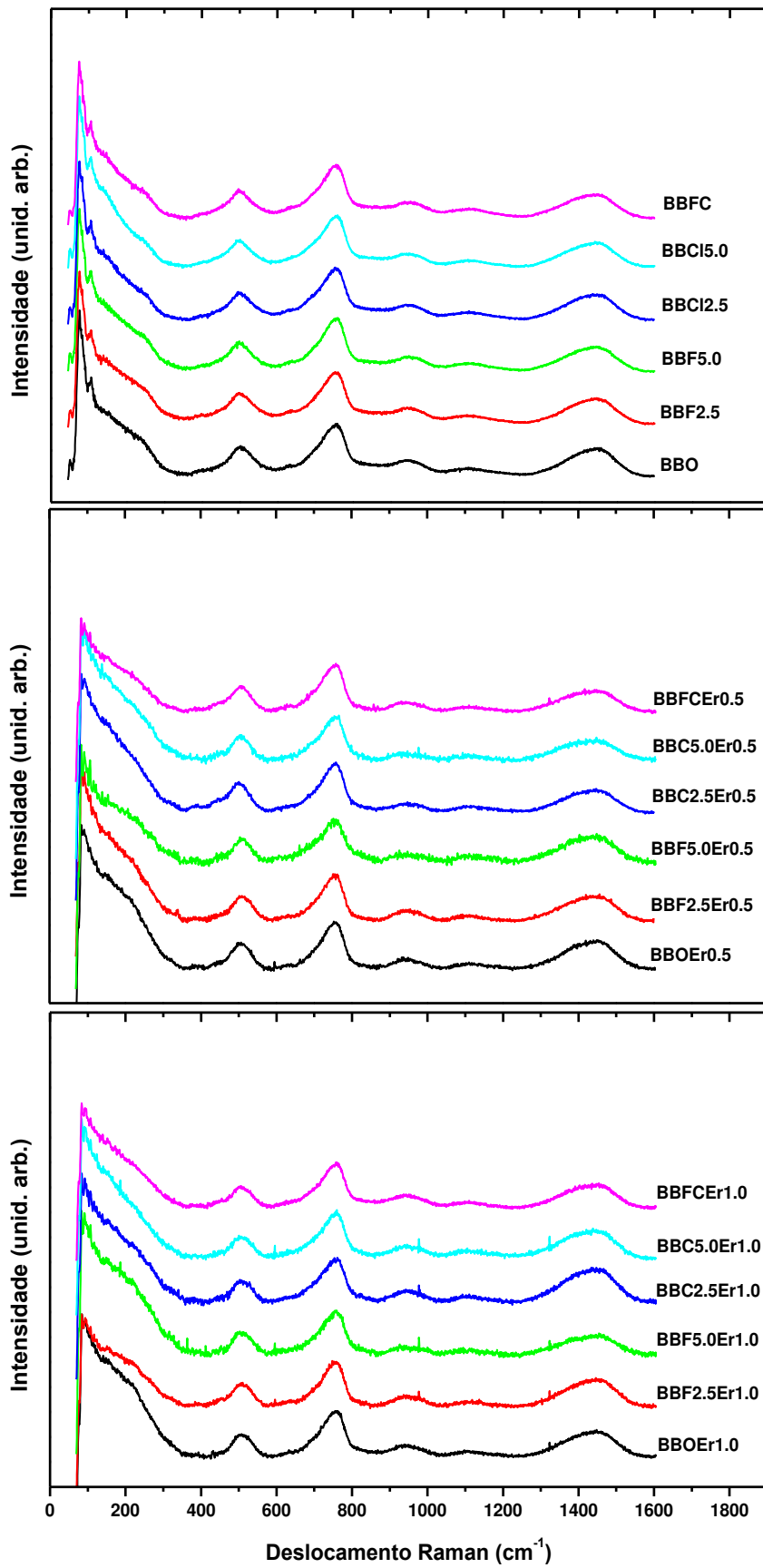


Figura 3-9: Espectros Raman dos vidros obtidos com suas respectivas nomenclaturas.

Podemos verificar que os espectros das amostras analisadas não sofrem alterações perceptíveis de ordem vibracional com a inserção de flúor e/ou cloro, além do érbio, na composição dos vidros. Observa-se que o espectro Raman das amostras é formado por várias bandas largas. Para identificar com maior exatidão as bandas características para esse tipo de estrutura, optamos por usar o processo de deconvolução na região entre 400 a 1600 cm^{-1} , como mostrado na figura.

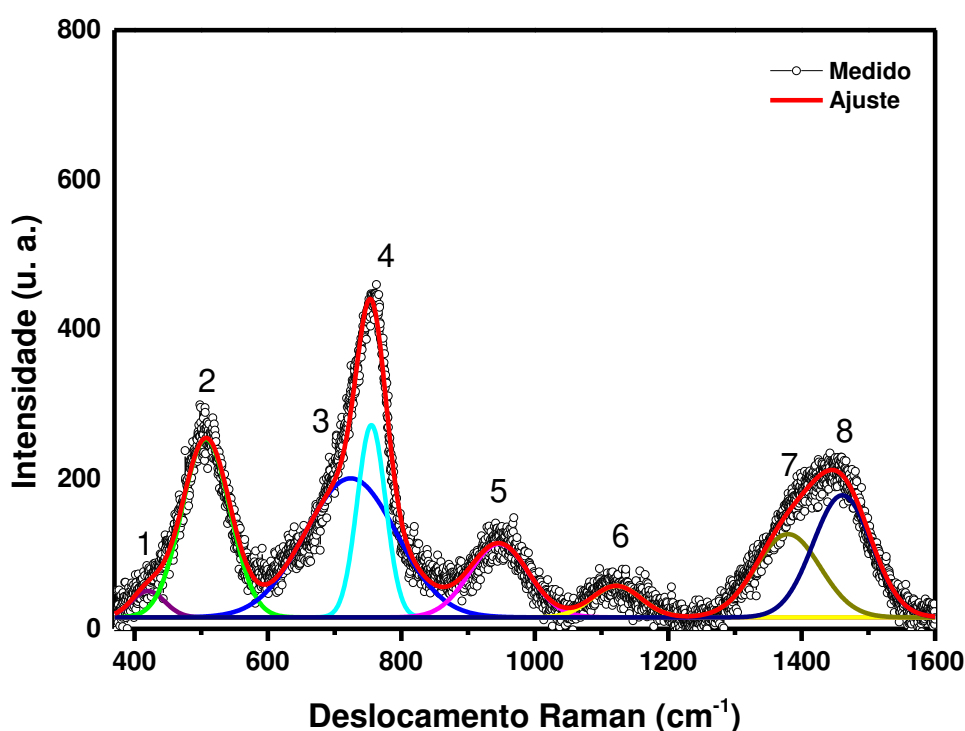


Figura 3-10: Espectro Raman após processo de deconvolução. A linha vermelha representa o ajuste feito em função das várias gaussianas e as esferas conectadas pelos traços o espectro medido.

Um total de oito bandas foram identificadas para todas as amostras em torno das posições 420, 507, 724, 755, 946, 1123, 1379 e 1460 cm^{-1} . Segundo trabalhos reportados na literatura, tais bandas são assinadas pelos seguintes grupos moleculares: a banda centrada em 420 cm^{-1} é associada a grupos diboratos [43]. A banda centrada em 507 cm^{-1} é em função de vibrações do grupo O – B – O nas unidades tetraedrais B_4^- e estão associadas à formação de oxigênios não ligados na rede vítrea [44]. A banda larga em 724 cm^{-1} é resultante de anéis grupos metaboratos contendo oxigênios não

ligados [45]. A banda intensa observada em torno de 755 cm^{-1} é atribuída à respiração simétrica dos anéis constituídos por seis membros com uma ou duas unidades trigonais BO_3 substituídas por unidades BO_4 [43], [44]. As bandas centradas em 946 e 1122 cm^{-1} está associada com grupos diboratos [43], [46], [47]. A banda em 1379 cm^{-1} é atribuída à estiramentos assimétricos de vibrações das unidades trigonais em unidades meta, piro e ortoboratos [32], [48]. Finalmente a banda em 1460 cm^{-1} , que define a máxima energia de fônon, é associada vibrações $\text{B} - \text{O}^-$ conectadas a segmentos da rede borato [32]. Na Tabela 3-5 são mostrados os picos, as respectivas posições no espectro Raman e os grupos responsáveis pelas vibrações. Apesar da acurada análise dos espectros não foram identificadas modificações significativas nos picos devido à dopagem com haletos e/ou inserção de érbio na nas amostras estudadas.

Tabela 3-5: Posição das bandas (cm^{-1}) e correspondentes picos do espectro Raman.

Pico	Num. de onda (cm^{-1})	Assinaturas
1	420	Grupos diboratos
2	507	Presença da formação de tetraedros BO_4^-
3	724	Grupos metaboratos
4	755	Vibrações simétricas de anéis com membros BO_3 e BO_4
5	946	Grupos diboratos
6	1122	Grupos diboratos
7	1379	Estiramentos assimétricos BO_3
8	1460	$\text{B} - \text{O}^-$ vibrações conectadas a segmentos da rede borato

3.6.2 Espectroscopia de Infravermelho

Com relação aos espectros no infravermelho, eles também fornecem informações sobre os modos vibracionais permitidos para a estrutura. Na Figura 3-11 são mostrados os respectivos espectros para as amostras analisadas. Novamente não observamos grandes alterações devido à inserção de flúor e/ou cloro ou érbio. Na região de números de ondas que tivemos acesso, observamos pelo menos três bandas características para esses materiais localizadas em torno de 700 , 950 e 1380 cm^{-1} .

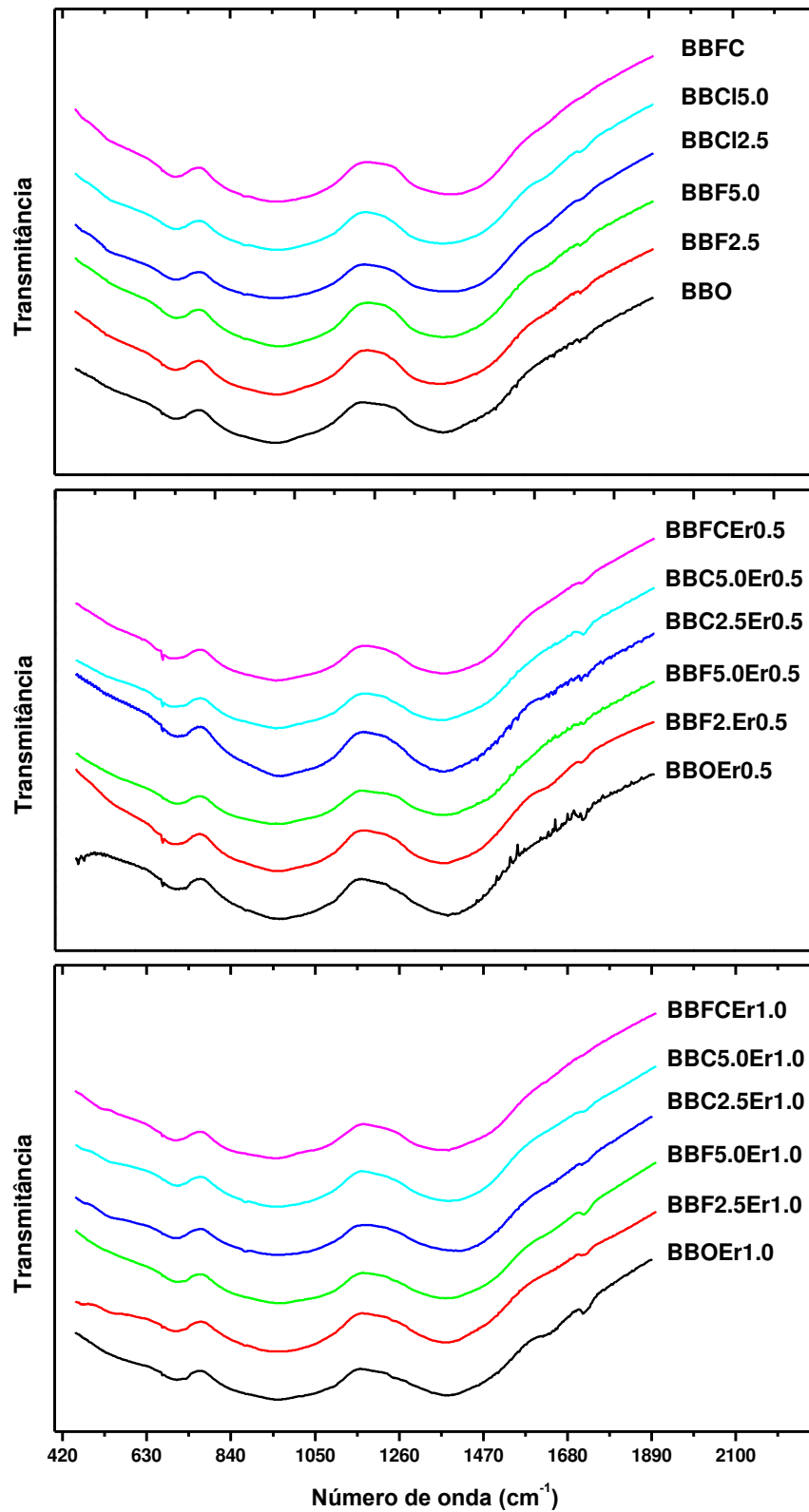


Figura 3-11: Espectros infravermelho dos vidros obtidos com suas respectivas nomenclaturas.

Assim como para as medidas de espectro Raman, foi feita a deconvolução dos modos para aferir com maior precisão a influência dos haletos e do dopante. As bandas em 610 e 700 cm^{-1} são geradas por vibrações do tipo dobramento da rede borato B – O – B [49]. Na posição 806 cm^{-1} a banda é característica de anéis boroxol [49]. Em 950 cm^{-1} temos a vibração do tipo estiramento da ligação B – O associada às unidades BO_4 [49], [50]. A banda em 1190 cm^{-1} é relacionada com alongamento ocasionado por unidades BO_4 dos grupos pentaboratos, tetraboratos e triboratos [51]. A banda na posição 1237 cm^{-1} é originada do alongamento da ligação B – O do trigonal BO_3 [51]. Já a banda em 1380 cm^{-1} é atribuída ao alongamento das ligações B – O e B – O⁻ relacionada ao trigonal BO_3 e unidades BO_2O^- [49], [50]. E por fim, a banda em 1550 cm^{-1} é também associada com o alongamento do trigonal BO_3 [51].

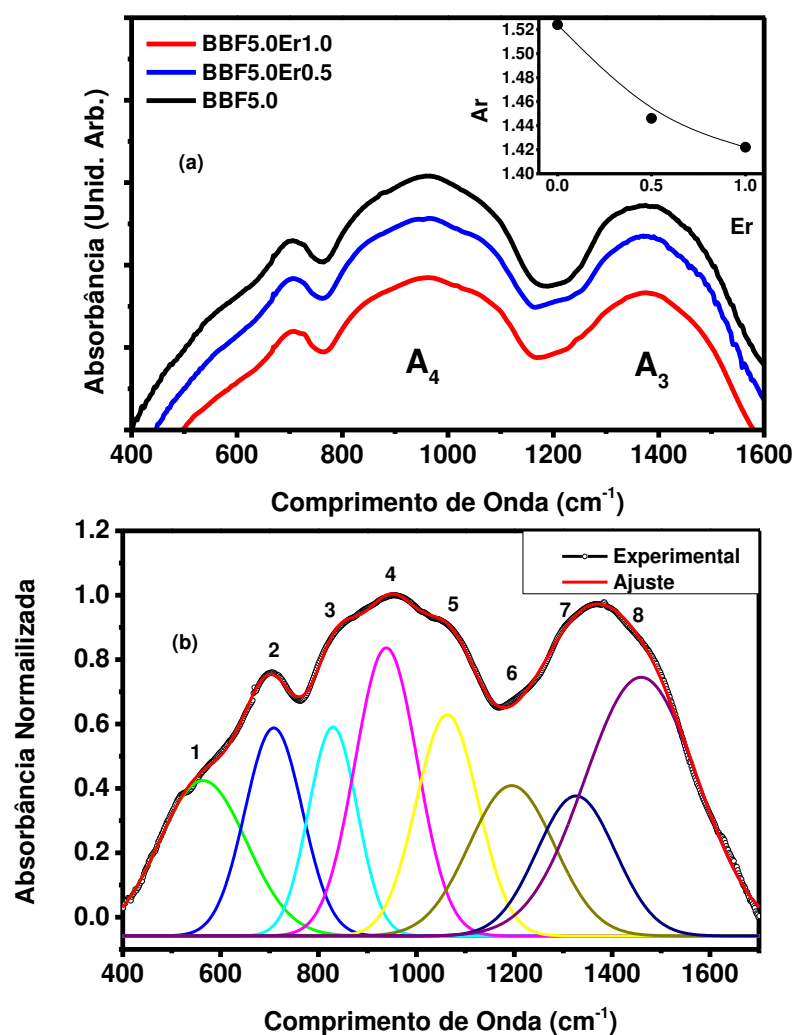


Figura 3-12: (a) Espectro de Infravermelho e respectivas nomenclaturas das amostras e (b) deconvolução do espectro de infravermelho.

Diferentemente dos espectros Raman, nos espectros na região do infravermelho é possível identificar uma redução na razão entre as intensidades integradas das bandas de absorção identificadas como A₄ (~1000 cm⁻¹) e A₃ (~1400 cm⁻¹). Como já mencionado essas bandas são associadas com modos vibracionais das unidades BO₄ e BO₃, respectivamente. Os resultados sugerem que para a maioria das amostras está ocorrendo a conversão de unidades BO₄ em unidades BO₃ com o aumento da quantidade de érbio, uma vez que a razão BO₄/BO₃ aumenta, como mostrado na Tabela 3-6. Comportamento similar é observado para outras composições, tal processo

de conversão é associada na formação de NBOs [44], [52]. Vemos também que a adição de halletos causa alterações nas unidades estruturais BO_4 e BO_3 porém, de forma aleatória.

Tabela 3-6: Intensidade das bandas A_4 (unidades BO_4) e A_3 (unidades BO_3) e a razão entre tais bandas.

Amostras	BO_4	BO_3	BO_4/BO_3
BBO	321.820	221.543	1.453
BBF2.5	323.759	213.472	1.517
BBF5.0	323.467	212.284	1.524
BBC2.5	326.151	225.951	1.443
BBC5.0	319.033	228.397	1.397
BBFC	331.192	217.962	1.519
BBOEr0.5	243.166	200.985	1.210
BBF2.5Er0.5	324.112	216.383	1.498
BBF5.0Er0.5	326.254	225.694	1.446
BBC2.5Er0.5	318.945	227.207	1.404
BBC5.0Er0.5	319.304	224.754	1.421
BBFCEr0.5	319.907	222.412	1.438
BBOEr1.0	326.084	235.534	1.384
BBF2.5Er1.0	314.465	239.736	1.312
BBF5.0Er1.0	326.019	229.329	1.422
BBC2.5Er1.0	329.707	246.281	1.339
BBC5.0Er1.0	316.614	248.640	1.273
BBFCEr1.0	322.006	224.979	1.431

3.7 Espectro de Absorção

Os espectros de absorção ótica, à temperatura ambiente, dos vidros $(100 - z)[60B_2O_3 + (40 - x - y)BaO + xBaF_2 + yBaCl_2] + zEr_2O_3$, onde x e $y = 0, 2.5$ e 5.0 mol%, além de $z = 0, 0.5$ e 1.0 mol% de Er_2O_3 foram obtidos. Com o auxílio da lei de Lambert-Beer, obtivemos os espectros do coeficiente de absorção para todas as amostras analisadas. Os resultados para o coeficiente de absorção são mostrados nas abaixo. A lei de Lambert-Beer baseia-se na seguinte expressão:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3-9)$$

na qual α é o coeficiente de absorção, I é a intensidade da luz transmitida, I_0 é a intensidade da luz incidente e d é a espessura da amostra.

Resolvendo para o coeficiente de absorção (para mais detalhes, ver Apêndice A), temos:

$$\alpha = (2,303) \frac{A}{d} = \frac{1}{d} \ln (I_0/I) \quad (3-10)$$

Na Figura 3-13 podemos constatar a ótima janela de transmissão apresentada pelas amostras que não contém érbio, partindo do ultravioleta, passando pelo visível e infravermelho. Para as amostras dopadas, as bandas de absorção obtidas através das medidas são todas atribuídas ao íon de Er^{3+} , com transições correspondentes do estado fundamental ($^4I_{15/2}$) para os outros estados excitados da camada $4f$. No total são observadas onze bandas.

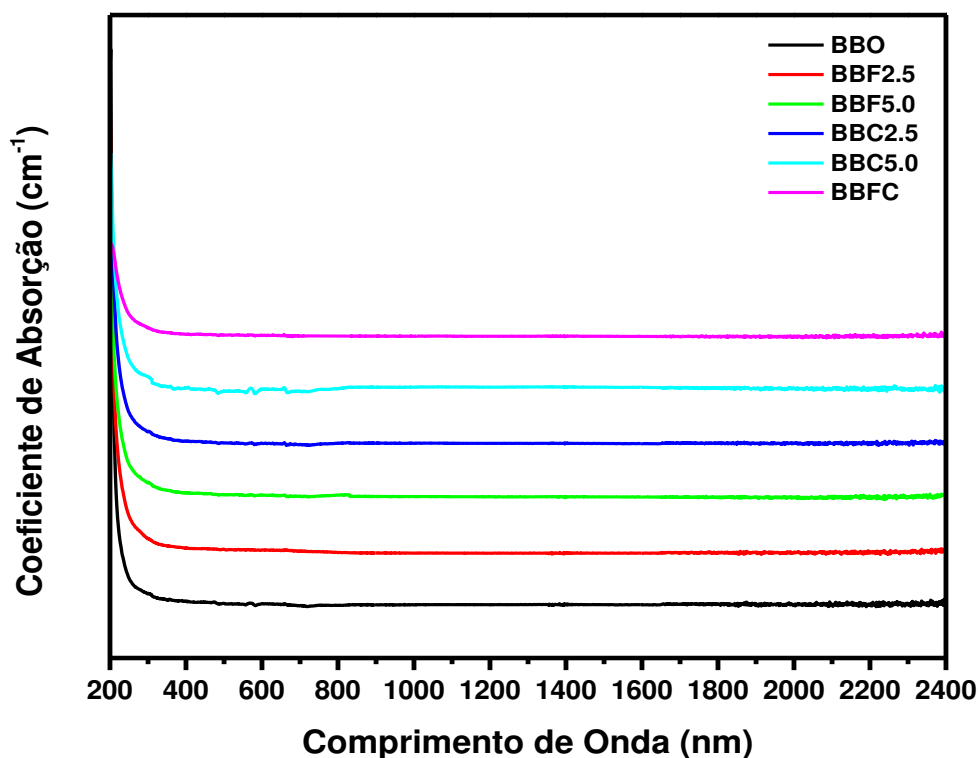


Figura 3-13: Espectro do coeficiente de absorção para amostras que não contém érbio.

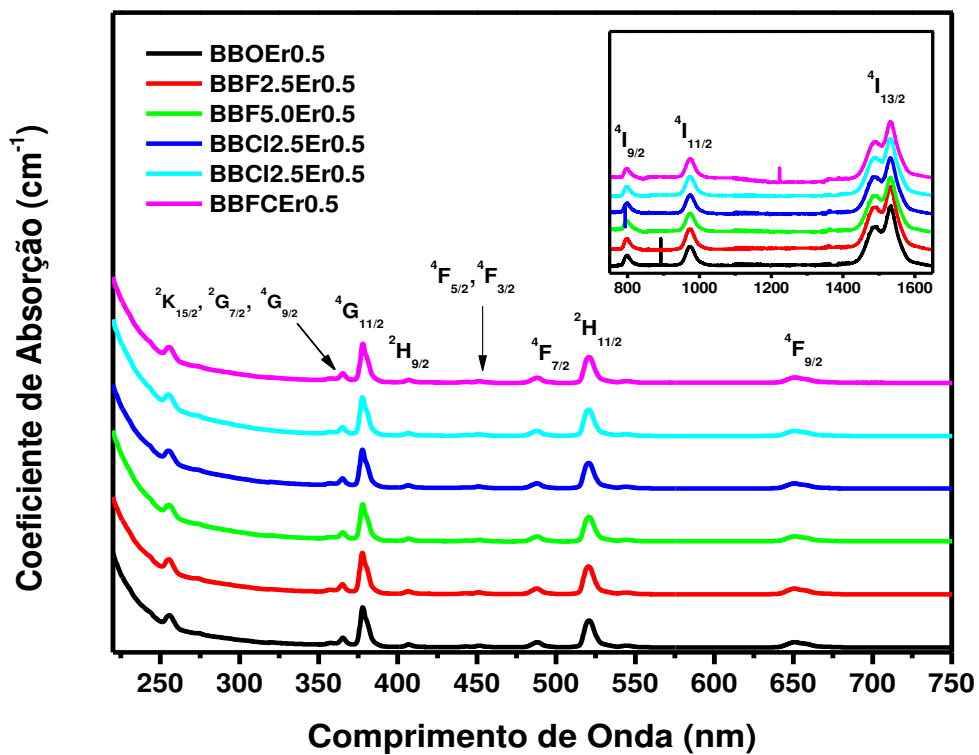


Figura 3-14: Espectro de absorção na região UV-VIS-IV $60\text{B}_2\text{O}_3-(40-x,y)\text{BaO}-x\text{BaF}_2-y\text{BaCl}_2$ dopados com 0.5 mol% de Er_2O_3 . As transições ocorrem do nível $4\text{I}_{13/2}$ para os outros níveis identificados na figura.

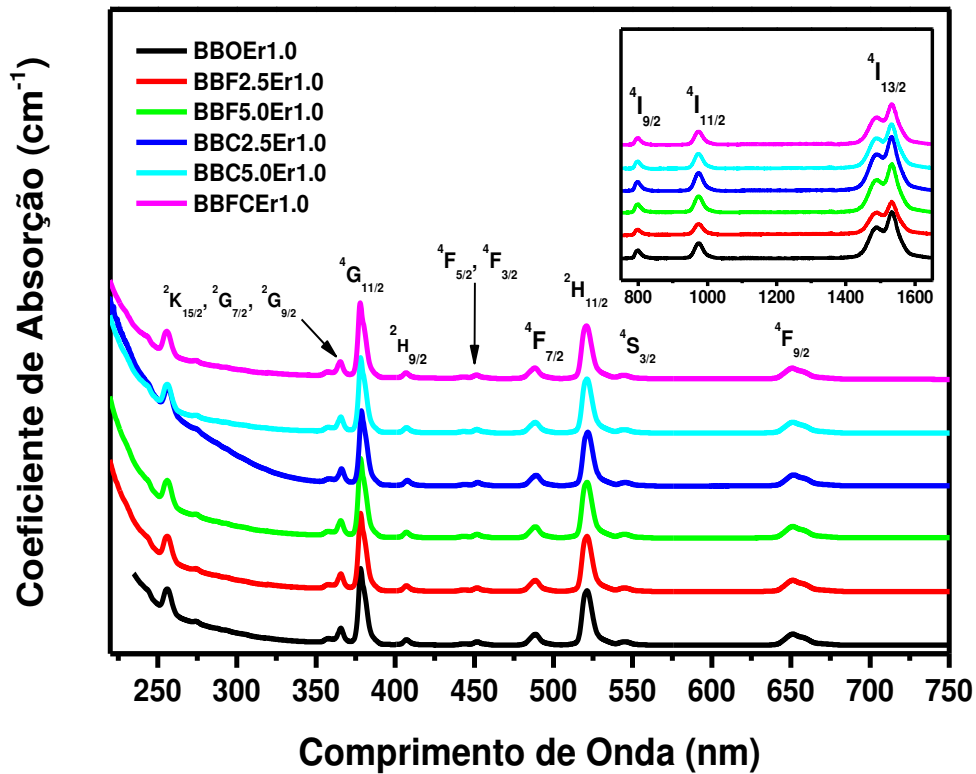


Figura 3-15: Espectro de absorção na região UV-VIS-IV $60\text{B}_2\text{O}_3-(40-x,y)\text{BaO}-x\text{BaF}_2-y\text{BaCl}_2$ dopados com 1.0 mol% de Er_2O_3 . As transições ocorrem do nível $4I_{13/2}$ para os outros níveis identificados na figura.

3.7.1 Energia de Banda de Gap Ótico e Energia de Urbach

A banda de gap ótico dos vidros boratos dopados com érbio foi calculada a partir da borda da calda de Urbach usando a relação de Davis e Mott [53]:

$$\alpha(\nu) = \frac{B(h\nu - E_{opt})^r}{h\nu} \quad (3-11)$$

$\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção ótica, o mesmo aparece em função da energia do fóton ($h\nu$). A constante de Planck e frequência de radiação incidente são dados por h e ν , respectivamente. O parâmetro B está relacionado à calda de banda de absorção, E_{opt} é a energia de banda de gap ótico e r determina o tipo de transição ótica. Quando $r = 2$ temos uma transição indireta permitida, para $r = 1/2$ direta permitida, $r = 3$ indireta

proibida e $r = 1/3$ direta proibida. Para sólidos não-cristalinos apenas as transições indireta e direta permitidas podem ocorrer.

As energias de banda de gap ótico para transições permitidas diretas e indiretas foram obtidas através da extrapolação da região linear das curvas para $(\alpha h\nu)^2 = 0$ e $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$. Os valores encontrados são mostrados na Tabela 3-7.

O coeficiente de absorção varia de forma exponencial com a energia de fóton, isso indica a presença da chamada calda de Urbach. Franz Urbach estabeleceu uma relação empírica [54], dada pela equação (C-14), para descrever tal observação:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right) \quad (3-12)$$

onde α_0 é uma constante e ΔE é a largura da calda da banda dos estados localizados associada a materiais amorfos, esse parâmetro também é chamado de energia de Urbach. Os valores obtidos para a energia de Urbach dos vidros estudados estão listados na Tabela 3-7.

Pode-se observar uma variação não linear tanto nos valores de E_{opt} quanto nos de ΔE . Ambos os parâmetros estão associados a mudanças na composição das amostras. Variação na energia de gap ótico são associadas a mudanças na quantidade de BO_4 comparadas às BO_3 , que levam à formação de oxigênios não-ligados [47]. Os valores encontrados para energia de gap ótico em transições direta permitida variam de 3.716 a 5.635 eV, de forma não linear. Estes valores são mais elevados do que os encontrados para vidros estrôncio teluroboratos que variam de 3.05 a 3.10 eV [44], oxifluoretos cujas energias para transições diretas permitidas variando de 3.45 a 3.62 eV [55], , vidros boratos com gadolínio sílica cálcio inclusos na estrutura, cujas as energias variam de 3.14 a 3.34 eV [56]. Todos os exemplos citados são de amostras dopadas com íons de Er^{3+} em pequenas concentrações. Para transições indiretas permitidas os valores da energia de gap ótico variaram de 4.885 a 5.991 eV, enquanto, temos variações de 2.89 a 3.03 eV para vidros boratos contendo lítio e zinco [47] e 2.66 a 2.79 eV para vidros estrôncio teluroboratos [44] também para amostras com pequenas concentrações de Er^{3+} . Os valores encontrados para energia de Urbach (0.241 a 0.969 eV) também são mais elevados que para estes exemplos citados. A energia de Urbach está associada a desordem na estrutura e tendência de transformar ligações fracas em defeitos. O

aumento de tal parâmetro indica surgimento de defeitos na estrutura. A variação da energia de Urbach também se dá de forma não linear o que pode estar associado a possíveis diferenças nas composições obtidas devido à volatilidade dos haletos.

Tabela 3-7: Energias de Banda de gap óptico e energia de Urbach para as amostras estudadas.

Amostras	Direta permitida	Indireta permitida	ΔE (eV)
	E_{opt} (eV); n = 2	E_{opt} (eV); n = 1/2	
BBO	5.635	5.991	0.241
BBF2.5	5.579	5.985	0.276
BBF5.0	5.158	5.796	0.466
BBC2.5	5.030	5.755	0.503
BBC5.0	4.993	5.783	0.592
BBFC	4.132	5.400	0.969
BBOEr0.5	5.198	5.726	0.302
BBF2.5Er0.5	5.182	5.506	0.571
BBF5.0Er0.5	5.215	5.364	0.541
BBC2.5Er0.5	4.961	5.511	0.605
BBC5.0Er0.5	4.756	5.257	0.627
BBFCer0.5	4.860	5.366	0.570
BBOEr1.0	4.873	4.885	0.625
BBF2.5Er1.0	4.774	5.362	0.473
BBF5.0Er1.0	4.955	5.679	0.604
BBC2.5Er1.0	3.716	5.166	0.351
BBC5.0Er1.0	4.304	5.320	0.582
BBFCer1.0	4.906	5.483	0.512

3.7.2 Parâmetros de Judd Ofelt

A partir dos espectros de coeficiente de absorção, foram calculados os parâmetros de Judd-Ofelt [57], [58], conforme procedimento descrito no Apêndice B. Todas as onze bandas foram consideradas nos cálculos. As bandas devido às absorções dos níveis ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{7/2}$, foi considerada como uma única banda, devido à sobreposição de suas áreas. Para os níveis ${}^4G_{7/2}$, ${}^2K_{15/2}$ e ${}^4G_{11/2}$ foi feito o mesmo procedimento. Para o cálculo da área de cada banda do espectro do coeficiente de absorção, isolamos a região desejada e subtraímos a linha de base. Os resultados para as forças de oscilador e desvio

quadrático médio para os vidros $(100 - z)[60\text{B}_2\text{O}_3 + (40 - x - y)\text{BaO} + x\text{BaF}_2 + y\text{BaCl}_2] + z\text{Er}_2\text{O}_3$ com $x, y = 0.0, 2.5, 5.0$ e $z = 0.0, 0.5, 1.0$ são mostrados abaixo, na Tabela 3-8 e Tabela 3-9.

Tabela 3-8: Linha de força de oscilador experimental (S_{exp}) e calculada (S_{calc}) (10^{-20}) e o respectivo desvio quadrático médio (10^{-20}) pela teoria de JO para amostras contendo 0.5 mol% de Er_2O_3 .

Nível $^4I_{15/2} \rightarrow$	BBOEr.0.5		BBF2.5Er0.5		BBF5.0Er0.5		BBC2.5Er0.5		BBC5.0Er0.5		BBFCer0.5	
	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}
$^4I_{13/2}$	1.96	1.97	2.18	2.18	1.79	1.84	1.92	1.94	2.06	2.05	1.97	2.01
$^4I_{11/2}$	0.65	0.61	0.71	0.63	0.62	0.57	0.65	0.60	0.67	0.64	0.63	0.62
$^4I_{9/2}$	0.26	0.34	0.26	0.37	0.25	0.32	0.24	0.34	0.25	0.34	0.24	0.34
$^4F_{9/2}$	1.50	1.55	1.61	1.65	1.41	1.45	1.50	1.53	1.53	1.57	1.51	1.56
$^4S_{3/2}$	0.16	0.25	0.18	0.28	0.15	0.24	0.16	0.25	0.16	0.27	0.16	0.26
$^2H_{11/2}$	4.78	4.93	4.97	5.13	4.36	4.52	4.69	4.84	4.82	5.00	4.62	4.77
$^4F_{7/2}$	0.98	0.99	1.08	1.09	1.0	0.93	1.00	0.98	1.01	1.03	1.12	1.02
$^4F_{3/2}+^4F_{5/2}$	0.34	0.40	0.38	0.45	0.35	0.37	0.35	0.39	0.36	0.42	0.39	0.41
$^2H_{9/2}$	0.34	0.29	0.36	0.33	0.32	0.27	0.34	0.29	0.35	0.31	0.34	0.30
$^4G_{11/2}$	6.46	6.35	6.73	6.61	6.94	5.82	6.34	6.23	6.55	6.42	6.25	6.13
$^4G_{9/2}+^2K_{15/2}+^4G_{7/2}$	1.17	0.99	1.22	1.05	1.05	0.92	1.13	0.97	1.15	1.00	1.11	0.99
δ_{rms}	0.10733		0.11209		0.10164		0.10446		0.10939		0.10504	

Tabela 3-9: Linha de força de oscilador experimental (S_{exp}) e calculada (S_{calc}) (10^{-20}) e o respectivo desvio quadrático médio (10^{-20}) pela teoria de JO para amostras contendo 1.0 mol% de Er_2O_3 .

Nível $^4I_{15/2} \rightarrow$	BBOEr.1.0		BBF2.5Er1.0		BBF5.0Er1.0		BBC2.5Er1.0		BBC5.0Er1.0		BBFCer1.0	
	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}
$^4I_{13/2}$	2.08	2.07	2.07	2.06	2.00	2.00	2.07	2.06	2.02	2.02	1.96	1.97
$^4I_{11/2}$	0.66	0.63	0.66	0.63	0.65	0.62	0.66	0.63	0.65	0.62	0.63	0.60
$^4I_{9/2}$	0.26	0.34	0.26	0.34	0.25	0.33	0.26	0.34	0.26	0.34	0.24	0.34
$^4F_{9/2}$	1.55	1.58	1.53	1.57	1.50	1.54	1.55	1.57	1.52	1.58	1.45	1.53
$^4S_{3/2}$	0.17	0.27	0.17	0.27	0.16	0.26	0.16	0.27	0.16	0.26	0.16	0.26
$^2H_{11/2}$	4.74	4.71	4.70	4.75	4.67	4.77	4.74	4.75	4.64	4.64	4.55	4.58
$^4F_{7/2}$	1.02	1.04	1.03	1.03	0.98	1.01	1.01	1.04	1.02	1.02	1.02	1.00
$^4F_{3/2}+^4F_{5/2}$	0.37	0.43	0.37	0.42	0.35	0.41	0.37	0.42	0.37	0.42	0.37	0.41
$^2H_{9/2}$	0.35	3.10	0.35	0.31	0.35	0.30	0.35	0.31	0.35	0.30	0.35	0.30
$^4G_{11/2}$	6.04	6.06	6.14	6.11	6.20	6.13	6.11	6.11	5.96	5.97	5.91	5.89
$^4G_{9/2}+^2K_{15/2}+^4G_{7/2}$	1.15	1.00	1.13	1.00	1.17	0.98	1.10	1.00	1.12	0.99	1.10	0.97
δ_{rms}	0.07629		0.07629		0.08731		0.06662		0.07307		0.07328	

Podemos observar a partir dos valores da linha de força de oscilador (calculado e experimental) para os vidros estudados, que em sua maioria, apresentam boa concordância. Vemos também que o desvio quadrático médio (δ_{rms}) se mantém relativamente baixo. Esse parâmetro garante a qualidade do ajuste, seus baixos valores mostram que os resultados obtidos exibem uma boa aproximação, validando o uso do método. Uma correção foi feita na linha de força de dipolo elétrico para as transições $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Tais transições apresentam contribuições de dipolo elétrico e magnético, mas para o cálculo dos parâmetros de JO somente a

contribuição de dipolo elétrico deve ser considerada. Com isso, tais transições tiveram a contribuição de dipolo magnético subtraída da linha de força experimental de dipolo elétrico. Para as outras transições não foi necessária tal correção, visto que a contribuição de dipolo magnético é desprezível. Procedimento semelhante foi também adotado por Florez et al. [59] e Feng et al. [60].

Sabe-se que algumas poucas das transições do íon Er^{3+} são muito sensíveis ao ambiente ao redor do íon RE, essas transições são chamadas de transições hipersensíveis [61]. De forma acurada, a hipersensibilidade é definida como uma maior sensibilidade de transições eletrônicas específicas para mudanças no ambiente químico, apesar da blindagem das camadas mais externas [36]. As transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$ e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ do érbio são hipersensíveis e obedecem às regras de seleção $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$. As bandas de absorção devido às essas transições surgem de forma mais intensa devido justamente à natureza hipersensível. Nas já citadas, Tabela 3-8 e Tabela 3-9, podemos observar que os valores da força de oscilador dessas transições são mais intensos, indicando um menor sítio de simetria ao redor dos íons de Er^{3+} [61].

A natureza da ligação Er – O dos vidros estudados foi determinada através razão “nefelauxética” (β) e o parâmetro de ligação (δ). O parâmetro β é definido pela relação [62]:

$$\beta = \frac{\nu_c}{\nu_a} \quad (3-13)$$

onde ν_c é o número de onda em cm^{-1} de uma transição em particular para um íon RE sob investigação (no nosso caso, da matriz vítrea em estudo) e ν_a é o número de onda (também em cm^{-1}) para a correspondente transição do íon RE numa solução aquosa. Os valores utilizados foram reportados por Carnall et al. [63], ele utilizou uma solução aquosa íon para vários lantanídeos trivalentes (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+}). Após diluir em solução ácida a 25 °C ele obteve o espectro de absorção correspondente a cada íon.

O parâmetro de ligação é obtido através da relação:

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \quad (3-14)$$

onde $\bar{\beta}$ é a média dos valores de β .

A natureza da ligação será covalente ou iônica dependendo do sinal positivo ou negativo de δ . Caso o sinal seja positivo a ligação será covalente, caso negativo teremos ligação iônica [40, 67]. A inserção de BaF_2 e BaCl_2 não causou variações significativas nos valores do número de onda dos espectros de absorção, o que se reflete nos valores de $\bar{\beta}$. Analisando pela concentração de Er_2O_3 , obtivemos os seguintes valores para β e δ , respectivamente: 0.5 mol% de érbio $\bar{\beta} = 0.9979$; $\delta = 0.2090$ e 1.0 mol% de érbio $\bar{\beta} = 0.9977$ e $\delta = 0.2322$. Isso indica que a natureza covalente é realçada pela inserção de íons de Er^{3+} . Consequentemente o número de oxigênios ligados estão sendo reduzidos, levando ao aumento de NBOs [64]. Devido à alta estabilidade dos $4f$ níveis dos íons de Er^{3+} , o efeito dos haletos nas bandas de absorção e consequentemente nos parâmetros relacionados não é claro.

Os parâmetros de JO (Ω_t com $t = 2, 4$ e 6), obtidos a partir das linhas de força de oscilador usando o método de mínimos quadrados, e o fator de qualidade espectroscópica (Ω_4/Ω_6) das amostras vítreas são apresentados na Tabela 3-10. Esses parâmetros usualmente dependem da covalência, mudanças estruturais e assimetria ao redor do sítio do íon RE. Com base em trabalhos reportados na literatura temos que Ω_2 está relacionado à mudanças estruturais nos sítios dos íons REs e seu aumento indica uma redução no grau de simetria ao redor do íon e alta polarização [65]. Portanto o aumento da natureza covalente dos vidros tem efeito direto em Ω_2 , levando a uma tendência crescente deste parâmetro [66]. Transições hipersensitivas também tem impacto sobre Ω_2 , tal parâmetro diminui quando a intensidade das transições hipersensitivas diminuem e vice-versa [61].

Por outro lado, Ω_4 , valores elevados de Ω_4 denotam uma alta rigidez na matriz vítrea ao redor do íon RE [67]. Em relação à covalência, Ω_4 tem comportamento inverso ao aumento da natureza covalente entre os íons RE e os vizinhos ao redor. Já o parâmetro Ω_6 é grandemente afetado por mudanças na densidade eletrônica dos orbitais $4f$ e $5d$ [68], apresentando dependência com a rigidez e viscosidade [66].

Tabela 3-10: Parâmetros de JO (10^{-20} cm^2) e fator de qualidade espectroscópica para os vidros estudados e outras amostras dopadas com encontradas na literatura.

Amostras	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4 / Ω_6	Tendência	Referências
BBOEr0.5	5.68	1.91	1.14	1.67	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBF2.5Er0.5	5.90	1.98	1.28	1.54	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBF5.0Er0.5	5.17	1.80	1.06	1.69	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBC2.5Er0.5	5.55	1.90	1.12	1.67	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBC5.0Er0.5	5.76	1.89	1.20	1.58	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBFCer0.5	5.44	1.90	1.18	1.61	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBOEr1.0	5.35	1.91	1.22	1.57	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBF2.5Er1.0	5.42	1.89	1.21	1.56	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBF5.0Er1.0	5.46	1.86	1.17	1.59	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBC2.5Er1.0	5.42	1.88	1.21	1.55	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBC5.0Er1.0	5.27	1.89	1.18	1.60	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BBFCer1.0	5.20	1.87	1.17	1.62	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Presente trabalho
BSGdCaEr0.5	3.16	1.32	0.99	1.33	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	[56]
NBNfEr	2.74	0.45	0.37	1.21	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	[61]
BMNEr	3.83	1.11	0.78	1.40	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	[69]
Er:CaBTe22	3.69	1.17	0.75	1.56	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	[70]
GEr	4.21	1.44	1.13	1.27	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	[71]
Borosilicate	5.20	1.80	1.41	1.28	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	[72]
PBEr0.5	5.64	2.38	1.55	1.53	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	[73]
40Bi-20Ge	3.72	1.21	1.00	1.21	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	[74]

É possível observar o comportamento dos valores de Ω_t através da Figura 3-16. Os valores de Ω_t seguem a tendência $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ para todos os vidros analisados. Os valores encontrados estão em concordância outros resultados encontrados na literatura (Tabela 3-10), tais como: gadolínio cálcio sílica boratos ($54.5\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{SiO}_2 - 25\text{Gd}_2\text{O}_3 - 10\text{CaO} - 0.5\text{Er}_2\text{O}_3$) [56], álcali fluoroboratos ($24.75\text{Na}_2\text{O}_3 - 49.5\text{B}_2\text{O}_3 - 24.75\text{NaF} - 1\text{Er}_2\text{O}_3$), ($49\text{B}_2\text{O}_3 - 25\text{Li}_2\text{O} - 25\text{NaF} - 1\text{Er}_2\text{O}_3$) [61], [69], cálcio boroteluretos ($10\text{CaF}_2 - 21.1\text{CaO} - 46.8\text{B}_2\text{O}_3 - 22\text{TeO}_2 - 0.1\text{Er}_2\text{O}_3$) [70], oxifluoretos ($50\text{SiO}_2 - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{SrF}_2 - 0.5\text{ErF}_3$) [71], borosilicatos ($5\text{Na}_2\text{O} - 35\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 39\text{SiO}_2 - 1.0\text{Er}_2\text{O}_3$) [72], fosfatos ($45.75\text{P}_2\text{O}_5 - 45.75\text{Na}_2\text{O} - 8\text{B}_2\text{O}_3 - 0.5\text{Er}_2\text{O}_3$) [73], e germanatos ($65\text{GeO}_2 - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 12\text{BaF}_2 - 5\text{Nb}_2\text{O}_5 - 8\text{LiF} - 1.0\text{Er}_2\text{O}_3$) [74].

Podemos ver que entre os parâmetros de JO, Ω_2 é o mais afetado pela inserção de Er_2O_3 como mostrado na Figura 3-16 e constatado na diferença entre o mais

alto e o menor valor: $\Delta\Omega_2$ ($0.78 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), $\Delta\Omega_4$ ($0.15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) e $\Delta\Omega_6$ ($0.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). A variação de Ω_2 está relacionada às transições hipersensitivas (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$ e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$) que, como já citado, exercem muito mais influência neste parâmetro. Um maior grau de covalência entre os íons de érbio e os oxigênios é constatada através da variação de Ω_2 .

Os parâmetros de JO também são afetados pela quantidade de haletos [75]–[77]. A inserção de cloro e flúor costumam diminuir os valores de Ω_2 , uma leve diminuição em Ω_4 e aumento em Ω_6 [75], [77]. Quando comparamos as amostras com 0.5 mol% de Er_2O_3 , podemos observar (Figura 3-16) para as amostras com flúor um aumento seguido de uma redução em Ω_2 e Ω_6 com o aumento do flúor em relação às amostras sem que não contém haletos. Um comportamento inverso, porém, menos acentuado é observado para amostras com cloro, quando a quantidade de cloro aumenta. Nós podemos entender esses comportamentos como resultado da competição entre os efeitos causados pelos íons de Er^{3+} e haletos na assimetria do íon terra rara, que muda a coordenação entre os aníons haletos e os cátions érbio e as ligações covalentes $\text{Er} - \text{O}$ [75], [77]. Nas amostras com 1.0 mol% de Er_2O_3 os parâmetros de JO sofrem menos alteração, isso é devido a maior interação entre os íons de Er^{3+} .

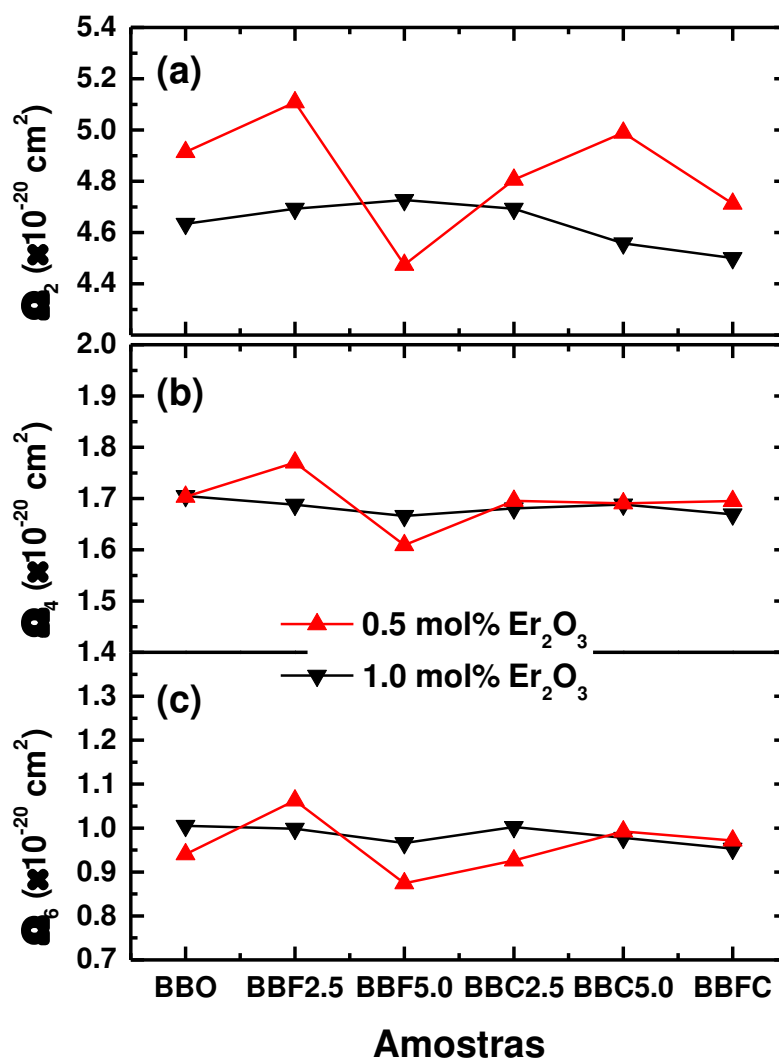


Figura 3-16: Parâmetros fenomenológicos de JO (a) Ω_2 , (b) Ω_4 e (c) Ω_6 .

O fator de qualidade espectroscópica, segundo Jacobs e Weber [78], é usado para atestar sobre o potencial do material para aplicação em lasers, além de caracterizá-los opticamente. Vemos que o conjunto de amostras com menor quantidade de Er_2O_3 apresenta os valores mais elevados para este parâmetro. O valor mínimo encontrado para nossas amostras foi de 1.54 (amostra BBF2.5Er0.5) e o máximo 1.69 (amostra BBF5.0Er0.5). De forma geral, todas as amostras apresentaram valores razoavelmente bons comparados com outros encontrados na literatura. Os valores encontrados para as amostras em estudo são maiores do que para outras amostras

vítreas dopadas com Er^{3+} como álcali boratos [61], boro-fluoro-fosfatos [79] e teluretos [80], cujo potencial para aplicação em fotônica é constatado.

Os parâmetros de JO obtidos, foram usados ainda para calcular vários parâmetros importantes tais como: probabilidade radiativa de transição, tempo de vida radiativo (teórico), razão de ramificação, eficiência quântica e seção de choque de emissão, que serão apresentados mais adiante.

3.8 Fluorescência no Infravermelho

Os espectros de emissão, à temperatura ambiente, dos vidros estudados foram coletados na região do infravermelho. Os espectros foram monitorados para um comprimento de onda excitação de 379 nm. Devido à substituição de BaF_2 e BaCl_2 serem muito pequenas, não se obteve alterações significativas para os espectros de emissão das amostras. Com isso achamos por bem comparar os espectros de emissão no infravermelho pela concentração de íons de érbio para amostras de mesma composição, como mostrado abaixo (Figura 3-17, Figura 3-18, Figura 3-19, Figura 3-20, Figura 3-21 e Figura 3-22)

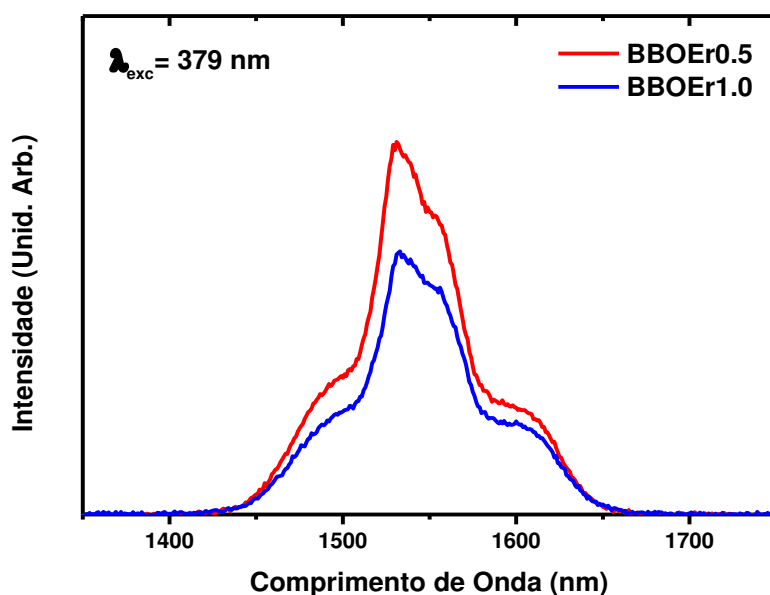


Figura 3-17: Espectro de emissão das amostras BBOEr0.5 e BBOEr1.0.

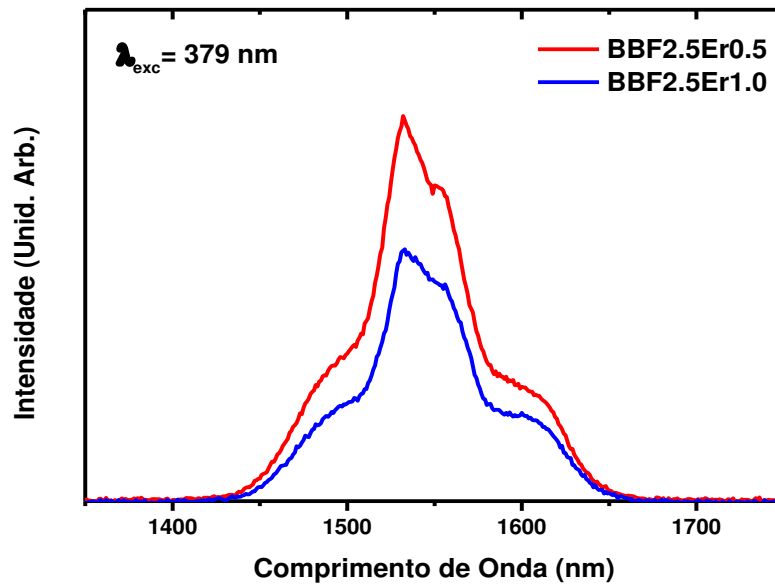


Figura 3-18: Espectro de emissão das amostras BBF2.5Er0.5 e BBF2.5Er1.0.

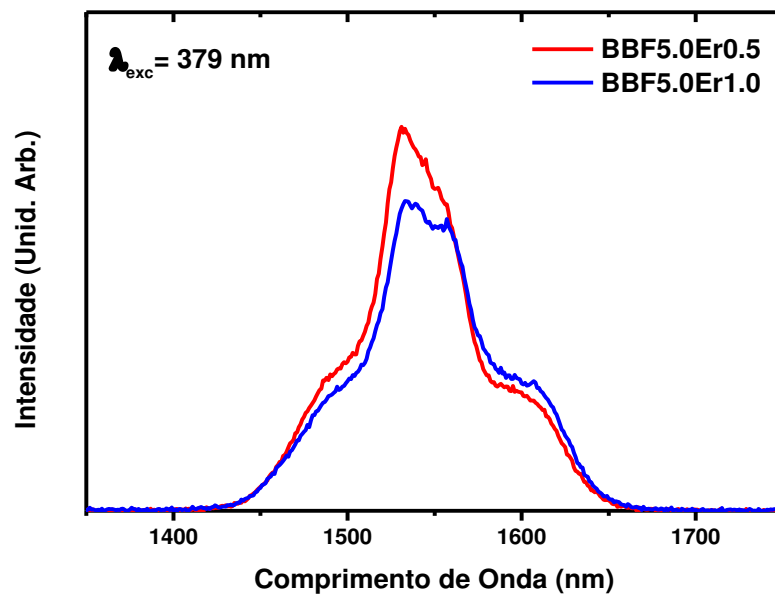


Figura 3-19: Espectro de emissão das amostras BBF5.0Er0.5 e BBF5.0Er1.0.

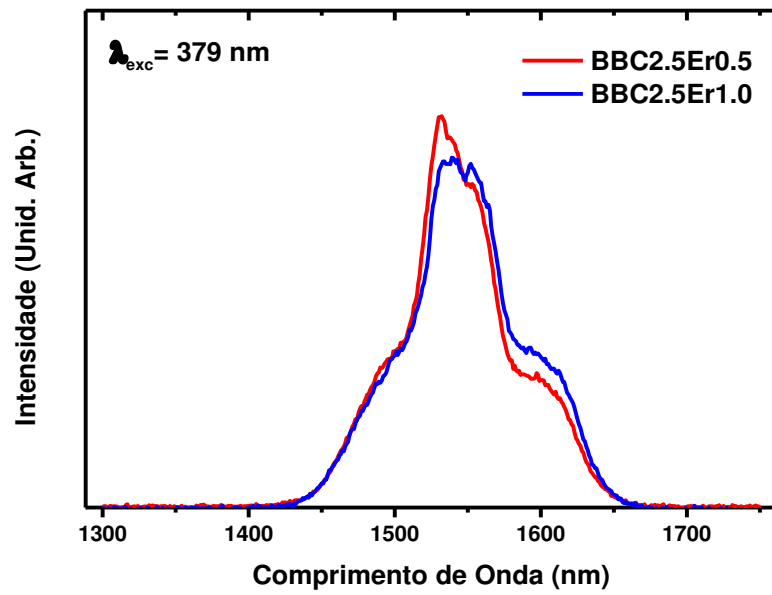


Figura 3-20: Espectro de emissão das amostras BBC12.5Er0.5 e BBC12.5Er 1.0.

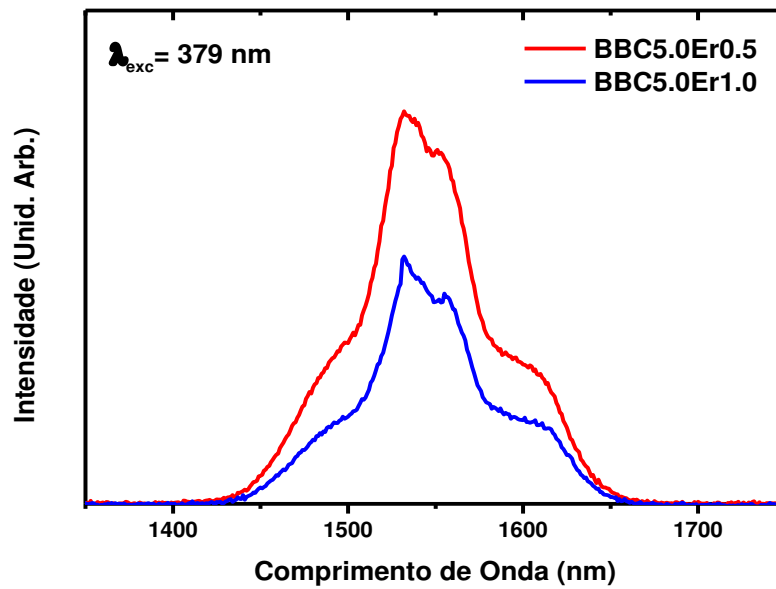


Figura 3-21: Espectro de emissão das amostras BBC15.0Er0.5 e BBC15.0Er1.0.

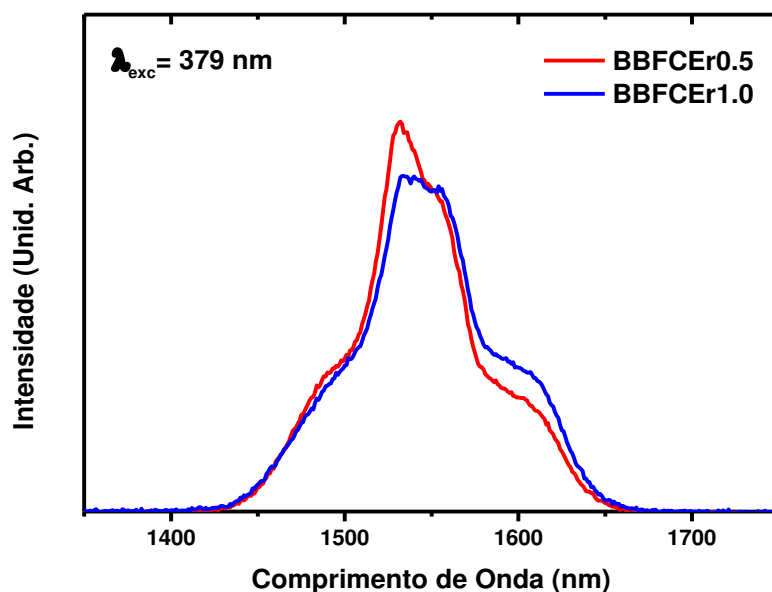


Figura 3-22: Espectro de emissão das amostras BBFCer0.5 e BBFCer1.0.

A partir da observação dos gráficos podemos ver que as amostras contendo 0.5 mol% de Er_2O_3 apresentam maior intensidade de emissão. Inicialmente seria esperado que as amostras do conjunto de 1.0 mol% de Er_2O_3 apresentassem as intensidades mais elevadas, por conter maior concentração do dopante entre as amostras estudadas, como acontece nos vidros telurofluoroboratos bário dopados com pequenas concentrações de Er^{3+} [36]. Isso mostra que as amostras do conjunto 0.5 Er são mais adequadas para emissão na região do infravermelho.

A explicação para o declínio da intensidade de emissão para as amostras com maior concentração de dopante está no seguinte fato: os íons de Er^{3+} foram excitados do estado fundamental para o estado excitado $^4G_{11/2}$, de onde eles são novamente excitados via relaxação multifonon até atingir o nível emissor $^4I_{15/2}$. Como a concentração de íons de Er^{3+} aumenta, alguns processos de transferência de energia (relaxação cruzada) podem ocorrer entre os mesmos, tais como: $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{9/2}$ [81], contabilizando o aumento da população do nível $^4I_{13/2}$ e conseqüentemente o aumento da intensidade da emissão em torno de 1550 nm. Portanto, podemos concluir que o processo de depopulação do nível emissor $^4I_{13/2}$ está ocorrendo. Nós entendemos isso como uma consequência da mais intensa interação dos íons Er^{3+} para amostras com mais alta interação, associada a um efeito combinado de

transferência de energia entre íons de érbio e perdas não radiativas conduzidas por relaxação multifonon do nível considerado. Efeitos similares na luminescência tem sido observado em diferentes matrizes borato contendo baixas concentrações de íons de érbio, tais como vidros estrôncio telurofluoroboratos [32], estrôncio teluroboratos [44], zinco boratos [47], gadolínio cálcio sílica borato de bário [56].

3.9 Tempo de Vida da Emissão em 1530 nm

As medidas de tempo de vida de emissão da transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ dos íons de Er^{3+} nos vidros estudados foram obtidas usando comprimento de onda de excitação de 379 nm, assim como nas medidas de emissão. As curvas obtidas são mostradas abaixo na Figura 3-23 e Figura 3-24.

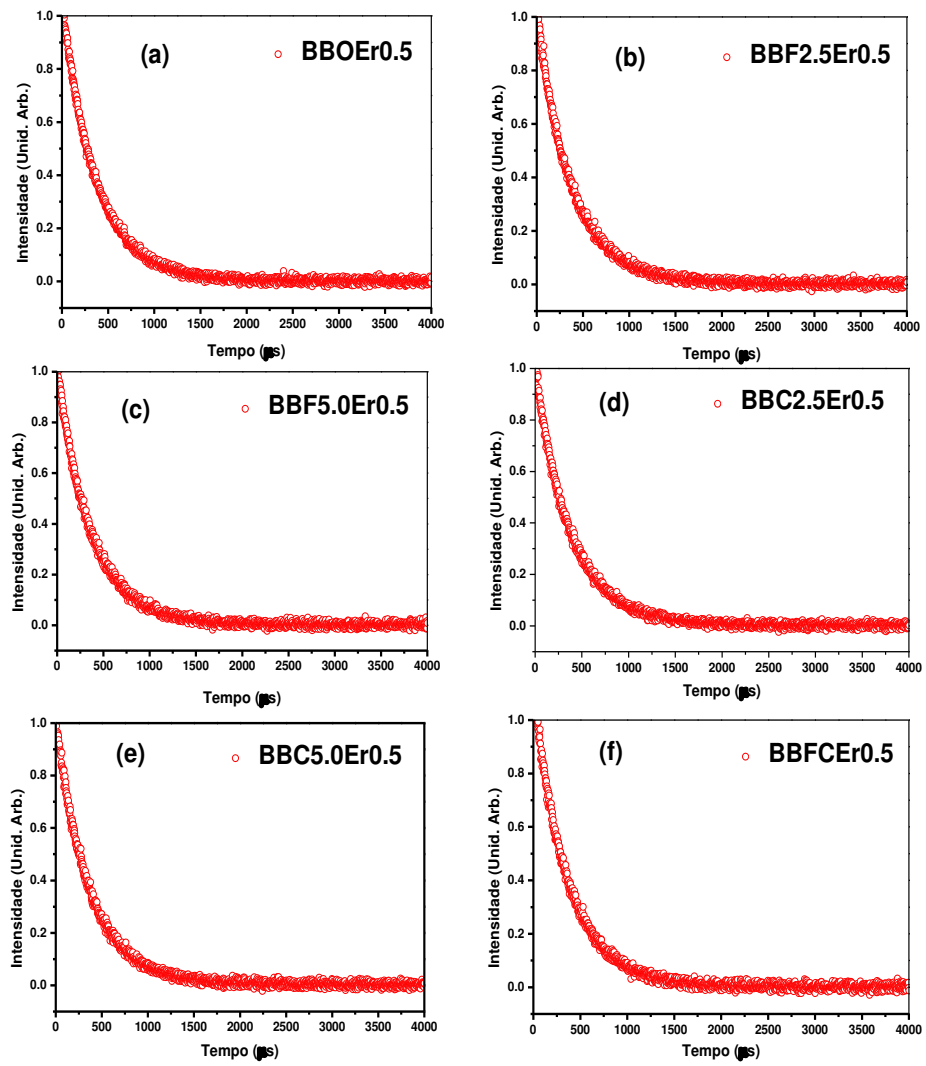


Figura 3-23: Tempo de vida de emissão das amostras (a) BBOEr0.5, (b) BBF2.5Er0.5, (c) BBF5.0Er0.5, (d) BBC2.5Er0.5, (e) BBC5.0Er0.5 e (f) BBFCr0.5.

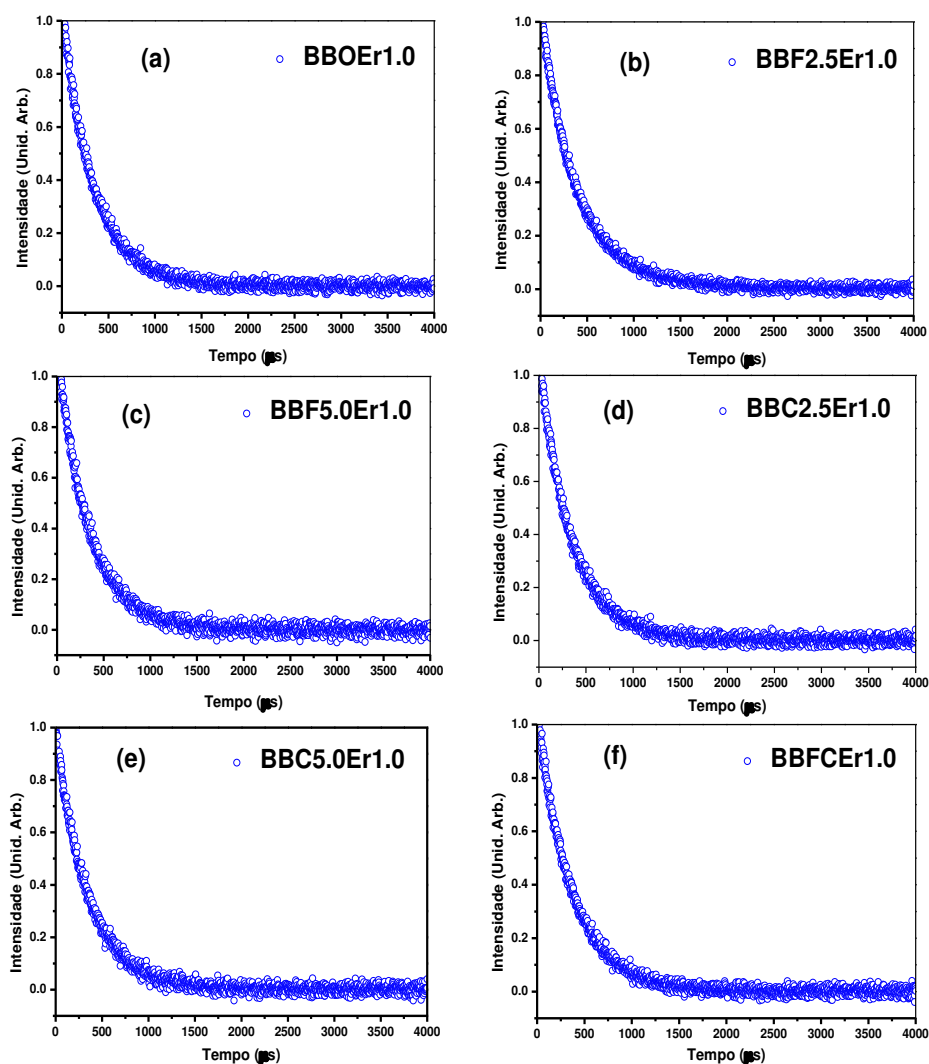


Figura 3-24: Tempo de vida de emissão das amostras (a) BBOEr1.0, (b) BBF2.5Er1.0, (c) BBF5.0Er1.0, (d) BBC2.5Er1.0, (e) BBC5.0Er1.0 e (f) BBFCr1.0.

Foi constatado que o tempo de vida de fluorescência exibe um comportamento não exponencial para as amostras estudadas. Isto confirma a existência de processos de transferência de energia [82]. Por essa razão os valores de tempo de vida foram obtidos através da integral sob a curva, cuja expressão é dada pela equação (3-15) [83]. Os valores obtidos estão listados na Tabela 3-11.

$$\tau_{ef} = \frac{1}{I_F(0)} \int_0^{\infty} I_F(t) dt \tag{3-15}$$

onde $I_F(0)$ é a intensidade da luz que emerge da fonte de excitação momentos antes de ser desligada, τ_{ef} é o tempo de vida efetivo e $I_F(t)$ é a intensidade de emissão após a fonte ser desligada.

Tabela 3-11: Valores obtidos para o tempo de vida das amostras.

Amostras	BBOEr0.5	BBF2.5Er0.5	BBF5.0Er0.5	BBC2.5Er0.5	BBC5.0Er0.5	BBFCer0.5
Tempo de Vida (μ s)	403.9	411.2	398.2	401.5	391.1	410.3
Amostras	BBOEr1.0	BBF2.5Er1.0	BBF5.0Er1.0	BBC2.5Er1.0	BBC5.0Er1.0	BBFCer1.0
Tempo de Vida (μ s)	397.7	403.7	413.5	412.0	413.4	428.9

Observa-se nos dados obtidos que a quantidade de haletos usados nas amostras induziram mais mudanças relevantes na elevada energia de fônon e conseqüentemente no tempo de vida do nível emissor para as amostras com mais alta concentração de érbio, quando comparadas com amostras sem haletos na composição. Para a maioria das amostras o tempo de vida aumentou com o aumento da concentração de érbio, exceto para BBOEr0.5, BBOEr1.0, BBF2.5Er0.5 e BBF2.5Er1.0, que apresentam uma pequena redução. A amostra BBFCer1.0 apresenta o valor de tempo de vida mais elevado (428.9 μ s), este valor é similar aos encontrados para amostras vítreas contendo haletos, tais como, vidros oxifluoreto boratos $9\text{PbF}_2 - 63\text{PbO} - 18\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{WO}_3 - 1\text{Er}_2\text{O}_3$ (~ 600 μ s) [84], $5\text{BaF}_2 - 25\text{BaO} - 60\text{B}_2\text{O}_3 - 9.5\text{Ga}_2\text{O}_3 - 0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ (~ 384 μ s) [30] e oxicloreto boratos $9\text{PbF}_2 - 63\text{PbO} - 18\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{WO}_3 - 1\text{Er}_2\text{O}_3$ (~ 500 μ s) [27].

3.10 Parâmetros Radiativos

Através da teoria de JO é possível calcular os parâmetros radiativos associados às propriedades de emissão dos vidros estudados. Por meio do procedimento descrito no Apêndice B, chegamos aos valores apresentados na Tabela 3-13.

Tabela 3-12: Parâmetros radiativos determinados pela teoria de J0 para $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$.

Parâmetros	$A_{DE} (s^{-1})$	$\tau_{calc} (\mu s)$	$\eta(\%)$	$\sigma_{abs} \times 10^{-21} (cm^2)$	$\sigma_{emi} \times 10^{-21} (cm^2)$
BBOEr0.5	146.57	6.82	5.92	47.36	60.75
BBF2.5Er0.5	157.95	6.33	6.49	49.24	55.32
BBF5.0Er0.5	139.60	7.16	5.56	42.74	47.91
BBC2.5Er0.5	145.14	6.90	5.83	45.39	48.99
BBC5.0Er0.5	151.09	6.62	5.91	46.75	47.53
BBFCer0.5	149.02	6.71	6.11	45.60	51.58
BBOEr1.0	152.22	6.57	6.05	47.33	47.77
BBF2.5Er1.0	151.56	6.60	6.11	47.70	50.22
BBF5.0Er1.0	148.60	6.73	6.14	46.37	46.61
BBC2.5Er1.0	151.88	6.58	6.23	47.56	45.96
BBC5.0Er1.0	149.59	6.69	6.18	46.58	51.06
BBFCer1.0	147.24	6.79	6.32	46.22	43.27

Comparando os valores listados na Tabela 3-12 para a probabilidade radiativa vemos que estão em acordo com outros reportados na literatura para vidros borato [56], [82]. Com relação à eficiência quântica vemos que os valores encontrados são muito baixos para todas as amostras, isso se deve à diferença entre os valores de tempo de vida calculado e experimental.

Foi realizada a normalização dos espectros de emissão, assim pudemos avaliar a influência dos dopantes sobre alguns parâmetros de interesse, mostrados Tabela 3-13. Os espectros normalizados são mostrados a seguir.

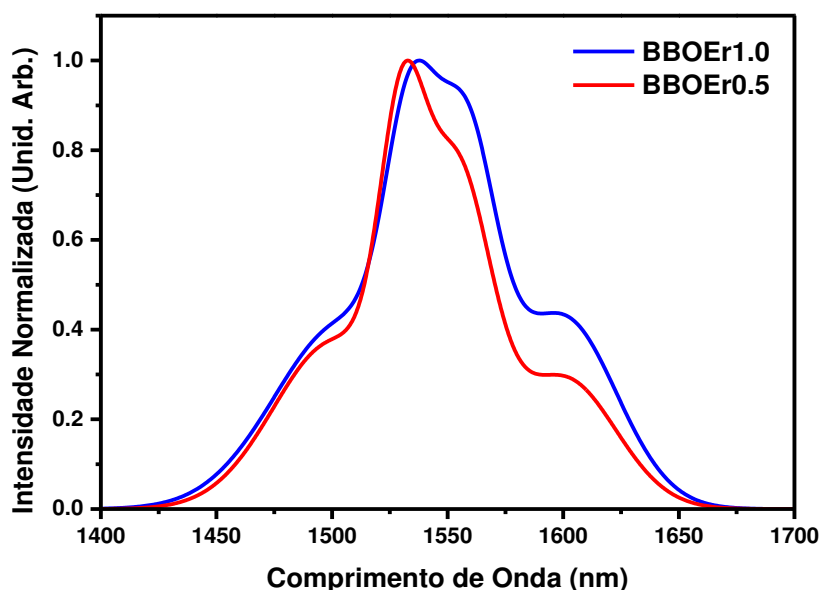


Figura 3-25: Emissão normalizada das amostras BBOEr0.5 e BBOEr1.0.

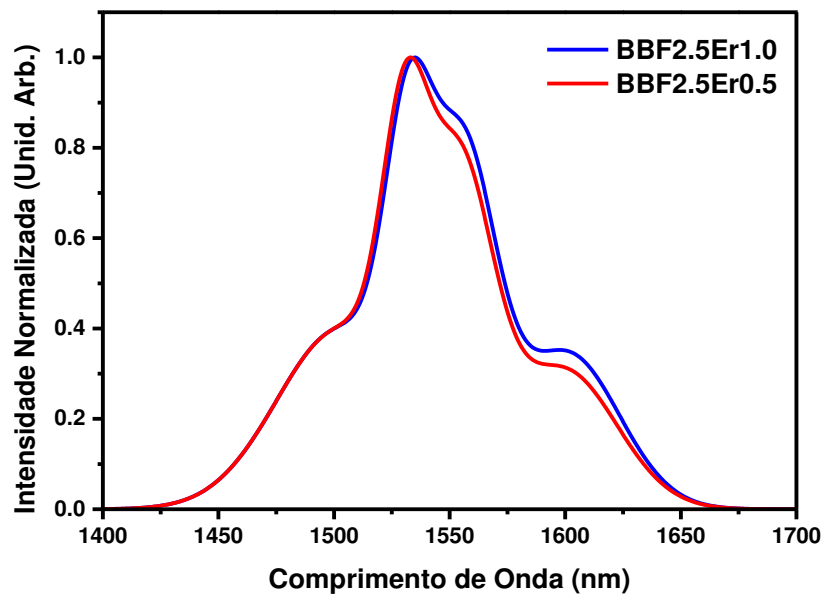


Figura 3-26: Emissão normalizada das amostras BBF2.5Er0.5 e BBF2.5Er1.0.

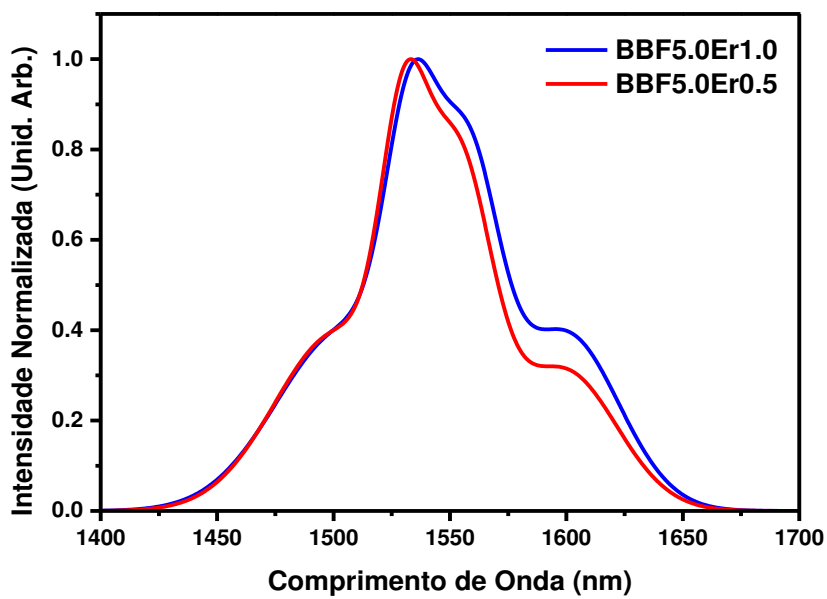


Figura 3-27: Emissão normalizada das amostras BBF5.0Er0.5 e BBF5.0Er1.0.

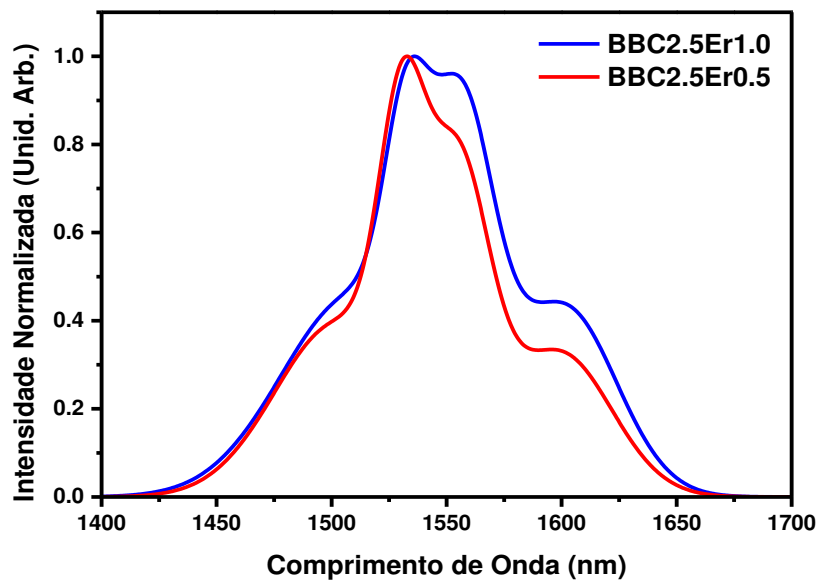


Figura 3-28: Emissão normalizada das amostras BBC12.5Er0.5 e BBC12.5Er1.0.

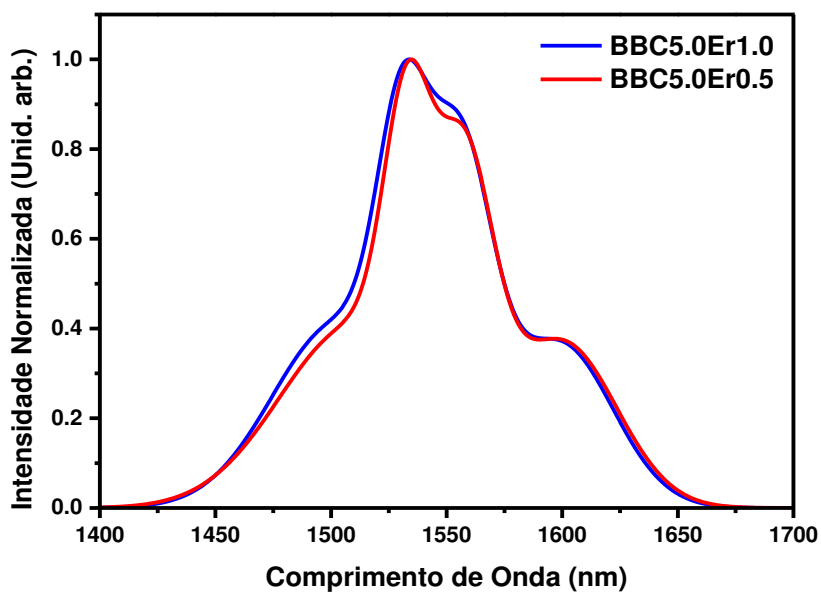


Figura 3-29: Emissão normalizada das amostras BBC15.0Er0.5 e BBC15.0Er1.0.

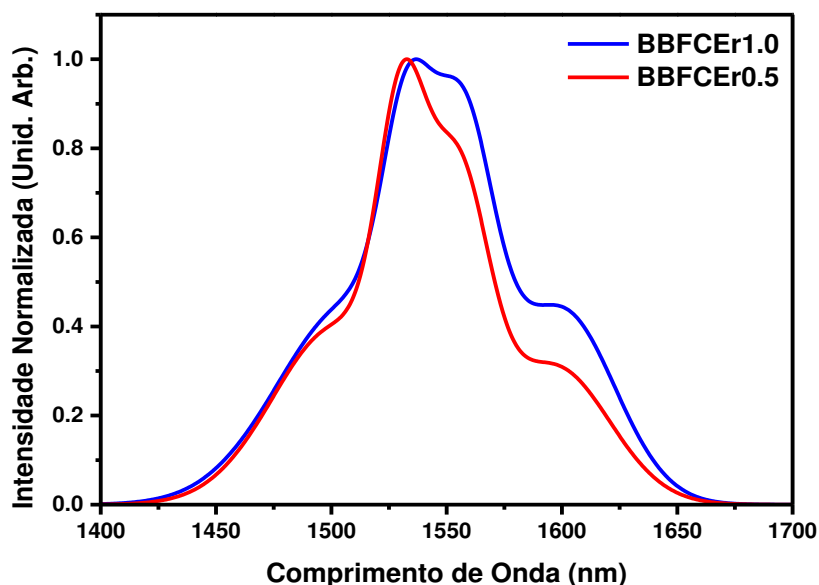


Figura 3-30: Emissão normalizada das amostras BBFCer0.5 e BBFCer1.0.

Podemos inicialmente constatar que o aumento do dopante RE influencia no alargamento dos espectros. As amostras com menor concentração de érbio apresentam espectro mais estreito, já as de maior concentração mostram espectro mais alargado. Isso parece não ocorrer, somente para as amostras BBF2.5Er0.5, BBF2.5Er1.0 e BBC5.0Er0.5, BBC5.0Er1.0 cujos gráficos praticamente coincidem. Esse alargamento do espectro de emissão normalizado da concentração de íons de Er^{3+} é associado à diminuição das distâncias entre tais íons. O encurtamento das distâncias facilita o processo de auto-absorção que resulta no alargamento detectado [85]. Isso é comum em amostras cujo espectro de absorção e emissão se sobrepõem.

O comprimento de onda da região 1400 – 1700 nm se refere a transições de dipolo elétrico e magnético e satisfaz a relação $\Delta L = 0$, $\Delta S = 0$ e $\Delta J = +1$. A linha de força para um dipolo magnético é independente do campo ligante, por outro lado, a linha de força relativa ao dipolo elétrico tem dependência com a composição e estrutura da matriz vítrea, e é dada por:

$$S_{ED}^{calc} = 0.0195\Omega_2 + 0.1173\Omega_4 + 1.4316\Omega_6 \quad (3-16)$$

Os espectros passaram ainda por um processo de deconvolução usando a função gaussiana objetivando entender de forma mais acurada o perfil da banda de

emissão ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, como mostrado na Figura 3-31. Nesta figura quatro picos são observados em: 6260, 6429, 6532 e 6648 cm^{-1} . Estes quatro picos resultam do efeito Stark. Este efeito surge da degenerescência dos níveis de energia $4f$, que por sua vez é causado pela distorção do campo local ao redor do íon de Er^{3+} [86]. Os dois picos maiores em 6429 e 6532 cm^{-1} correspondem às componentes de dipolo magnético e os dois picos mais largos às componentes de dipolo elétrico. Portanto, as componentes de dipolo elétrico são portanto as principais responsáveis pelo alargamento do espectro de luminescência [47]. Dessa maneira, é importante monitorar essa dependência com o objetivo de selecionar materiais com adequado ganho na largura de banda ótica para prática aplicações tais como em sistema com multiplexação por divisão de comprimento de onda [47].

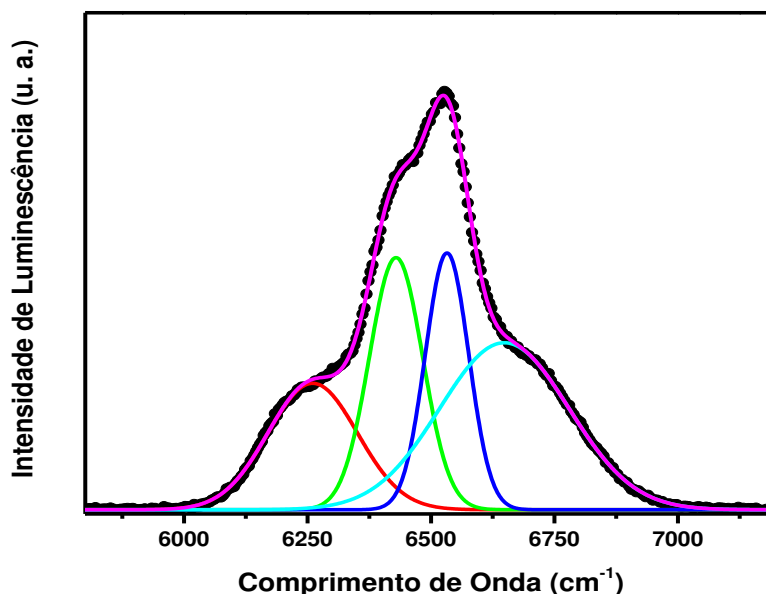


Figura 3-31: Deconvolução do espectro de emissão no infravermelho para amostra vítrea BBFCr1.0.

A Tabela 3-13 mostra os valores do comprimento de onda de emissão (λ_p), largura à meia altura (FWHM), ganho da largura de banda para amplificador ótico ($\sigma_{\text{abs}} \times \text{FWHM}$) e a performance do material ($\sigma_{\text{emi}} \times \tau_{\text{exp}}$). Esses parâmetros são importantes para o desenvolvimento de dispositivos como lasers e amplificadores óticos de banda larga operando na região do infravermelho.

Tabela 3-13: Valores de λ_p , FWHM, $\sigma_{abs} \times FWHM$ e $\sigma_{emi} \times \tau_{exp}$ para as amostras estudadas.

Amostras	λ_p (nm)	FWHM (nm)	$\sigma_{abs} \times FWHM$ (cm ³) x 10 ⁻²⁸	$\sigma_{emi} \times \tau_{exp}$ (cm ²) x 10 ⁻²⁴
BBOEr0.5	1529	56.63	344.04	245.39
BBF2.5Er0.5	1532	58.79	325.20	227.46
BBF5.0Er0.5	1531	58.30	279.32	190.77
BBCI2.5Er0.5	1532	59.03	289.12	196.70
BBCI5.0Er0.5	1532	60.01	308.99	185.90
BBFCer0.5	1532	59.03	304.47	211.64
BBOEr1.0	1534	65.85	314.54	189.96
BBF2.5Er1.0	1533	59.90	300.87	202.75
BBF5.0Er1.0	1534	63.74	297.08	192.70
BBCI2.5Er1.0	1539	68.83	316.36	189.35
BBCI5.0Er1.0	1532	61.11	312.04	211.12
BBFCer1.0	1533	70.59	305.46	185.58

A partir dos resultados da Tabela 3-13 podemos constatar um pequeno deslocamento no pico dos espectros de emissão para valores mais elevados de comprimento de onda. Com exceção das amostras BBC5.0Er0.5 e BBC5.0Er1.0, todas as amostras tem um aumento em λ_p com o aumento da concentração de érbio. Isso pode ser interpretado como um indicador de aumento na covalência entre os íons Er³⁺ e os ligantes [87].

Quanto à FWHM, os valores mais elevados são achados quando variamos a concentração de érbio de 0.5 para 1.0 mol% de Er³⁺, como visto na Tabela 3-13. Os parâmetros de ganho de largura de banda apresentados nas duas últimas colunas da Tabela 3-13, são usados para estimar a aptidão das amostras para aplicação em amplificadores óticos. Neste sentido nosso melhor resultado foi achado para a amostra BBOEr0.5 que entre as amostras analisadas apresentou o maior valor.

Capítulo 4

4 Conclusões

Nós investigamos os efeitos dos compostos BaF_2 , BaCl_2 e Er_2O_3 nas propriedades estruturais, térmicas, óticas e espectroscópicas de vidros borato de bário.

A densidade dos vidros boratos de bários analisados neste trabalho, aumenta com a adição de flúor e apresenta valores menores com a presença do cloro. A maior eletronegatividade do flúor em relação ao oxigênio e cloro, faz com que atraia mais elétrons e conseqüentemente, outros átomos para perto de si, deixando a estrutura mais densa. Com o aumento da concentração de érbio a densidade também aumenta, isso se deve à maior densidade desse terra-rara que é maior que os outros componentes da matriz. Esse aumento na densidade também indica maior empacotamento da estrutura, o que é confirmado pela diminuição das distâncias entre os íons de érbio e aumento da intensidade da força de campo ao redor do terra-rara.

As medidas de difração de Raios X confirmam que as amostras obtidas são amostras vítreas. Com bandas largas na região características de vidros boratos.

A variação do índice de refração está diretamente ligada à densidade do material. A adição de flúor também faz com que seus valores aumentem e cloro diminuam. A adição de érbio faz com seus valores se elevem, confirmando o comportamento esperado.

O comportamento de parâmetros óticos e físicos derivados do índice de refração e densidade das amostras dão indício do surgimento de oxigênios não ligados na estrutura. Isso é confirmado pela análise de Transmitância no Infravermelho.

Das análises Raman temos que, a elevada energia de fônon dos vidros boratos não teve seus valores alterados de forma significativa pela inserção de haletos, acreditamos que uma maior concentração dos mesmos é necessária para provocar diminuição da energia de fônon. Constata-se também que adição de érbio eleva levemente a energia de fônon da matriz. Das medidas de Transmitância vemos que os dopantes alteram as unidades estruturais BO_3 e BO_4 que contém oxigênios não ligados, influenciando na formação de defeitos.

Das medidas de absorção, vemos que os picos de absorção característicos érbio estão presentes nas amostras. Dessas medidas, foram feitas análises das energias

de gap ótico e de Urbach, confirmando a formação defeitos nas amostras com a presença do érbio, fato já indicado pelas medidas de Transmitância. Ainda das medidas de absorção ótica, foram calculados os valores das forças de oscilador para as correspondentes transições, que por sua vez apresentaram boa precisão. Os parâmetros de Judd-Ofelt também foram calculados e alterações em Ω_2 e Ω_6 foram detectadas de forma mais nítida. Tais alterações são associadas ao elevado grau de assimetria ao redor dos íons de érbio.

A emissão na região do infravermelho (1400 – 1700 nm) foi avaliada sob comprimento de excitação de 379 nm. Foi constatado que amostras com concentração de 0.5 mol% de Er^{3+} apresentaram maior intensidade de emissão, embora amostras com maior concentração de érbio tenham sido produzidas e analisadas. Isso se deve processos de transferência de energia entre íons de érbio que se torna mais efetivo para altas concentrações de terra-rara, devido ao encurtamento das distâncias entre os íons, e processos de relaxação multifônon. Vimos que a largura à meia altura dos espectros de emissão aumenta com a adição do terra-rara, indicando um potencial o uso desse tipo de amostras em amplificadores óticos.

O tempo de vida de emissão aumenta, na maioria das amostras, com o aumento da concentração de érbio. A adição de haletos provoca alterações no tempo de vida, associadas a alteração da energia de fônon na presença dos mesmos. A diferença entre o tempo de vida experimental e calculado se deve ao fato deste último não considerar processos não-radiativos, apenas os radiativos.

Referências Bibliográficas

- [1] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Second Ed. 2005.
- [2] I. O. M. O. L. Alves, L. F. Gimenez, "Vidros,," *Química Nov. na Esc.*, pp. 9–20, 2001.
- [3] O. L. Alves, "Modernas Aplicações de Vidros." Campinas, p. 23.
- [4] R. J. D. Tilley, *Color and the optical properties of materials*, First. John Wiley & Sons, Ltd Registered, 2011.
- [5] H. Bach and N. Neuroth, *The Properties of Optical Glass*. 1995.
- [6] C. K. Jayasankar and E. Rukmini, "Optical properties of Sm³⁺ ions in zinc and alkali zinc borosulphate glasses," *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 8, no. 3, pp. 193–205, 1997.
- [7] M. Yamane and Y. Asahara, *Glasses for Photonics*. New York: Cambridge University Press, 2004.
- [8] E. da Silveira, "Implante com biovidro," *Pesquisa Fapesp*, vol. 241, pp. 68–71, 2016.
- [9] A. J. Dekker, *Solid State Physics*, 2^a ed. 1958.
- [10] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, "The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, no. March, pp. 490–495, 2017.
- [11] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing, 2008.
- [12] S. Elliott, *Physics of amorphous materials*, vol. 155. New York, 1984.
- [13] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [14] A. A. S. Lopes, R. S. Soares, M. M. A. Lima, and R. C. C. Monteiro, "Glass transition and crystallization kinetics of a barium borosilicate glass by a non-isothermal method," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 4, 2014.
- [15] R. Vaish and K. B. R. Varma, "The glass transition and crystallization kinetic studies on BaNaB9O15 glasses," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 015409, p. 23, 2009.
- [16] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 1, pp. 3841–3851, 1932.
- [17] M. A. Marzouk, F. H. ElBatal, and H. A. ElBatal, "Effect of TiO₂ on the optical, structural and crystallization behavior of barium borate glasses," *Opt. Mater. (Amst)*., 2016.
- [18] K. Nanda, R. S. Kundu, I. Pal, R. Punia, and N. Kishore, "Concentration dependence of intensity parameters and radiative properties of Sm³⁺ ions doped in BaO-ZnO-B₂O₃ glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 676, pp. 521–526, 2016.
- [19] N. C. and J. R. B. N. Meera, A. K. Sood, "Raman Study of Lead Borate Glasses," *J. Non-Crystalhne Solids*, vol. 126, pp. 224–230, 1990.
- [20] J. Krogh-Moe, "The Structure of Vitreous and Liquid Boron Oxide," *J. Non-Crystalhne Solids*, vol. 1, no. January, pp. 269–284, 1969.
- [21] N. A. Minakova, A. V. Zaichuk, and Y. I. Belyi, "The structure of borate glass," *Glas.*

- Ceram.*, vol. 65, no. 3–4, pp. 70–73, 2008.
- [22] C. A. C. Feitosa, V. R. Mastelaro, A. R. Zanatta, A. C. Hernandez, and E. D. Zanotto, “Crystallization, texture and second-harmonic generation in TiO₂–BaO–B₂O₃ glasses,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 28, no. 8–9, pp. 935–943, Jun. 2006.
- [23] C. B. A. Devi *et al.*, “Spectroscopic studies and lasing potentialities of Sm³⁺ ions doped single alkali and mixed alkali fluoro tungstentellurite glasses,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 111, no. September 2018, pp. 176–183, 2019.
- [24] R. A. Talewar, S. Mahamuda, K. Swapna, M. Venkateswarlu, and A. S. Rao, “Spectroscopic studies of Sm³⁺ ions doped alkaline-earth chloro borate glasses for visible photonic applications,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 105, pp. 45–54, 2018.
- [25] L. A. Bueno, Y. Messaddeq, F. A. Dias Filho, and S. J. L. Ribeiro, “Study of fluorine losses in oxyfluoride glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 52–54, pp. 3804–3808, 2005.
- [26] L. M. Fortes, L. F. Santos, M. C. Gonçalves, and R. M. Almeida, “Preparation and characterization of Er³⁺-doped TeO₂-based oxyhalide glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 324, no. 1–2, pp. 150–158, 2003.
- [27] W. A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, G. Dominiak-Dzik, and W. Ryba-Romanowski, “Luminescence spectroscopy of rare earth-doped oxychloride lead borate glasses,” *J. Lumin.*, vol. 131, no. 4, pp. 649–652, 2011.
- [28] F. Zaman *et al.*, “Scintillation and luminescence characteristics of Ce³⁺-doped in Li₂O–Gd₂O₃–BaO–B₂O₃ scintillating glasses,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 130, pp. 158–163, 2017.
- [29] C. Zuo *et al.*, “Luminescence and energy transfer of Tb³⁺-doped BaO–Gd₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glasses,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 187, pp. 181–185, 2017.
- [30] J. Pisarska, W. A. Pisarski, D. Dorosz, and J. Dorosz, “Spectroscopic properties of Pr³⁺ and Er³⁺ ions in lead-free borate glasses modified by BaF₂,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 47, pp. 548–554, 2015.
- [31] L. Zur, J. Janek, M. Soltys, J. Pisarska, and W. A. Pisarski, “Effect of BaF₂ Content on Luminescence of Rare-Earth Ions in Borate and Germanate Glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, pp. 2009–2016, 2016.
- [32] K. Annapoorani, K. Maheshvaran, S. Arunkumar, N. Suriya Murthy, and K. Marimuthu, “Structural and luminescence behavior of Er³⁺ ions doped Barium tellurofluoroborate glasses,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 135, pp. 1090–1098, 2015.
- [33] P. P. Pawar, S. R. Munishwar, and R. S. Gedam, “Physical and optical properties of Dy³⁺/Pr³⁺ Co-doped lithium borate glasses for W-LED,” *J. Alloys Compd.*, vol. 660, pp. 347–355, 2016.
- [34] G. L. Miessler, P. J. Fischer, and D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Fifth. 2013.
- [35] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, and V. P. Seth, “Study of optical band gap and FTIR spectroscopy of Li₂O·Bi₂O₃·P₂O₅ glasses,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 74, no. 3, pp. 673–677, 2009.
- [36] K. Annapoorani, K. Maheshvaran, S. Arunkumar, N. Suriya Murthy, and K.

- Marimuthu, "Structural and luminescence behavior of Er³⁺ ions doped Barium tellurofluoroborate glasses," *Spectrochim. acta part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 135, pp. 1090–8, 2015.
- [37] Z. A. Said Mahraz, M. R. Sahar, and S. K. Ghoshal, "Band gap and polarizability of boro-tellurite glass: Influence of erbium ions," *J. Mol. Struct.*, vol. 1072, no. 1, 2014.
- [38] T. R. Rao *et al.*, "Correlation between physical and structural properties of Co²⁺ doped mixed alkali zinc borate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 18, pp. 3373–3380, 2011.
- [39] Y.-H. Kao *et al.*, "Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 167, no. 3, pp. 247–254, Feb. 1994.
- [40] R. C. C. Monteiro *et al.*, "Sintering, crystallization, and dielectric behavior of barium zinc borosilicate glasses-Effect of barium oxide substitution for zinc oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 10, pp. 3144–3150, 2012.
- [41] E. S. Lim, B. S. Kim, J. H. Lee, and J. J. Kim, "Effect of BaO content on the sintering and physical properties of BaO-B₂O₃-SiO₂ glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 8, pp. 821–826, 2006.
- [42] M. Saad and M. Poulain, "Glass Forming Ability Criterion," *Mater. Sci. Forum*, vol. 19–20, pp. 11–18, 1987.
- [43] R. Ciceo-Lucacel and I. Ardelean, "FT-IR and Raman study of silver lead borate-based glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 18–21, pp. 2020–2024, Jun. 2007.
- [44] K. Annapoorani, N. Suriya Murthy, T. R. Ravindran, and K. Marimuthu, "Influence of Er³⁺ ion concentration on spectroscopic properties and luminescence behavior in Er³⁺ doped Strontium telluroborate glasses," *J. Lumin.*, vol. 171, pp. 19–26, Mar. 2016.
- [45] W. a Pisarski, T. Goryczka, J. Pisarska, and W. Ryba-Romanowski, "Er-doped lead borate glasses and transparent glass ceramics for near-infrared luminescence and up-conversion applications," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 10, pp. 2427–30, Mar. 2007.
- [46] W. A. Pisarski *et al.*, "Rare earth-doped lead borate glasses and transparent glass-ceramics: structure-property relationship," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 79, no. 4, pp. 696–700, Aug. 2011.
- [47] K. Annapoorani, C. Basavapoornima, N. Suriya Murthy, and K. Marimuthu, "Investigations on structural and luminescence behavior of Er³⁺ doped Lithium Zinc borate glasses for lasers and optical amplifier applications," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 447, pp. 273–282, 2016.
- [48] K. Nanda, N. Berwal, R. S. Kundu, R. Punia, and N. Kishore, "Effect of doping of Nd³⁺ ions in BaO-TeO₂-B₂O₃ glasses: A vibrational and optical study," *J. Mol. Struct.*, vol. 1088, pp. 147–154, 2015.
- [49] E. I. Kamitsos and G. D. Chryssikos, "Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies," *J. Mol. Struct.*, vol. 247, pp. 1–16, Jul. 1991.
- [50] Y. D. Yiannopoulos, G. D. Chryssikos, and E. I. Kamitsos, "Structure and properties of alkaline earth borate glasses," *Phys. Chem. Glas.*, vol. 42, no. 3, pp. 164–172, 2001.

- [51] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, and G. D. Chryssikos, "Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 5, pp. 1073–1079, 1987.
- [52] N. C. A. de Sousa *et al.*, "The role of TiO₂ in the B₂O₃–Na₂O–PbO–Al₂O₃ glass system," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 11, pp. 3062–3065, 2011.
- [53] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. New York: Oxford University Press, 1971.
- [54] F. Urbach, "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids," *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 5, p. 1324, 1953.
- [55] C. R. Kesavulu, V. B. Sreedhar, C. K. Jayasankar, K. Jang, D. S. Shin, and S. S. Yi, "Structural, thermal and spectroscopic properties of highly Er³⁺-doped novel oxyfluoride glasses for photonic application," *Mater. Res. Bull.*, vol. 51, pp. 336–344, 2014.
- [56] C. R. Kesavulu *et al.*, "Influence of Er³⁺ ion concentration on optical and photoluminescence properties of Er³⁺-doped gadolinium-calcium silica borate glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 590–598, 2016.
- [57] B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions," *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 3, pp. 750–761, 1962.
- [58] G. S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions," *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 1962, pp. 511–520, 1962.
- [59] A. Florez, Y. Messaddeq, O. L. Malta, and M. A. Aegerter, "Optical transition probabilities and compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ ions in fluorindate glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 227, pp. 135–140, 1995.
- [60] L. Feng, B. Lai, J. Wang, G. Du, and Q. Su, "Spectroscopic properties of Er³⁺ in a oxyfluoride glass and upconversion and temperature sensor behaviour of Er³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluoride glass," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 12, pp. 2418–2423, 2010.
- [61] I. Arul Rayappan and K. Marimuthu, "Luminescence spectra and structure of Er³⁺-doped alkali borate and fluoroborate glasses," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, no. 11, pp. 1570–1577, 2013.
- [62] N. C. A. De Souza, C. C. Santos, I. Guedes, N. O. Dantas, and M. V. D. Vermelho, "Structural and optical properties of 60B₂O₃-(20-x) Na₂O-10PbO-10Al₂O₃:xTiO₂:yNd₂O₃ glasses," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 12, pp. 2544–2550, 2013.
- [63] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺," *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 10, pp. 4424–4442, 1968.
- [64] Y. A. Tanko, S. K. Ghoshal, and M. R. Sahar, "Ligand field and Judd-Ofelt intensity parameters of samarium doped tellurite glass," *J. Mol. Struct.*, vol. 1117, pp. 64–68, 2016.
- [65] S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga, and T. Hanada, "Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ ions in alkali-metal borate glasses," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 6, pp. 3305–3310, 1992.
- [66] C. K. Jorgensen and R. Reisfeld, "Judd-Ofelt parameters and chemical bonding," *J.*

- Less-Common Met.*, vol. 93, no. 1, pp. 107–112, 1983.
- [67] C. R. Kesavulu, K. K. Kumar, N. Vijaya, K. S. Lim, and C. K. Jayasankar, “Thermal, vibrational and optical properties of Eu^{3+} -doped lead fluorophosphate glasses for red laser applications,” *Mater. Chem. Phys.*, 2013.
- [68] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, and N. Soga, “Relation between the Ω_6 intensity parameter of Er^{3+} ions and the ^{151}Eu isomer shift in oxide glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 12, pp. 8451–8454, 1993.
- [69] I. A. Rayappan and K. Marimuthu, “Structural and luminescence behavior of the Er^{3+} doped alkali fluoroborate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 367, no. 1, pp. 43–50, 2013.
- [70] J. F. Gomes *et al.*, “Optical and spectroscopic study of erbium doped calcium borotellurite glasses,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 66, pp. 211–219, 2017.
- [71] X. Qiao, X. Fan, M. Wang, and X. Zhang, “Spectroscopic properties of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, 2009.
- [72] Q. Qian, C. Zhao, G. F. Yang, Z. M. Yang, Q. Y. Zhang, and Z. H. Jiang, “Thermal stability and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped antimony-borosilicate glasses,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 71, no. 1, pp. 280–285, 2008.
- [73] S. Hraiech, C. Bouzidi, and M. Férid, “Luminescence properties of Er^{3+} -doped phosphate glasses,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 522, no. July, pp. 15–21, 2017.
- [74] H. Xia, J. Zhang, J. Wang, and Y. Zhang, “Optical spectroscopy of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped Bi_2O_3 - GeO_2 - B_2O_3 - ZnO glasses,” *J. Rare Earths*, vol. 24, no. 4, pp. 408–412, 2006.
- [75] H. T. Sun, L. L. Hu, L. Wen, Z. C. Duan, J. J. Zhang, and Z. H. Jiang, “Effect of chloride ions’ introduction on structural, thermal stability, and spectroscopic properties in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped germanate-bismuth-lead glasses,” *J. Opt. Soc. Am. B-Optical Phys.*, vol. 22, no. 12, pp. 2601–2609, 2005.
- [76] H. Sun *et al.*, “Effect of PbCl_2 addition on structure, OH- content, and upconversion luminescence in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped germanate glasses,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 80, no. 7, pp. 881–888, 2005.
- [77] H. Sun *et al.*, “Investigation of the effect of fluoride ions introduction on structural, OH- content and up-conversion luminescence properties in Er^{3+} -doped heavy metal oxide glasses,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 408, no. 4–6, pp. 179–185, 2005.
- [78] R. R. Jacobs and M. J. Weber, “Dependence of the $4F_3/2$ to $4I_{11}/2$ Induced-Emission Cross Section for Nd^{3+} on Glass Composition,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-12, no. 2, pp. 102–110, 1976.
- [79] B. S. Reddy, S. Buddhudu, K. S. R. K. Rao, P. N. Babu, and K. Annapurna, “Optical Analysis of Er^{3+} : Boro-Fluoro-Phosphate Glasses,” *Spectrosc. Lett.*, vol. 41, no. 8, pp. 376–384, 2008.
- [80] T. Xu *et al.*, “Spectroscopic properties and thermal stability of Er^{3+} -doped TeO_2 - B_2O_3 - Nb_2O_5 - ZnO glass for potential WDM amplifier,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 67, no. 2, pp. 559–563, 2007.

- [81] Y. Zheng *et al.*, "Optical transition, excitation state absorption, and energy transfer study of Er³⁺, Nd³⁺ single-doped, and Er³⁺/Nd³⁺ codoped tellurite glasses for mid-infrared laser applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 6, pp. 1766–1772, 2011.
- [82] Y. Zhang *et al.*, "A universal approach for calculating the Judd-Ofelt parameters of RE³⁺ in powdered phosphors and its application for the β -NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor derived from auto-combustion-assisted fluoridation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 23, pp. 15876–15883, 2018.
- [83] C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, J. D. Myers, M. J. Myers, and T. Catunda, "Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd³⁺ -doped glasses," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 12, pp. 1–9, 2006.
- [84] W. A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, G. Dominiak-Dzik, and W. Ryba-Romanowski, "Erbium-doped oxide and oxyhalide lead borate glasses for near-infrared broadband optical amplifiers," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 472, no. 4–6, pp. 217–219, 2009.
- [85] M. R. Dousti, "Origins of the broadening in 1.5 μ m emission of Er³⁺ doped glasses," *J. Mol. Struct.*, vol. 1100, pp. 415–420, 2015.
- [86] Becker, Olsson, and Simpson, *Erbium doped fiber Amplifiers*. 2003.
- [87] R. El-Mallawany, A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, and P. N. Prasad, "Study of luminescence properties of Er³⁺-ions in new tellurite glasses," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 26, no. 3, pp. 267–270, 2004.
- [88] P. Suthanthirakumar, P. Karthikeyan, P. K. Manimozhi, and K. Marimuthu, "Structural and spectroscopic behavior of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped boro-tellurite glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 410, pp. 26–34, 2015.
- [89] S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, and K. Marimuthu, "Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing Eu³⁺ ions," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 416, no. February, pp. 88–100, 2013.
- [90] L. E. B. and D. J. J. Garcia Sole, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, vol. 6. 2005.
- [91] D. C. Brown, *High Peak Power Nd:Glass Laser System*, vol. 94. 1953.
- [92] O. L. Malta and L. D. Carlos, "Intensities of 4f-4f transitions in glass materials," *Quim. Nova*, vol. 26, no. 6, pp. 889–895, 2003.
- [93] G. Liu, "Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 6, pp. 1635–1652, 2015.
- [94] B. M. Walsh, "Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices," in *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, O. F. Baldassare Di Bartolo, Ed. Springer, Dordrecht, 2006, pp. 403–433.
- [95] C. C. Santos *et al.*, "Spectroscopic properties of Er³⁺-doped lead phosphate glasses for photonic application," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 025102, 2010.
- [96] Y. Benmadani, A. Kermaoui, M. Chalal, W. Khemici, A. Kellou, and F. Pellé, "Erbium doped tellurite glasses with improved thermal properties as promising candidates

- for laser action and amplification," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 35, no. 12, pp. 2234–2240, 2013.
- [97] H. Lin *et al.*, "Optical absorption and photoluminescence in Sm³⁺ and Eu³⁺ doped rare-earth borate glasses," *J. Lumin.*, vol. 113, no. 1–2, pp. 121–128, May 2005.
- [98] M. J. Weber, "Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er³⁺ in LaF₃," *Phys. Rev.*, vol. 157, no. 2, pp. 262–272, 1967.
- [99] S. Tanabe and T. Hanada, "Effect of ligand field on branching ratio of ultraviolet and blue upconversions of Tm³⁺ ions in halide and oxide glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 6, pp. 3730–3734, 1994.
- [100] Y. Liu, M. Liao, X. Wang, G. Chen, and L. Hu, "Mid-infrared spectroscopy of novel Er³⁺ doped indium modified chalcogenide glasses," *J. Lumin.*, vol. 187, pp. 1–8, 2017.
- [101] M. Jayasimhadri, L. R. Moorthy, S. A. Saleem, and R. V. S. S. N. Ravikumar, "Spectroscopic characteristics of Sm³⁺-doped alkali fluorophosphate glasses," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 64, no. 4, pp. 939–944, 2006.
- [102] S. Tanabe, K. Takahara, M. Takahashi, and Y. Kawamoto, "Spectroscopic studies of radiative transitions and upconversion characteristics of Er³⁺ ions in simple pseudoternary fluoride glasses MF_n-BaF₂-YF₃ (M: Zr, Hf, Al, Sc, Ga, In, or Zn)," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 12, no. 5, pp. 786–793, 1995.
- [103] I. -I. Oprea, "Optical Properties of Borate Glass-Ceramics," Universitat Osnabruck, 2005.
- [104] V. Naresh and S. Buddhudu, "Analysis of visible-NIR emission and photoluminescence quenching in Er³⁺: Bi₂O₃-AlF₃-TeO₂-B₂O₃ glasses," *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B*, vol. 56, no. 6, pp. 255–262, 2015.
- [105] J. Z. Feifei Huang, Yanyan Guo, YingTian, Shiqing Xu, "Intense 2.7 μm emission in Er³⁺ doped zinc fluoride glass," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 179, pp. 42–45, 2017.
- [106] B. Henderson and R. H. Bartram, *Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials*. 1992.
- [107] E. Pecoraro, "Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com Nd³⁺ e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yt³⁺," Universidade de São Paulo, 1999.
- [108] L. de S. Costa, "Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Érbio," UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, 2014.
- [109] A. A. Kaminskii *et. al.*, "New Laser Properties and Spectroscopy of Orthorhombic Crystals YAlO₃ : Er³⁺," *Phys. Status Solidi*, vol. 231, 1995.

Apêndice A

Apêndice A: Absorção Ótica em Materiais Amorfos

A absorção ótica em sólidos e líquidos envolve mecanismos de transferência de energia do fóton para os elétrons ou para estrutura da rede. O entendimento desse processo é importante para compreender como se comporta o material com relação ao transporte de informação. Tem-se conhecimento que, em sólidos cristalinos há uma banda contínua de energia, resultante de níveis de energia estreitamente espaçados. Nessa banda há locais em que não é possível encontrar elétrons, essa região é chamada de banda de gap ou banda proibida. Já há outros locais capazes de comportar elétrons de mais alta energia cuja região é chamada de banda de valência. Há ainda uma outra região chamada de banda de condução, que é a próxima banda de maior energia. A banda de gap pode existir em alguns metais, materiais condutores e semicondutores.

Medidas experimentais mostram que em materiais vítreos há a existência, assim como em cristais, de bandas proibidas e permitidas. Dessa forma conhecimentos sobre bandas de condução e valência podem ser aplicados à vidros. Uma descrição que pode ser aplicada a materiais cristalinos que pode ser estendida a materiais vítreos é o conceito de densidade de estados eletrônicos. A densidade de estados corresponde ao número de estados permitidos por unidade de volume no intervalo energético E e $E + dE$.

A energia de Fermi corresponde a energia do último estado ocupado pelos elétrons a 0 K. E o chamado nível de Fermi é aquele que separa a região de estados ocupados dos desocupados. Na grande maioria dos casos a rede cristalina se encontra em uma temperatura acima do zero absoluto, o que nos leva a concluir que há uma determinada quantidade de energia térmica contida no sistema. Com o aumento de temperatura há um aumento energético, com isso os estados que não eram ocupados passam a ser ocupados. Os elétrons tendem então a ocupar estados que até então não ocupavam no zero absoluto. Como resultado teremos um decaimento exponencial da densidade de estados localizados, denominado de cauda de Urbach.

O gap ótico de energia compreende a faixa que vai do último estado ocupado até o começo da região de condução. Matematicamente tanto a energia de Urbach quanto a energia de gap ótico estão relacionados com o coeficiente de absorção (α), que

por sua vez, nos fornece um melhor entendimento de transições eletrônicas óticamente induzidas [88]. Em geral a energia de fóton da radiação eletromagnética interage com elétrons da banda de valência que vencem o gap de energia indo para a banda de condução. O princípio por trás da técnica é que um fóton com maior energia do que a energia de gap será absorvido [20, 21]. A seguir apresentaremos as expressões matemáticas da energia de gap e de Urbach.

Dada uma determinada amostra, a luz absorvida por ela está relacionada com sua espessura pela lei de Lambert-Beer [90], através da relação:

$$I = I_0 10^{-\alpha d} \quad (\text{A-1})$$

onde I é a intensidade da luz transmitida, I_0 é a intensidade da luz incidente, d é a espessura da amostra e α é o chamado coeficiente de absorção.

A razão I/I_0 é a fração de luz incidente transmitida, tal razão é chamada de transmitância (T). Pode-se definir também a absorbância ou absorvância (A), dada por:

$$A = \log(I_0/I) \quad (\text{A-2})$$

a absorbância caracteriza a capacidade intrínseca do material de absorver radiação em uma frequência específica.

A partir da equação (A2), temos que o coeficiente de absorção está relacionado com a absorbância da seguinte forma:

$$\alpha = (2,303) \frac{A}{d} = \frac{1}{d} \ln(I_0/I) \quad (\text{A-3})$$

Através da expressão do coeficiente de absorção podemos então definir a expressão de Davis e Mott [53], que o relaciona com a energia de gap ótico. Este é um dos modelos mais utilizados para entender o comportamento da absorção ótica em sólidos amorfos semicondutores na região de alta absorção ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$):

$$\alpha(\nu) = \frac{B(h\nu - E_{opt})^r}{h\nu} \quad (\text{A-4})$$

onde temos o coeficiente de absorção ótica $\alpha(\nu)$ como função da energia do fóton ($h\nu$). Os termos h e ν são respectivamente a constante de Planck e frequência de radiação incidente. O parâmetro B está relacionado à calda de banda de absorção, E_{opt} é a energia de banda de gap ótico e r determina o tipo de transição ótica. Quando $r = 2$ temos uma transição indireta permitida, para $r = 1/2$ direta permitida, $r = 3$ indireta proibida e $r = 1/3$ direta proibida.

A energia de Urbach e o coeficiente de absorção são conectados pela seguinte expressão [54]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right) \quad (A5)$$

onde α_0 é uma constante e ΔE é a energia de Urbach.

Os valores da energia de Urbach tem a ver com a desordem no material, mudanças no valor de ΔE são devido à formação de defeitos nos vidros. Tais defeitos produzem estados localizados, causando diminuição na largura dos estados localizados na banda de gap ótico, que por sua vez aumenta os valores dos intervalos da banda de gap [36].

A largura da cauda de Urbach e os valores da energia de gap ótico são obtidos da análise do espectro de absorção ótica. A largura da cauda de Urbach é dada pela inclinação da região linear do gráfico de $\ln(\alpha) \times h\nu$. Já os valores de E_{opt} são encontrados através do gráfico $(\alpha h\nu)^r \times h\nu$, extrapolando a região linear da reta quando $(\alpha h\nu)^r = 0$, como mostrado na figura a seguir.

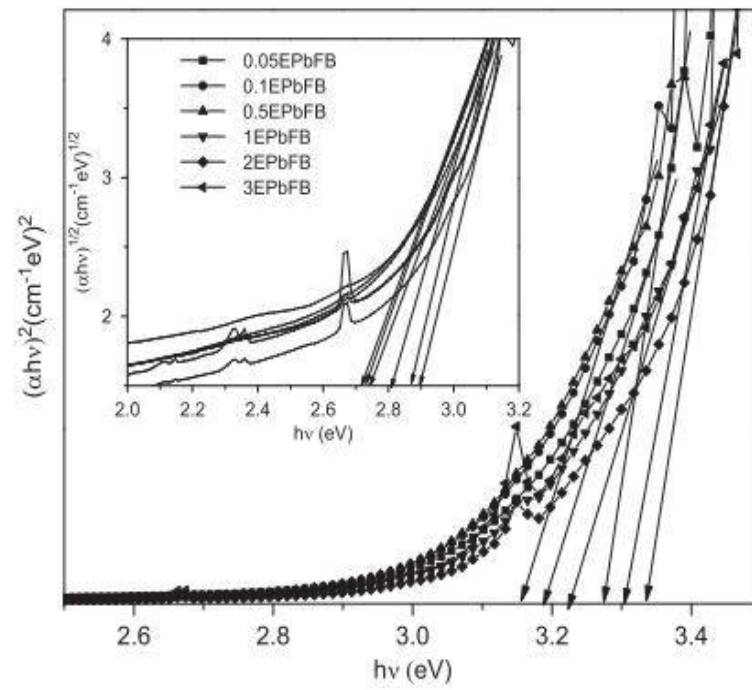


Figura A-1: Ajuste de Tauc para $(\alpha h\nu)^r$ como função da energia de fóton $h\nu$ para transições diretas e indiretas permitidas das amostras de vidros fluoroboratos dopados com Eu^{3+} [89].

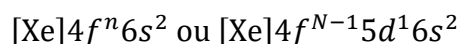
Apêndice B

Apêndice B: Íons Terras-raras e Teoria de Judd Ofelt

Íons Terras-raras

Os íons terras-raras (REs), englobam elementos pertencentes à serie dos lantanídeos e os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y). São elementos óticamente ativos e comumente incorporados como dopantes em materiais vítreos ou cristalinos. Os íons REs possuem a capacidade de introduzir novos níveis de energia no interior da banda de gap da matriz no qual eles estão contidos, fazendo com que as transições entre tais níveis produzam novas bandas de absorção e emissão [90].

Os elementos REs podem apresentar estados de oxidação divalentes, trivalentes e tetravalentes, destes os mais estáveis são os trivalentes (Ln^{3+}). Os íons Ln^{3+} possuem configuração eletrônica caracterizada pela configuração eletrônica do gás nobre xenônio:



onde $[\text{Xe}] = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6$. A camada $4f$ se encontra parcialmente preenchida. A blindagem dos elétrons da camada $4f$ pelos elétrons de camadas mais externas $5d$ e $6s$, resulta em um fraco efeito do campo cristalino (ou campo ligante) pela matriz hospedeira, sobre os níveis eletrônicos da camada $4f$. Abaixo é apresentada a Tabela B-1 com os íons Ln^{3+} , nome, configuração eletrônica e número de elétrons na camada $4f$.

Tabela B-1: Íons lantanídeos trivalentes. Adaptado da referência [4].

Elemento	Íon Ln ³⁺	Configuração Eletrônica	Número de Elétrons na Última Camada
Cério	Ce ³⁺	[Xe]4f ² 6s ²	1
Praseodímio	Pr ³⁺	[Xe]4f ³ 6s ²	2
Neodímio	Nd ³⁺	[Xe]4f ⁴ 6s ²	3
Promécio	Pm ³⁺	[Xe]4f ⁵ 6s ²	4
Samário	Sm ³⁺	[Xe]4f ⁶ 6s ²	5
Európio	Eu ³⁺	[Xe]4f ⁷ 6s ²	6
Gadolínio	Gd ³⁺	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	7
Térbio	Tb ³⁺	[Xe]4f ⁹ 6s ²	8
Disprósio	Dy ³⁺	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	9
Hólmio	Ho ³⁺	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	10
Érbio	Er ³⁺	[Xe]4f ¹² 6s ²	11
Túlio	Tm ³⁺	[Xe]4f ¹³ 6s ²	12
Itérbio	Yb ³⁺	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	13

A interação eletrostática entre os elétrons de valência, a interação spin órbita somada a esses elétrons e a interação desses elétrons com o campo ligante podem quebrar a degenerescência da camada 4f (Figura B-1). Porém, por causa da blindagem quando os íons Ln³⁺ são incorporados à matriz, o íon livre tem seus níveis de energia fracamente perturbados pela interação com o campo ligante, isto é, os estados associados ao íon livre (estados $^{2S+1}L_J$, onde S e L são os momentos angulares de spin e orbital respectivamente, além de, $J = S + L$ que corresponde ao momento angular total), sofrem um deslocamento e um desdobramento adicional da ordem de 10^2 cm^{-1} [91]. Uma vez que esse deslocamento e desdobramento são pequenos quando comparados aos que são provocados pela interação spin-órbita, os espectros óticos dos íons Ln³⁺ são aproximadamente iguais aos espectros esperados para íons livres.

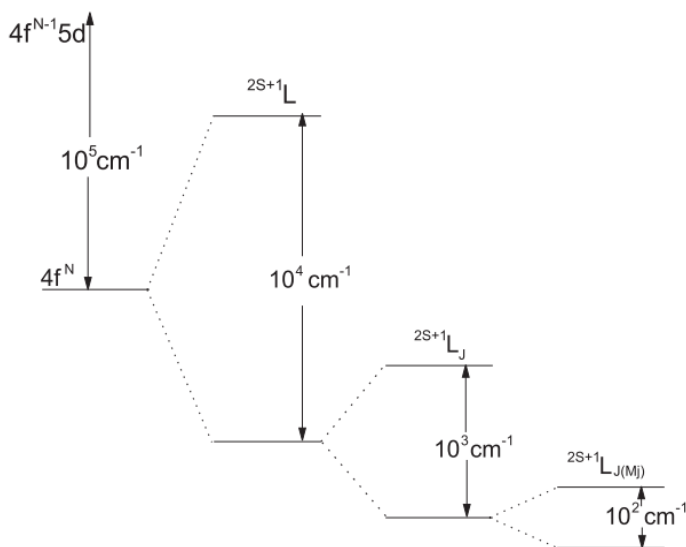


Figura B-1: Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia e ordem de magnitude dos íons lantanídeos trivalentes devido às interações eletrostática, spin-órbita e campo ligante [92].

A Figura B-2 mostra a estrutura dos níveis de energia oriundos da configuração $4f^n$ dos íons Ln^{3+} . Eles dão origem a absorções e emissões em diferentes comprimentos de onda que vão desde a região do ultravioleta até o infravermelho. A largura de cada estado indica a ordem de magnitude do campo ligante.

As transições $4f$ são, a priori, proibidas por paridade segundo a regra de seleção de Laporte [4]. Tal regra diz que, transições do tipo s para s , d para d , p para p e f para f não podem ocorrer. Ou seja, para que as transições ocorram os estados final e inicial devem ter paridades opostas, além disso, o sistema deve ter centro de inversão. Isso tem considerável importância para operação de lasers pois, transições proibidas (isto é, transições com baixa probabilidade) são associadas com estados de energia com longo tempo de vida [4]. Um fato curioso a respeito dos REs está no fato de que, a inserção desses íons em matrizes em cujos sítios que eles ocupam não apresentam simetria de inversão, fazem com as transições sejam possíveis.

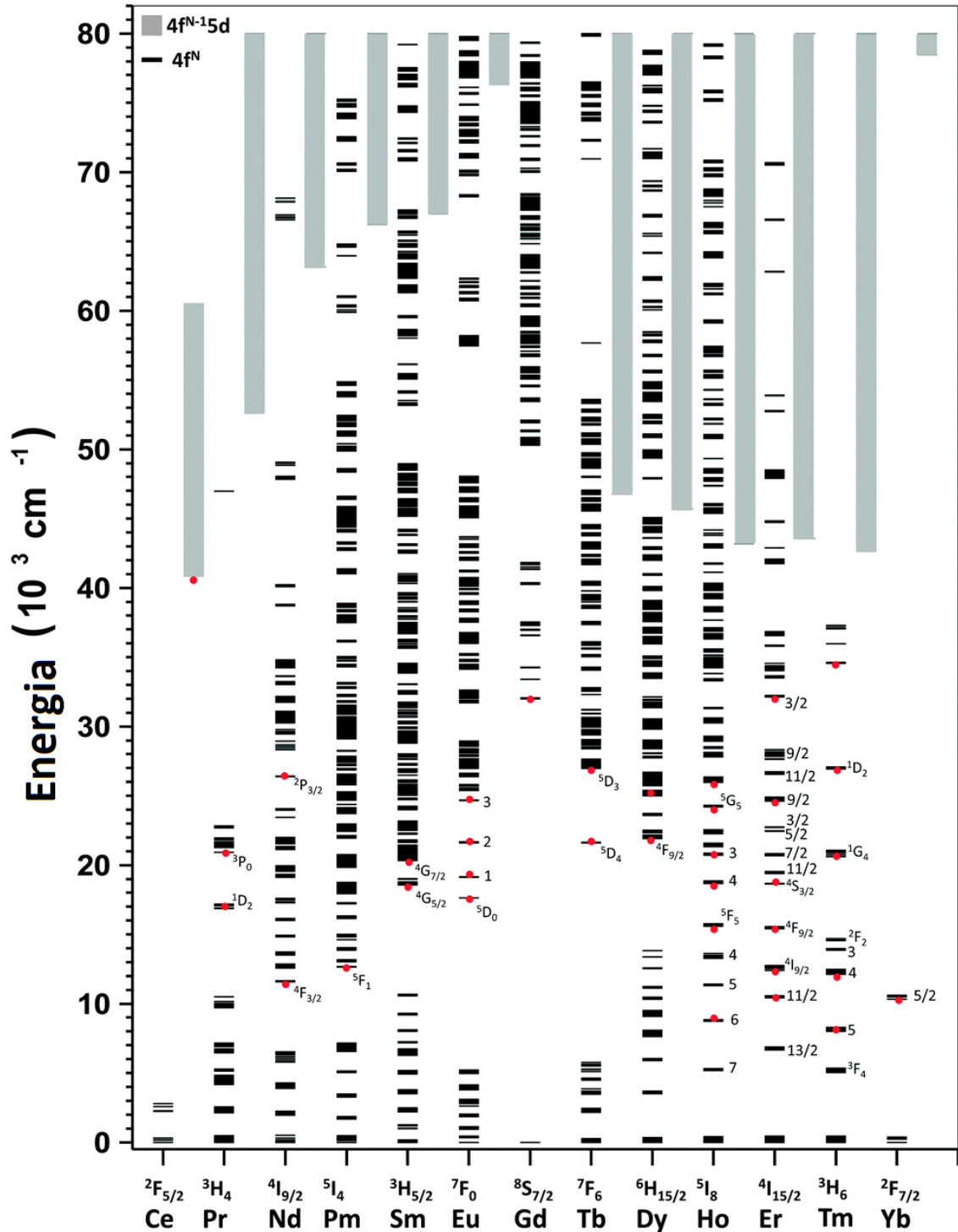


Figura B-2: Níveis de energia dos íons REs Ln³⁺ em LaF₃. Os 4fⁿ níveis de energia (n = 1 a 13), estes são calculados usando um hamiltoniano parametrizado e os 4fⁿ⁻¹5d níveis de energia são estimados de uma análise sistemática. Os estados emissores no visível, infravermelho próximo e ultravioleta estão destacados com pontos vermelhos [93].

O espectro de absorção dos íons REs são caracterizados por intensos picos que correspondem às transições entre os níveis de estados $2S+1L_J$ dentro da configuração eletrônica 4fⁿ. Através do espectro de absorção é possível prever, por vezes de maneira não muito precisa, o espectro de emissão dos níveis emissores dos íons Ln³⁺.

A emissão da luz em temperaturas relativamente baixas é chamada luminescência, que pode ser contrastada com a emissão da luz por um corpo em temperaturas elevadas chamada incandescência. Materiais que apresentam luminescência são capazes de ganhar energia de uma fonte energética e reemitir essa energia na forma de luz. As propriedades de emissão dos REs são bastante exploradas na área industrial. Dentre aplicações importantes que podemos citar estão os lasers, lâmpadas fluorescentes (Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} são bastante utilizados para este fim), amplificadores de sinal em fibras óticas, TV's de tubo à cores (o Eu^{3+} é usado no processo de geração de cores, onde transições entre os níveis 5D excitados e os níveis de energia mais baixos 7F , levam à banda de gap da matriz hospedeira), radiologia médica (nanopartículas de Ce^{3+} que exibem luminescência tem sido usadas como sensores para detecção de organismos vivos) [4], etc. A seguir será apresentada a teoria de Judd Ofelt (JO), teoria essa que busca explicar as intensas emissões observadas para os íons Ln^{3+} .

Teoria de Judd-Ofelt

Em 1962 B. R. Judd [57] e G. S. Ofelt [58] propuseram, de forma independente, um modelo capaz de quantificar as características espectroscópicas de materiais luminescentes através das transições entre os níveis de energia dos íons REs. A teoria é baseada nas seguintes considerações [94]:

- a) O íon é considerado imerso em um campo elétrico estático que por sua vez é produzido pelos íons vizinhos (campo cristalino);
- b) Supondo que o íon esteja livre, a interação com a matriz hospedeira é tratada como uma perturbação. As interações entre elétrons de configurações diferentes são desprezadas;
- c) É considerado o modelo estático, no qual um íon isolado é colocado num campo eletrostático de simetria e intensidade própria (os íons vizinhos constituem cargas eletrostáticas fixas).

Com essa série de aproximações e sabendo que a teoria de JO não leva em consideração a perda de energia por efeitos térmicos ou por vibração da rede via fônons, temos a confirmação de que os resultados obtidos por tal modelo são de caráter teórico. Mas, contudo, são muito importantes pois permitem, como já mencionado, um melhor entendimento da intensidade dos espectros e sugerem aplicações tecnológicas para os

materiais [27, 28, 29]. O resultado do tempo de vida, por exemplo, previsto pelo modelo de JO é o valor máximo para o material dopado com o RE. Comparando tal valor com a medida experimental é possível saber o quão eficiente é a luminescência do material [94].

A teoria de JO fornece uma expressão para a força de oscilador de cada banda de absorção, obtida experimentalmente, dada por:

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi\lambda^2 e^2 N} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{mc^2}{\pi\lambda^2 e^2 N} \Gamma \quad (\text{B-1})$$

onde m é a massa do elétron ($9,11 \cdot 10^{-28}$ g), c é a velocidade da luz ($2,9979 \cdot 10^{10}$ cm/s), e é a carga do elétron ($4,8 \cdot 10^{-10}$ stc, $\text{stc}^2 = \text{gcm}^3/\text{s}^2$), N é o número de íons do RE por cm^3 , $\int \alpha(\lambda) d\lambda = \Gamma$ é a área da banda de absorção (nm/cm), sendo $\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção (em cm^{-1}) e λ o comprimento de onda de transição (em nm). O coeficiente de absorção é obtido pela lei de Lambert-Beer [90].

A força de oscilador de dipolo elétrico calculada é dada por:

$$F_{\text{DE}}^{\text{calc}} = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda} \frac{1}{(2J+1)} \chi_{\text{DE}} S_{\text{DE}}^{\text{calc}}(J, J') \quad (\text{B-2})$$

onde $S_{\text{DE}}(J, J')$ é a linha de força de oscilador para dipolo elétrico e $\chi_{\text{DE}}^{\text{abs}}$ é a correção do campo de Lorentz para o índice de refração (em meios dielétricos), dados respectivamente por:

$$S_{\text{DE}}^{\text{calc}}(J, J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^{\text{N}} \text{SLJ} \| U^{(t)} \| f^{\text{N}} \text{S}'\text{L}'J' \rangle|^2 \quad (\text{B-3})$$

$$\chi_{\text{DE}} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad (\text{B-4})$$

Para obter os parâmetros de JO deve-se igualar as forças de oscilador experimental e calculada, ou seja, fazendo a equação (B-1) igual a (B-2):

$$\frac{mc^2}{\pi\lambda^2 e^2 N} \Gamma = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda} \frac{1}{(2J+1)} \chi_{DE} S_{DE}(J, J')$$

$$S_{DE}^{\text{exp}}(J, J') = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2 \lambda N} \frac{(2J+1)}{\chi_{DE}} \Gamma \quad (\text{B-5})$$

A expressão (B-5) é chamada de linha de força de oscilador experimental, sendo a linha de força de oscilador calculada dada pela equação (B-3).

A equação (B-3) apresenta dependência com a matriz $U^{(t)}$ denominada matriz reduzida para as transições via dipolo elétrico forçado. Seus valores foram calculados para várias soluções e tabelados por Carnall et al. [63]. Esses valores não variam significativamente de uma matriz hospedeira para outra, devido ao efeito de blindagem da camada $4f$. A equação (B-3) apresenta ainda os fatores Ω_t (onde $t = 2, 4, 6$), denominados de parâmetros de JO. Eles são obtidos a partir dos dados de índice de refração, coeficiente de absorção e número de íons por centímetro cúbico da amostra, resolvendo um sistema de equações, otimizando o conjunto de parâmetros Ω_t . O número de equações será igual ao número de bandas de absorção e o número de incógnitas igual a três (Ω_2, Ω_4 e Ω_6).

As transições por dipolo magnético também devem ser levadas em consideração e desempenham um papel relevante nas transições de íons REs. Essas transições são geralmente algumas ordens de grandezas menores em comparação com as transições via dipolo elétrico em íons livres. Mas considerando que íons livres interagem com a matriz hospedeira através de perturbação, as intensidades de transições de dipolo elétrico são bem menores do observado para íons livres. Com isso algumas transições via dipolo magnético irão fazer significantes contribuições. A mais forte costuma ocorrer no infravermelho, mas exceções devem ser esperadas [94]. A linha de força calculada para dipolo magnético é escrita como o quadrado do elemento de matriz do operador de dipolo magnético. Além disso, ela conecta os estados fundamental e excitado [98], através da expressão (B-6):

$$S_{DM}^{\text{calc}}(J, J') = \left(\frac{eh}{4\pi mc} \right)^2 \left| \langle f^N \alpha SLJJ_z || \bar{L} + 2\bar{S} || f^N \alpha' S' L' J' J'_z \rangle \right|^2 \quad (\text{B-6})$$

As transições por dipolo magnético, assim como as por dipolo elétrico não ocorrem para todos os níveis, elas obedecem a regras de seleção dadas por:

- Dipolo Elétrico: $\Delta S = 0$; $|\Delta L| \leq 6$ e $|\Delta J| \leq 6$:
 - $J = 0 \Leftrightarrow J' = 0$ (transição proibida);
 - $J = 0 \Leftrightarrow J'$ ímpar (transições fracas);
 - $J = 0 \Leftrightarrow J' = 2, 4, 6$ (transições intensas).
- Dipolo Magnético: $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$.
 - $J = 0 \Leftrightarrow J' = 0$ (transição proibida).

Transições por quadrupolo elétrico podem também ocorrer, porém, sua contribuição para a força de oscilador é três ordens de grandeza menor que os valores medidos e podem, portanto, ser perfeitamente desprezadas [98].

Podemos verificar o desvio médio padrão da linha de força experimental e calculada, através da expressão:

$$\delta_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (S_{\text{exp}}^{(i)} - S_{\text{calc}}^{(i)})^2}{N_0 - P}} \quad (\text{B-7})$$

onde N_0 é o número de bandas de absorção analisadas e P o número de parâmetros de ajuste.

A determinação dos parâmetros de JO permite calcular propriedades espectroscópicas do sistema de interesse, como probabilidade de transição, tempo de vida radiativo, eficiência quântica de fluorescência, razão de ramificação e seção de choque.

A probabilidade de transição radiativa ou taxa de transição para uma transição eletrônica do estado $|f^N \psi' J'\rangle$ para o estado de menor energia $|f^N \psi J\rangle$ é calculada levando em consideração a interação dipolo elétrico e magnético. A probabilidade de transição é dada por [86]:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3} \frac{1}{(2J' + 1)} [\chi_{\text{DE}} S_{\text{DE}}^{\text{calc}}(J, J') + \chi_{\text{DM}} S_{\text{DM}}^{\text{calc}}(J, J')] \quad (\text{B-8})$$

onde: $\chi_{\text{DM}} = n^3$.

O tempo de vida calculado relaciona-se ao tempo de decaimento do elétron do estado excitado para o estado de menor energia. Usando a soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor, temos:

$$\tau_{\text{calc}} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J, J')} \quad (\text{B-9})$$

Outro parâmetro que desempenha papel importante é a razão de ramificação. Ela reflete a probabilidade de um nível emissor decair para um outro nível com energia mais baixa. Geralmente é expressa em (%) e a soma das razões de ramificação para um nível deve ser igual a um. A razão de ramificação apresenta dependência sob as probabilidades de transição e é dada por:

$$\beta(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')} = A(J, J')\tau_{\text{calc}} \quad (\text{B-10})$$

A eficiência quântica de fluorescência é obtida a partir dos valores de tempo de vida experimental (que considera processos radiativos e não-radiativos), e calculado (que considera apenas processos radiativos e por isso também chamado de tempo de vida radiativo). A eficiência quântica é dada por:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{calc}}} \quad (\text{B-11})$$

Finalmente e não menos importante, temos as seções de choque de absorção (σ_{abs}) e emissão (σ_{emi}). A primeira está relacionada com o coeficiente de absorção e o número de íons por centímetro cúbico, pela relação:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\alpha}{N} \quad (\text{B-12})$$

A seção de choque de emissão (σ_{emi}) é proporcional ao comprimento de onda de pico de emissão (λ_p) e inversamente proporcional à largura de linha efetiva da transição ($\Delta\lambda_{\text{ef}}$). A largura de linha é determinada pela área da banda de emissão dividida pela intensidade do pico. Temos que:

$$\sigma_{\text{emi}} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{\text{ef}}} A(J, J') \quad (\text{B-13})$$

A teoria de JO tem ajudado também a determinar algumas características do material em estudo, de acordo com o comportamento dos parâmetros (Ω_t) analisados. Para Tanabe et al. [65] o parâmetro Ω_2 é sensível a mudanças estruturais dos sítios dos íons REs. O aumento desse parâmetro indica assimetria ao redor do íon. Isso também é evidenciado em outros trabalhos [34, 35, 36, 37]. O parâmetro Ω_2 relaciona-se ainda com a covalência da ligação entre o íon Ln^{3+} e a rede, ele aumenta com o aumento da covalência ao redor do íon e vice-versa [12, 34, 38].

Quando aumentamos demasiadamente a concentração de RE em matrizes vítreas, há diminuição da covalência da ligação do Ln^{3+} com o oxigênio e com isso o valor Ω_2 diminui. A covalência também é afetada pela basicidade ótica, isto é, densidade de elétrons sobre o íon. O aumento da basicidade ocasiona aumento da covalência e com isso aumento no valor de Ω_2 [18]. Rayappan et al. [61] afirma que o parâmetro Ω_2 é fortemente influenciado pela presença de duas transições hipersensitivas ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}({}^2\text{H}_{11/2})$, elevando seu valor. Em vidros fluoretos o valor de Ω_2 é menor do que em vidros óxidos, isso é atribuído ao maior gradiente do campo elétrico por íons de óxidos bivalentes comparados com fluoretos monovalentes [99].

Na literatura não há tantas informações sobre os parâmetros Ω_4 e Ω_6 , (sobre Ω_4 as informações são ainda mais escassas), quanto Ω_2 . Eles não foram aparentemente estudados de forma detalhada. Sabe-se que estão relacionados com a rigidez e viscosidade de suas matrizes [100]. Sabe-se também que Ω_4 e Ω_6 não estão diretamente relacionados com a simetria do campo ligante ao redor dos REs mas, com a sua basicidade. Ambos diminuem à medida que densidade de elétrons aumenta [18]. Eles dependem do meio dielétrico e são afetados pelas transições vibrônicas dos íons REs conectados aos átomos ligantes [101]. Para as transições hipersensitivas ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}({}^2\text{H}_{11/2})$ uma influência um tanto pequena é sentida por Ω_6 e moderada influência é recebida por Ω_4 , quando comparados a Ω_2 [61].

Individualmente, Ω_6 está relacionado às integrais de sobreposição dos orbitais $4f$ e $5d$ [36, 39]. Tanabe et al. [102] relata que as probabilidades de transição radiativas de ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($0,55 \mu\text{m}$) e ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($1,5 \mu\text{m}$) dependem fortemente de Ω_6 desde que as matrizes de elementos $U^{(2)}$ e $U^{(4)}$ tenha valores negligenciáveis. Portanto o conhecimento de Ω_6 tem particular interesse e importância, uma vez que transições em $1,5 \mu\text{m}$ são usadas para amplificadores óticos e em $0,55 \mu\text{m}$ para

processos de emissão por “upconversion”. Tanabe [102] também evidencia que Ω_6 aumenta com o aumento da ionicidade do RE ligado a oxigênio, ou flúor, adquirindo valores maiores do que em vidros óxidos.

Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 ainda nos fornecem o fator de qualidade espectroscópica que caracteriza matrizes vítreas dopadas com REs, através da razão Ω_4/Ω_6 [100]. Tal fator é utilizado para inferir sobre o potencial para aplicação em fotônica dos materiais analisados. Quanto maior o valor do fator de qualidade espectroscópica mais adequado será para aplicações em dispositivos fotônicos, pois prediz uma maior seção de emissão estimulada [88].

O Íon de Érbio

O érbio possui número atômico 68, apresenta configuração eletrônica $4f^2 6s^2$ e cor característica rosa. O motivo do interesse de pesquisadores pelo íon de Er^{3+} é principalmente, por causa do seu potencial para aplicação em lasers e amplificação de sinais em sistemas de fibra ótica em 1.5 μm , devido à transição $^4I_{13/2}$ para $^4I_{15/2}$ [19, 24], além de ser comercialmente acessível [7]. O nível $^4I_{13/2}$ é separado por um grande gap de energia (aproximadamente 6500 cm^{-1}) em relação ao nível fundamental. Com isso seu tempo de vida é longo e na maioria das vezes radiativo. O valor do tempo de vida é em torno de 10 μs e varia dependendo da matriz hospedeira e da concentração de érbio. Esse longo tempo de vida permite inversão da população entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ com uma, a priori, fraca fonte de bombeio [86]. O diagrama dos níveis de energia do érbio é mostrado na Figura B-3.

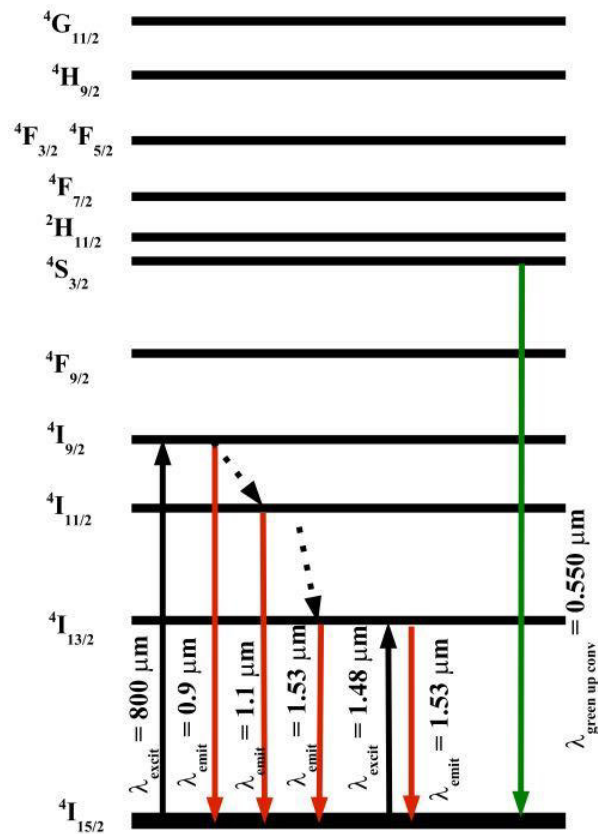


Figura B-3: Níveis de energia do érbio [103].

As transições levam aos mais altos níveis de energia, os estados de energia podem ser observados pelas medidas de absorção, como vemos na Figura B-4. Os vários picos correspondem às transições entre os estados $4I_{15/2}$ levando aos mais altos estados.

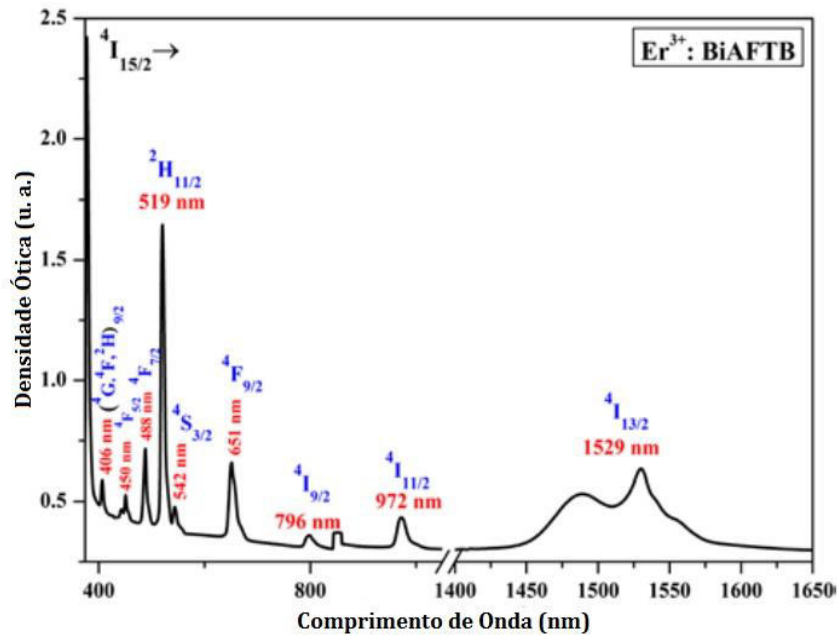


Figura B-4: Espectro de absorção do érbio [104].

Lasers são dispositivos capazes de gerar e amplificar sinais coerentes de luz. Os elementos essenciais de um laser consistem em: um meio ativo (átomos, moléculas ou íons em estado sólido, líquido ou gasoso), que gera e amplifica luz em níveis apropriados; um processo de bombeio para excitar o meio ativo a mais altos níveis quânticos de energia e um sistema ótico que forneça uma resposta à excitação [90]. Com isso alguns autores como Yamane et al. [7], Huang et al. [105], além de Henderson e Bartram [106], reforçam o potencial do érbio para meio ativo de lasers de estado sólido. Yamane ainda cita que os lasers que utilizam érbio apresentam potência superior aos que utilizam neodímio, outro íon RE largamente utilizado na fabricação de materiais fotônicos.

Sobre a amplificação de sinais em sistemas de transmissão de fibra ótica, sabemos que é de grande utilidade. Uma vez que o sinal de entrada diminui com a distância devido a atenuação e dispersão, é necessário encontrar uma forma de diminuir tal perda. Originalmente para a amplificação usava-se dispendiosos repetidores que transformavam os pulsos óticos em sinais eletrônicos e os recriavam. Atualmente são utilizados sistemas operacionais que utilizam fibras óticas dopadas com érbio como ativador, que amenizam os problemas citados acima [4].

Amplificadores em fibras óticas utilizando érbio foram aperfeiçoados em 1989, utilizam radiação de bombeio de 1.48 e 0.98 μm . A seção amplificadora mede em

torno de 30 m de um único modo de núcleo de fibra, contendo algumas partes por milhão de Er^{3+} . Tal seção é iluminada por um laser de diodo semiconductor em uma frequência adequada para levar o sinal. Os comprimentos de onda mais comuns usados são 980, 1480, e 1550 nm. Os íons de érbio transferem energia do laser para o pulso à medida que atravessam as seções da fibra ótica [4]. Com o intuito de otimizar as propriedades do érbio para fazer uso delas de maneira mais eficiente, diferentes matrizes vítreas e cristalinas são utilizadas como hospedeiras.

Apêndice C

Apêndice C: Cálculo dos Parâmetros de Judd Ofelt

Neste apêndice serão descritos os procedimentos empregados no cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt (JO), para a amostra vítrea BBOEr1.0. Para o cálculo dos parâmetros de JO (Ω_t , onde $t = 2, 4$ e 6) são necessários:

- i. O espectro de absorção da amostra;
- ii. O número de íons do elemento terra rara por centímetro cúbico;
- iii. O índice de refração da amostra.

Com esses dados em mãos podemos calcular as intensidades de linhas força de oscilador experimental. A intensidade das linhas força é dada pela expressão:

$$S_{DE}^{exp}(J, J') = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2 N} \frac{1}{\lambda} \frac{(2J+1)}{\lambda} \left[\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \Gamma \quad (C-1)$$

onde h é a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-27}$ gcm²/s); c é a velocidade da luz no vácuo ($2,9979 \cdot 10^{10}$ cm/s); J é o momento angular total do estado fundamental dos íons ativadores ($J = 15/2$ para o estado $^4I_{15/2}$ dos íons de Er^{3+}); e é a carga do elétron ($4,81 \cdot 10^{-10}$ stc, sendo que $stc^2 = g \cdot cm^3/s^2$); λ é comprimento de onda da transição J e J' ; $n = n(\lambda)$ é o índice de refração para o comprimento de onda região que estamos analisando; N é a concentração de íons ativadores (íons/cm³) e Γ é a integral da curva do coeficiente de absorção óptico em função do comprimento de onda (nm/cm). Lembrando que obtemos o coeficiente de absorção, $\alpha(\lambda)$, a partir da curva de absorbância, na qual utilizamos a lei de Lambert Beer e a espessura da amostra l , para obter $\alpha(\lambda)$ normalizado pela espessura da amostra. Dessa forma omitimos l na expressão da força de oscilador por já ter sido absorvido por Γ .

O cálculo do número de íons de Er^{3+} por cm³ presente na amostra vítrea BBOEr1.0 é detalhado abaixo e foi feito com base na referência [107]. Os dados necessários para o cálculo estão presentes na Tabela C-1. O valor da densidade adotado no cálculo é aquele obtido pelo princípio de Arquimedes.

- **Fórmula: $60\text{B}_2\text{O}_3+40\text{BaO}+1\text{Er}_2\text{O}_3$ (mol%)**

Tabela C-1: Composição, massa molar e concentração dos componentes da amostra BBOEr1.0 para o cálculo da densidade Er^{3+} (1.0% em mol).

Composto	Massa Molar (g/mol)	Concentração (%)	Contribuição no mol do vidro (g)
B_2O_3	69.6182	60	41.77092
Bao	153.5	40	61.4
Er_2O_3	382.56	1	3.8256
Mol da Amostra vítrea BBOEr1.0			106.9965
Densidade da amostra (g/cm³)			3.83

1 mol de Er_2O_3 (382.52 g) contém 334.52 g de Er^{3+} . Temos ainda que Er_2O_3 possui dois átomos de érbio ($2 \times 167.259 = 334.52$ g) e 3 átomos de oxigênio ($3 \times 16 = 48$ g).

$$382.56 \rightarrow 100\%$$

$$334.52 \rightarrow X$$

Logo, temos que: $X = 87.44\%$ (em massa) de Er^{3+} em 6.02×10^{23} moléculas ou em 382.56 g de Er_2O_3 .

A contribuição de érbio no mol de vidro é 3.8256 g (1% de 382.56 g). Teremos dessa forma:

$$3.8256 \text{ g de } \text{Er}_2\text{O}_3 \rightarrow 100\%$$

$$Y \text{ g de } \text{Er}^{3+} \rightarrow 87.44\%$$

Obtemos então $Y = 3.3451$ g de Er^{3+} em 1 mol de vidro.

$$6.02 \cdot 10^{23} \text{ íons} \rightarrow 167.26 \text{ g}$$

$$z \text{ íons} \rightarrow 3.3451 \text{ g}$$

$$\rightarrow z = 12.04 \times 10^{21} \text{ íons de érbio em um mol de vidro.}$$

E finalmente, utilizando o valor da densidade da amostra (3.83 g/cm³), temos:

$$\text{Em } 106.99652 \text{ g de vidro} \rightarrow 12.04 \times 10^{21} \text{ íons}$$

$$\text{Em } 1 \text{ cm}^3 \text{ temos } 3.83 \text{ g} \rightarrow N \text{ íons}$$

$$N = 4.31 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$$

Uma forma simplificada para calcular o número de íons por centímetro cúbico é utilizando a expressão:

$$N = \frac{\rho n_{\text{moles}} N_A}{MM_{\text{amostra}}} \quad (\text{C-2})$$

onde ρ é a densidade da amostra, n é o número de moles do terra-rara, N_A é o número de Avogadro (6.02×10^{23} íons) e MM_{amostra} é a massa molar da amostra.

$$n_{\text{moles}} = \frac{3.3452}{167.26} = 0.02 \text{ moles}$$

3.3452 corresponde a 1% da massa do érbio contido em 1 mol de Er_2O_3 . Com isso teremos:

$$N = \frac{(3.83) \times (0.02) \times (6.02 \times 10^{23})}{106.9965} \rightarrow N = 4.31 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$$

De posse agora do número de íons por centímetro cúbico, índice de refração e área de pico de absorção, podemos calcular a linha de força de dipolo elétrico. A rotina para o cálculo dos parâmetros de JO foi feita no programa Excel, conforme descrito na referência [108]. Abaixo são apresentadas as tabelas com os dados obtidos e calculados.

$S'LJ'/^4I_{15/2}$	λ (nm)	Área (nm/cm)	J	Índice de Refração
$^4I_{13/2}$	1532	139.125	7.5	1.6
$^4I_{11/2}$	975	20.8908	7.5	1.6
$^4I_{9/2}$	800	6.79515	7.5	1.6
$^4F_{9/2}$	651	32.6946	7.5	1.6
$^4S_{3/2}$	544	2.91442	7.5	1.6
$^2H_{11/2}$	521	80.1901	7.5	1.6
$^4F_{7/2}$	488	16.1487	7.5	1.6
$^4F_{3/2} + ^4F_{5/2}$	451	5.37895	7.5	1.6
$^2H_{9/2}$	407	4.68455	7.5	1.6
$^4G_{11/2}$	378	74.1625	7.5	1.6
$^4G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^4G_{7/2}$	365	13.5949	7.5	1.6

O cálculo dos parâmetros de JO é realizado através do método de mínimos quadrados. Sua utilização é necessária devido à complexidade do sistema, uma vez que o número de equações obtidas é maior que o número de incógnitas.

$$\Omega = (M^T M)^{-1} M^T S_{DE}^{exp} \quad (C-3)$$

M corresponde à matriz do tensor de elétrons para as transições do Er³⁺ obtidos por Kaminskii et al. [109] e S_{DE}^{exp} é a linha de força de dipolo elétrico experimental. As transições que apresentam contribuições de mais e um nível, tiveram seus elementos somados.

$[U(2)]^2$	$[U(4)]^2$	$[U(6)]^2$	$S_{exp}(cm^2)$	$S_{calc}(cm^2)$
0.0195	0.1173	1.4316	1.71074E-20	1.72953E-20
0.0282	0.0003	0.3953	5.73249E-21	5.28571E-21
0	0.1732	0.0099	2.27249E-21	3.05273E-21
0	0.5354	0.4619	1.34366E-20	1.37724E-20
0	0	0.2211	1.43333E-21	2.22268E-21
0.7125	0.4123	0.0925	4.11790E-20	4.09752E-20
0	0.1468	0.6266	8.85341E-21	8.80218E-21
0	0	0.3505	3.19090E-21	3.52352E-21
0	0.019	0.2255	3.07940E-21	2.59088E-21
0.9181	0.5261	0.1171	5.24911E-20	5.26898E-20
0.0219	0.263	0.3154	9.96497E-21	8.66983E-21

A linha de força de dipolo elétrico é escrita com correção para a transição $^4I_{13/2}$, onde foi subtraída linha de força de dipolo magnético para a transição $4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$.

$$S_{DM}^{calc} = \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \alpha S L J J_z | (L + 2S) | f^N \alpha' S' L' J' J'_z \rangle \right|^2 \quad (C-4)$$

$$S_{DM}^{calc} = 7.18884 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$$

Elemento de matriz para o dipolo magnético segundo a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$:

$$\begin{aligned} \langle SLJ|(L + 2S)|S'L'J' \rangle &= \langle SLJ|(L + 2S)|S'L'J - 1 \rangle \\ \langle SLJ|(L + 2S)|S'L'J' \rangle &= \delta(s, s')\delta(L, L') \sqrt{\frac{[(S + L + 1)^2 - J^2][J^2 - (L - S)^2]}{4J}} \end{aligned} \quad (C-5)$$

Usando notação espectroscópica: ${}^{2S+1}L_J \rightarrow 2S + 1 = 4 \rightarrow S = 3/2$. Temos ainda que $L = 6$ e $J = 15/2$.

Resolvendo o sistema de equações, obtemos os parâmetros de intensidade de JO. A linha de força calculada é descrita pela seguinte equação:

$$S_{DE}^{calc} = \Omega_2[U^{(2)}]^2 + \Omega_4[U^{(4)}]^2 + \Omega_6[U^{(6)}]^2 = M\Omega \quad (C-6)$$

O conjunto de parâmetros de JO só será aceitável se todos os Ω_t forem positivos. O melhor conjunto será aquele que minimiza o desvio quadrático médio.

$\Omega_2(cm^2)$	$4.63372. 10^{-20}$
$\Omega_4(cm^2)$	$1.70509. 10^{-20}$
$\Omega_6(cm^2)$	$1.00528. 10^{-20}$

O desvio médio quadrático (δ_{rms}) é calculado através da expressão:

$$\begin{aligned} \delta_{rms} &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (S_{exp}^{(i)} - S_{calc}^{(i)})^2}{N_0 - P}} \\ \delta_{rms} &= 6.79147. 10^{-22} \end{aligned} \quad (C-7)$$

N_0 corresponde ao número de bandas de absorção analisadas (analisamos 11 bandas) e P é o número de parâmetros de ajuste, (no nosso caso 3). O desvio médio quadrático é importante pois, verifica quão precisos são os valores dos parâmetros de JO.

Podemos calcular outros parâmetros como a taxa de transição, probabilidade de transição e tempo de vida radiativo através da linha de força de dipolo elétrico calculado:

S'L'J'	Energia (cm ⁻¹)	λ (nm)	J	n	S _{DE} ^{calc} (cm ²)	S _{DM} ^{calc} (cm ²)	A _{JJ'} ^{DE} (s ⁻¹)	A _{JJ'} ^{DM} (s ⁻¹)	τ(s)
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	6527.42	1532	6.5	1.6	1.7295x10 ⁻²⁰	7.18884x10 ⁻²¹	91.9119	42.3307	0.007449
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	10256.41	975	5.5	1.6	5.2857x10 ⁻²¹		127.1326		
⁴ I _{13/2}	3729.00	2682	5.5	1.6	1.5368x10 ⁻²⁰	9.50448x10 ⁻²¹	17.7642	12.1737	0.006366
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	12500.00	800	4.5	1.6	3.0527x10 ⁻²¹		159.5022		
⁴ I _{13/2}	5972.58	1674	4.5	1.6	7.3991x10 ⁻²¹		42.1711		
⁴ I _{11/2}	2243.59	4457	4.5	1.6	2.5660x10 ⁻²¹	7.14799x10 ⁻²¹	0.7752	2.3929	0.004881
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	15360.98	651	4.5	1.6	„3772x10 ⁻²⁰		1335.414		
⁴ I _{13/2}	8833.57	1132	4.5	1.6	3.7997x10 ⁻²¹		70.0653		
⁴ I _{11/2}	5104.57	1959	4.5	1.6	1.6360x10 ⁻²⁰		58.2115		
⁴ I _{9/2}	286098	3495	4.5	1.6	6.3096x10 ⁻²¹	7.18884x10 ⁻²¹	3.952	42.3307	0.000681

O exemplo foi feito para transições ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2} e ⁴F_{9/2} para o nível fundamental ⁴I_{15/2}. Os elementos das matrizes intermediárias também foram tabelados por Kaminskii et al. [109]. As energias de transição foram obtidas transformando os respectivos comprimentos de onda em nm para cm⁻¹. Para as probabilidades de transição radiativa por dipolo elétrico e magnético, além do tempo de vida radiativo, foram utilizadas respectivamente as seguintes expressões:

$$A_{DE} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3} \frac{1}{(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{DE}^{calc} \quad (C-8)$$

$$A_{DM} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3} \frac{1}{(2J+1)} n^3 S_{DM}^{calc} \quad (C-9)$$

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J, J')} = \frac{1}{(A_{DE} + A_{DM})} \quad (C-10)$$

$A(J, J')$ é a soma das probabilidades de transição de todos os níveis abaixo do nível emissor.

Se tivermos o tempo de vida experimental podemos ainda calcular a eficiência quântica da transição que se referem esses tempos, dada pela razão entre os tempos de vida experimental e calculado, ou seja:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (C-11)$$

Um outro parâmetro que pode ser obtido através de valores das probabilidades de transição é a razão de ramificação. A razão de ramificação é uma probabilidade de transição relativa e através dela é possível ter conhecimento da possibilidade de uma emissão estimulada por um dado canal luminescente. A expressão para a razão de ramificação é dada por:

$$\beta(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')} = A(J, J') \tau_{rad} \quad (C-12)$$

As seções de choque de emissão e absorção também podem ser obtidas. A seção de choque de emissão é obtida também através da probabilidade de transição. Já a seção de choque de absorção através do coeficiente de absorção. Elas são dadas respectivamente por:

$$\sigma_{emi} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{ef}} A(J, J') \quad (C-13)$$

onde λ_p é o comprimento de onda de pico de emissão (em cm), $\Delta\lambda_{ef}$ é a razão entre a área de pico e sua intensidade, sua unidade é dada em cm. A unidade de σ_{emi} é dada em cm^2 .

$$\sigma_{abs} = \frac{\alpha}{N} \quad (C-14)$$

onde N , como definido anteriormente, é o número de íons por cm^3 .

Apêndice D

Apêndice D: Artigos publicados ou em fase de publicação

Publicado:



Influence of BaX_2 ($X = \text{Cl}, \text{F}$) and Er_2O_3 concentration on the physical and optical properties of barium borate glasses

A.L. Martins Jr.^a, C.A.C. Feitosa^a, W.Q. Santos^b, C. Jacinto^b, C.C. Santos^{a,*}

^a Departamento de Física, CCET, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580, São Luís MA, Brazil

^b Grupo de Nano-Fotônica e Imagens, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceió, AL, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Oxyhalide glass
Barium borate glass
Erbium
Judd-ofelt
Luminescence

ABSTRACT

Er^{3+} ions doped oxyhalide barium borate glasses were prepared by means of conventional melt quenching technique. In the studied glass system, besides the Er^{3+} doping, barium oxide was partially replaced by BaF_2 and/or BaCl_2 . The amorphous nature of as-prepared glasses was confirmed by X-ray diffraction patterns. The effects of the compositional changes were investigated through spectroscopic techniques such as optical absorption, emission and decay lifetime. It was found that the luminescence and decay lifetime of Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition are affected by both Er^{3+} doping and halide insertions. By applying the Judd-Ofelt (JO) theory, the JO intensity parameters (Ω_t , $t = 2, 4$, and 6) were calculated, and the trend $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ was found, which is in accordance with previous studies. Optical properties such as electric and magnetic dipole transition probabilities, fluorescence branching ratios, integrated emission cross sections and radiative lifetimes were also obtained and discussed for many excited states of Er^{3+} ions. The lifetime of the ${}^4\text{F}_{13/2}$ excited level was measured and compared with the calculated one.

Em fase de preparação:

Effect of BaX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) and Er_2O_3 content on the vibrational, thermal, spectroscopy linear and non-linear optical properties of $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ glasses. Antonio Luiz Martins Jr et al.

Structural, thermal and optical properties of Er^{3+} -doped chloride barium borate glasses. Antonio Luiz Martins Jr. et al.

Crystallization kinetics of oxyhalide barium borate glasses by non-isothermal method. Antonio Luiz Martins Jr. et al.