



Universidade Federal de Alagoas
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA
Doutorado

ANDRÉA DE LIMA FERREIRA NOVAIS

Vidro de Chumbo-Fosfato $Pb_3(PO_4)_2$ com altas dopagens de Neodímio

**Maceió
2015**

ANDRÉA DE LIMA FERREIRA NOVAIS

Vidro de Chumbo-Fosfato $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com altas dopagens de Neodímio

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da matéria condensada da Universidade Federal de Alagoas, como requisito necessário para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho.

**Maceió
2015**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

N936v Novais. Andréa de Lima Ferreira.
Vidro de chumbo-fosfato $Pb_3(PO_4)_2$ com altas dopagens de neodímio / Andréa de Lima Ferreira Novais . – 2015.
150 f. : il.

Orientador: Marcos ViniciusDias Vermelho.

Tese (doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 123--132.

Apêndices: f. 133-150.

1. Matéria Condensada. 2. Óptica em laser. 3. Íon terra rara (Nd³⁺). 4. Matriz vítrea fosfato. 5. Teoria de Judd-Ofelt. 6. Espectroscopia vibracional. I. Título.

CDU: 535.33/34



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

“Vidro de chumbo-fosfato $Pb_3(PO_4)_2$ com altas dopagens de neodímio”

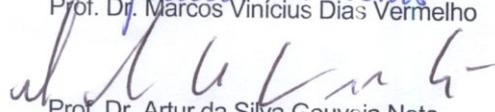
por

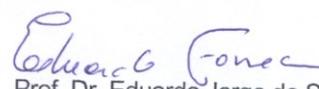
Andréa de Lima Ferreira Novais

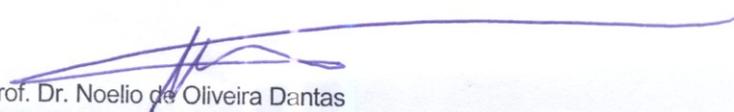
A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinicius Dias Vermelho (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Artur da Silva Gouveia Neto, do Instituto de Física da Universidade de Alagoas, Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Noelio de Oliveira Dantas, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia e André de Lima Moura, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas, consideram a candidata aprovada com grau “___”.

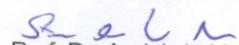
Maceió, 31 de julho de 2015


Prof. Dr. Marcos Vinicius Dias Vermelho


Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto


Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca


Prof. Dr. Noelio de Oliveira Dantas


Prof. Dr. André de Lima Moura

Dedicado aos meus pais,
Manoel Ferreira e Maria José Ferreira, vocês são o
símbolo do *Amor*.

Ao meu irmão Gutemberg de Lima Ferreira, muitas
saudades (*in memoriam*).

Ao Érico pela sabedoria e paciência.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas (IF/UFAL) pelo apoio financeiro, indispensável à realização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho pela paciência, disponibilidade e pelas discussões acadêmicas.

À todos professores e estudantes do Grupo de Fotônica e Fluídos Complexos-GFFC do IF/UFAL e à todos os estudantes e professores da Pós-graduação do IF/UFAL.

Ao Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva da UFC (Universidade Federal do Ceará) obrigada por permitir que as medidas de DRX, Raman e FTIR fossem realizadas em seus laboratórios. Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Noelio O. Dantas, Artur da S. Gouveia Neto, Eduardo Jorge da S. Fonseca e André de L. Moura.

Aos meus pais, Manoel Ferreira Neto e Maria José de Lima Ferreira. Aos meus irmãos: Any Mércia, Alda Mery, Ana Lúcia, Adriana, Marcos Antônio, Antônio Fernando, Gutemberg (*in memoriam*) e Douglas. Aos meus sobrinhos: Tiago, Filipe, Juliana, Rayssa, Douglas e Rayan. Aos meus cunhados: Robervaldo Medeiros, Roberto Falcão, Rosemeire Damasceno e Rita de Cássia.

Ao Érico Novais que assim como eu, prefere uma relação discrição, mas cheia de respeito. Obrigada por tudo!!!

Ao Paulo Borges, Amadeu Bandeira, Lidiane Omena, Neto Leão, Emanuelle Satiko, Ana Paula Praxedes, Alexsandro Pereira, Wellington Freire, Valdemir Chaves, Alex Costa, Tamires Ribeiro, Carlos, Elton Malta e Sybelle Malta. À Nuccia Sousa, por me acolher em seu apartamento no início do doutorado e pelas discussões acadêmicas. À Renata Castro, pelas tapiocas nos fins de tarde e pelos momentos de descontração.

Ao pessoal da secretária da Pós-graduação do IF/UFAL, em particular, ao Fellipe Ernesto Barros e Victor Xavier Brito e ao pessoal do apoio na pessoa de Jane.

Gostava tanto de você
Não sei por que você se foi
Quantas saudades eu senti
E de tristezas vou viver
E aquele adeus não pude dar

Tim Maia

À Gutemberg de Lima Ferreira
(in memoriam)

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades estruturais e ópticas do sistema vítreo fosfato de chumbo $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com altas concentrações de Nd^{3+} . Esses vidros foram produzidos pelo método de fusão/resfriamento. As condições de síntese como a temperatura de fusão dos componentes, foram otimizadas com o objetivo de obter boa qualidade óptica e resistência química para posterior preparação de fibras ópticas, circuitos ópticos integrados entre outros dispositivos. Medidas relativas à difração de raios X revelaram estruturas amorfas em toda a faixa. A janela óptica determinada por espectroscopia de absorção está compreendida entre 300 e 2750 nm. A análise baseada na teoria de Judd-Ofelt foram feitas baseadas nos espectros de absorção das bandas individualizadas. A determinação dos parâmetros fenomenológicos além de permitir a determinação de parâmetros espectroscópicos relevantes, tais como, tempo de vida radiativo, eficiência quântica de luminescência e razão de ramificação, evidenciou pouca alteração na estrutura cristalina da rede vítrea. Só foi observado alteração na distribuição da densidade eletrônica nos íons terras raras para altas concentrações destes dopantes. A espectroscopia Raman mostrou deslocamentos espectral nas regiões entre $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ e $1150\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ sugerindo alterações nas ligações da rede fosfato $(\text{PO}_4)^{3-}$ e $(\text{PO}_2)_{as}$, respectivamente. Medidas de espectroscopia por transformada de Fourier, na região de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$, mostraram um aumento no teor de OH^- com o aumento da concentração de Nd^{3+} . Este resultado foi atribuído ao aumento da higroscopia da amostra e está em oposição aos resultados das análises relativas a energia de Urbach que indicaram redução na desordem da densidade de estados localizados. As medidas relativas ao tempo de vida nas matrizes sem tratamento e com tratamento térmico mostraram que não houve alteração na estrutura. Ao comparar os tempos de vida experimentais e radiativos foi observado uma mudança brusca entre esses dois parâmetros que pode estar relacionada a uma possível alteração na matriz. Os resultados obtidos neste trabalho contribuem com as pesquisas sobre materiais que podem ser utilizados como meios ativos para lasers de estado sólido na região do infravermelho próximo, bombeados por lasers de diodo de alta potência disponíveis no mercado a baixo custo.

Palavras-chave: Materiais ópticos. Propriedades ópticas. Efeitos de radiação. Luminescência. Matriz vítrea fosfato. Íon terra rara.

ABSTRACT

In this work, the structural and optical properties of vitreous lead phosphate system were investigated $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ with high concentrations of Nd^{3+} . These glasses were produced by melting/cooling method. The synthesis conditions such as the melting temperature of the components have been optimized in order to obtain good optical quality and chemical resistance for subsequent preparation of optical fibers, optical integrated circuits and other devices. Measures for the X-ray diffraction revealed amorphous structures across the track. The optical window determined by absorption spectroscopy is between 300 and 2750 nm. The analysis based on Judd-Ofelt theory were made based on the absorption spectra of the individual bands. The determination of the phenomenological parameters and allows the spectroscopic determination of relevant parameters such as radiative lifetime, quantum efficiency and luminescence branching ratio, showed little change in the crystalline structure of the glass network. However, it was observed changes was observed in the distribution of electron density in the rare earth ions to highest concentrations of these dopants. The Raman spectroscopy showed spectral shifts between regions $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ and $1150\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ suggesting changes in phosphate network connections $(\text{PO}_4)^{3-}$ e $(\text{PO}_2)_{as}$, respectively. Spectroscopy measurements Fourier transform in the region $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ showed an increase in content OH^- with increasing concentration of Nd^{3+} . This result was attributed to increased hygroscopic sample because it is in opposition to the results of analyzes of the Urbach energy that indicated reduction in clutter density of localized states. The measures relating to the lifetime in the arrays without treatment and with heat treatment showed no change in the structure. By comparing the experimental and radiative lifetimes was observed a change abrupt between these two parameters may be related to a possible level changes in the matrix. The results obtained in this study contribute to research on materials that may be used as active means for solid-state lasers in the near infrared region, pumped by high-power diode lasers available on the market at low cost.

Keywords: Optical materials. Optical properties. Radiation effects. Luminescence. Glass Phosphate matrix. Rare earth ion.

Lista de Figuras

2.1	Varição de parâmetros termodinâmicos para formação vítrea. Em (a) variação do volume específico em função da temperatura para materiais vítreos e cristalinos. Em (b) variação do calor específico em função da temperatura para materiais vítreos e cristalinos.	5
2.2	Varição da viscosidade com a temperatura para materiais vítreos e cristalinos.	6
2.3	Representação das fases antes (1) e depois (2) da formação de aglomerados. Considerando que na teoria clássica de nucleação o vapor é mantido à temperatura T e pressão P constantes e o potencial químico inicial μ^{inicial} não varia nos estados 1 e 2.	11
2.4	Varição da energia livre com o raio da partícula para a formação de um núcleo sólido esférico a partir de um líquido.	13
2.5	Esquema da nucleação heterogênea de um sólido em um líquido.	14
2.6	Representação da nucleação heterogênea em comparação com a nucleação homogênea.	15
2.7	Varição da taxa de nucleação (I) que mede o número de núcleos produzidos em unidade de volume por unidade de tempo e da taxa de crescimento (U) que é a taxa com que as partículas crescem em função da temperatura de fusão T_f	16
2.8	Estrutura bidimensional. Em (a) vidro silicato. Em (b) vidro fosfato.	18
2.9	Representação dos sítios Q^i do grupo dos fosfatos e sua classificação. Em (a) $O/P=2,5$ ultrafosfatos. Em (b) $O/P=3,0$ metafosfatos. Em (c) $O/P=3,5$ pirofosfatos e em (d) $O/P=4,0$ ortofosfatos.	19
2.10	Esquema das estruturas de rede para vidros fosfato binários correspondentes às três regiões características definidas pelo O número de oxigênios terminais por metal, N_{TO}	20

2.11	Espectro de transmissão das famílias dos vidros silicatos, óxido de metais pesados e calcogenetos.	21
3.1	Diagrama dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes e as emissões laser conhecidas na literatura, representadas pelas setas descendentes. Os comprimentos de onda das emissões estão em unidades de μm	25
3.2	Efeitos das diferentes contribuições do hamiltoniano total do sistema.	26
3.3	Diagrama dos níveis de energia do neodímio e suas respectivas emissões quando bombeado por um laser operando em 800 nm.	29
3.4	Representação esquemática da transferência de energia entre o doador (D) e aceitador (A). Em (a) radiativa ressonante. Em (b) não radiativa ressonante. Em (c) assistida por fônons. Em (d) relaxação cruzada.	30
3.5	Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos. Em a) relaxação cruzada. Em b) migração de excitação.	31
3.6	Representação de um sistema com transferência de energia entre o íon doador D e o íon aceitador A e suas coordenadas relativas.	34
3.7	Espectro de emissão do sensibilizador g_S normalizado. Espectro de absorção do ativador g_A normalizado e sua sobreposição.	39
4.1	Variação de diferentes tipos de polarização com o tempo sob um campo elétrico E. Tempo de polarização e despolarização para diferentes processos.	42
4.2	Representação do processo de difração de raios X. Em (a) difração em escala atômica. Em (b) representação da Lei de Bragg.	43
4.3	Em (a) radiação K_α e K_β considerando as camadas atômicas (KLM). Em (b) transições de níveis atômicos de energia.	44
4.4	Representação dos padrões de difração de raios X e suas respectivas estruturas bidimensionais. Em (a) difratograma de uma estrutura vítrea. Em (b) estrutura amorfa bidimensional. Em (c) difratograma característico de uma estrutura cristalina. Em (d) representação bidimensional de um cristal.	45
4.5	Espectro característico de análise térmica diferencial realizada em vidros.	46

4.6	Polarização eletrônica de um átomo em relação ao seu núcleo sob influência de um campo externo (E).	49
4.7	Região de transparência de um vidro em função do índice de refração.	50
4.8	Interação da radiação com a matéria.	52
4.9	Densidade de estados em semicondutores amorfos. A área em azul representa os estados localizados.	57
4.10	Densidade de estados ($N(E)$) e mobilidade (μ) em função da energia de um semicondutor amorfo. A área em azul representa os estados localizados.	58
4.11	Taxa de decaimento não radiativo em função do gap de energia para vários sistemas vítreos.	64
4.12	Diagrama dos níveis de energia do neodímio, considerando as transições radiativas (W_R).	65
4.13	Taxa de supressão da luminescência devido a contaminação por radicais OH^- em vários vidros fosfatos em função da concentração de Nd^{3+}	67
4.14	Representação do espalhamento Raman. A frequência vibracional da rede cristalina ν_m	72
4.15	Varição do elipsóide do tensor polarizabilidade durante as vibrações normais da água (H_2O).	75
4.16	Diagrama esquemático do espalhamento Raman Stokes de primeira ordem para o modelo quântico.	76
4.17	Espalhamento Raman ressonante. Em (a) ressonância com o fóton incidente. Em (b) ressonância com o fóton espalhado para o processo Stokes. Em (c) ressonância com o fóton incidente. Em (d) ressonância com o fóton espalhado para o processo Anti-Stokes.	78
4.18	Região do infravermelho no espectro eletromagnético.	80
4.19	Representação da espectroscopia no infravermelho.	81
4.20	Modos vibracionais para a molécula de CO_2 . Molécula linear $3N-5$ (3×3 átomos- $5 = 4$ modos vibracionais). Os sinais + e - indicam os movimentos perpendiculares ao plano da página.	82
4.21	Modos vibracionais para o grupo funcional CH_2 . Grupo funcional não-linear (3×4 átomos- $6 = 6$ modos vibracionais). Os sinais + e - indicam os movimentos perpendiculares ao plano da página.	82

5.1	Imagem dos vidros fosfatos de chumbo $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.	84
5.2	Padrão de difração de raios X das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0$ e 25 peso%. A curva em azul representa a matriz pura ($x = 0$ peso%). A curva em preto corresponde a matriz dopada ($x = 25$ peso%).	85
5.3	Curvas DTA das amostras $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. Em (a) $x = 0\text{Nd}$. Em (b) $x = 5\text{Nd}$. Em (c) $x = 10\text{Nd}$. Em (d) $x = 15\text{Nd}$. Em (e) $x = 20\text{Nd}$. Em (f) $x = 25\text{Nd}$ peso%.	86
5.4	Temperaturas de transição vítrea (T_g), curva em preto (quadrado). Temperatura de cristalização (T_c), curva em vermelho (círculo). Diferença entre as duas temperaturas, $\Delta T = T_c - T_g$, curva em azul (estrela) em função da quantidade de $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso% dos vidros $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.	87
5.5	Análise térmica diferencial das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.	88
5.6	Medidas das densidades das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.	91
5.7	Raio iônico das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.	92
5.8	Refratividade molar das amostras vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.	93
5.9	Medidas dos índices de refração das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%.	94
5.10	Espectro de absorção da matriz vítrea $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. A curva em vermelho corresponde a $x = 0$ e a curva em preto $x = 25$ peso%. A figura inserida corresponde ao diagrama de níveis de energia das transições eletrônicas dos íons Nd^{3+} em função do comprimento de onda.	95
5.11	Seção de choque de absorção para a amostra $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ dopada com $x = 0$ e 25 peso% de Nd^{3+} .	96
5.12	Parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ dos íons de Nd^{3+} inseridos nos vidros $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%.	99
5.13	Fator de qualidade espectroscópica, $\chi = \Omega_4 / \Omega_6$, das amostras vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.	101

- 5.14 Relação de $(\alpha E)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para as matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0$ e 25 peso%. Além da representação do ajuste linear da energia de separação óptica. 102
- 5.15 Energia de band gap ΔE_{gap} em função da concentração de óxido de neodímio Nd_2O_3 para a matriz vítrea $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. 103
- 5.16 Dependência da energia de Urbach com concentrações crescentes de óxido de neodímio Nd_2O_3 das matrizes vítreas $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 104
- 5.17 Variação do parâmetro de covalência, $\delta\%$, das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. 106
- 5.18 Parâmetro nefelauxético das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. 106
- 5.19 Espectro de absorvância da matriz vítrea $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0, 1, 5, 20$ e 25 peso%. A frequência vibracional dos grupos OH^- estão em torno de 2700 a 3300 cm^{-1} . O nível $^4I_{13/2}$ está sendo mostrado como uma referência para o início da frequência vibracional dos grupos OH^- . 107
- 5.20 Taxa de decaimento não radiativo em função da concentração ao quadrado de neodímio para a matriz $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 108
- 5.21 Aparato experimental utilizado para as medidas de luminescência. Os sinais luminescentes foram obtidos em temperatura ambiente. 109
- 5.22 Observa-se o espectro de emissão da amostra $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=25$ peso% da região espectral de 800 a 1500 nm. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda=808$ nm. A figura inserida mostra o diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} , indicando as transições à partir do nível $^4F_{3/2}$ 110
- 5.23 Razões de ramificação obtidas experimentalmente (β_{exp}) representadas pelos círculos fechados e as razões de ramificação obtidas pelos cálculos de Judd-Ofelt (β_{JO}) representadas pelos losangos vazados para as amostras vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. 111
- 5.24 Valores das eficiências quântica de luminescência calculadas, η_{cal} , a partir da relação entre os tempos de vida experimentais, τ_{exp} e radiativos, τ_{rad} obtidos através dos cálculos de Judd-Ofelt para a amostra vítrea $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. 112

- 5.25 Tempo de vida experimental e tempo de vida radiativo do estado ${}^4F_{3/2}$ dos íons de Nd_{3+} obtidos utilizando-se a teoria de Judd-Ofelt em função da concentração crescente de Nd_2O_3 . Curva com tratamento térmico chamado de *annealing* (quadrados fechados) a $400^\circ C$. Curva sem *annealing* (círculo aberto). Curva com tempo de vida radiativo (círculo fechado). 114
- 5.26 Representação do espectro Raman das matrizes vítreas $xNd:Pb_3(PO_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20$ peso%. O espectro típico Raman foi registrado considerando a região de frequência entre 200 a 1400 cm^{-1} . Foram observados a presença de seis grupos funcionais da família do fósforo e do chumbo. 115
- 5.27 Representação do espectro Raman das matrizes vítreas $xNd:Pb_3(PO_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20$ peso%. As regiões de frequências de vibrações de 900 a 1100 cm^{-1} e de 1150 a 1400 cm^{-1} mostram deslocamentos no espectro. 116
- 5.28 Representação dos modos de vibração no infravermelho das matrizes vítreas $xNd:Pb_3(PO_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. O espectro típico de FTIR foi registrado considerando a região de frequência entre 500 a 4000 cm^{-1} 118
- A.1 Espectros de (ϵ') em função da frequência para diferentes temperaturas. (a) e (b) 0 peso% de Nd_2O_3 . (c) e (d) 1 peso% de Nd_2O_3 . (e) e (f) 0 peso% de Nd_2O_3 . (g) e (h) 15 peso% de Nd_2O_3 ; (i) e (j) 20 peso% de Nd_2O_3 l) e m) 25 peso% de Nd_2O_3 134
- A.2 Variação da condutividade em diferentes temperaturas nas amostras vítreas. (a) 0 peso% de Nd_2O_3 . (b) 1 peso% de Nd_2O_3 . (c) 15 peso% de Nd_2O_3 . (d) 20 peso% de Nd_2O_3 . (e) 25 peso% de Nd_2O_3 135
- A.3 Espectros de (M') e (M'') em função da frequência para diferentes temperaturas. (a) e (b) 0 peso% de Nd_2O_3 . (c) e (d) 1 peso% de Nd_2O_3 (e) e (f) 0 peso% de Nd_2O_3 . (g) e (h) 15 peso% de Nd_2O_3 . (i) e (j) 20 peso% de Nd_2O_3 . (l) e (m) 25 peso% de Nd_2O_3 136
- A.4 Espectro EDS do vidro $1Nd:Pb_3(PO_4)_2$. Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz. 137
- A.5 Espectro EDS do vidro $5Nd:Pb_3(PO_4)_2$. Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz. 137

A.6	Espectro EDS do vidro 10Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂ . Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.	137
A.7	Espectro EDS do vidro 15Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂ . Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.	138
A.8	Espectro EDS do vidro 20Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂ . Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.	138
A.9	Espectro EDS do vidro 25Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂ . Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.	138

Lista de Tabelas

2.1	Critério de avaliação da diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) para óxidos.	8
2.2	Representação de óxidos formadores, modificadores e intermediários, diferenças de eletronegatividade e suas ligações.	8
2.3	Principais propriedades quantitativas dos vidros fosfatos em comparação com outros sistemas vítreos.	20
3.1	Configuração eletrônica e estados de oxidação dos elementos terras raras, corresponde à configuração trivalente e [Xe] é a configuração eletrônica do gás nobre xenônio.	24
4.1	Valores do fator de supressão de concentração Q , para alguns vidros dopados com Nd^{3+} . O valor de Q é a variação encontrada para o tipo de vidro mencionado.	67
4.2	Bandas de infravermelho comuns em moléculas orgânicas.	81
5.1	Matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com a quantidade percentual do dopante $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. Além da quantidade em peso das amostras $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ e do dopante Nd_2O_3	84
5.2	Parâmetros térmicos da matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.	87
5.3	Valores relativos as concentrações de neodímio, espessuras das amostras investigadas, densidades das amostras. Além dos valores relativos aos íons/ cm^3 , a refratividades molares, volumes molares e dos raios iônicos das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso %.	90

5.4	Valores dos parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ dos íons de Nd^{3+} nas matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. Valores dos parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ em diferentes sistemas vítreos encontradas na literatura. Além dos valores do fator de qualidade espectroscópica Ω_4/Ω_6 das matrizes vítreas citadas.	97
5.5	Valores das forças do oscilador dipolo elétrico experimental (f_{exp}^{DE}) e calculada (f_{cal}^{DE}) utilizando o método de Judd-Ofelt, ambas em (10^{-6}s^{-1}). Além do erro (Δ) e do desvio padrão (σ_{DP}) para as amostras vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%.	100
5.6	Valores das energias de band gap óptico, ΔE_{gap} e das energias de Urbach, ΔE_{U} , para as matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%.	104
5.7	Probabilidade de transição radiativa, $A(s^{-1})$, probabilidade de transição radiativa total, $A_T(s^{-1})$, tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e a razão de ramificação β_{rad} do estado excitado ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} nas matrizes vítreas.	111
5.8	Concentrações de Nd_2O_3 , tempo de vida experiencial τ_{exp} (com e sem tratamento térmico), tempo de vida radiativo τ_{rad} do estado ${}^4\text{F}_{3/2}$. Além das respectivas eficiências quântica.	113
5.9	Características Raman frequentemente observadas nos sistemas vítreos de fosfato e suas atribuições.	117
5.10	Atribuições das bandas no infravermelho para vidro fosfato de chumbo.	119
A.1	Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $1\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	139
A.2	Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $5\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	140
A.3	Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $10\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	140
A.4	Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $15\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	141

A.5	Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $^{20}\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	141
A.6	Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $^{25}\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	142

Sumário

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	3
2.1 Estruturas amorfas e vítreas	3
2.2 Processos de formação das estruturas vítreas	4
2.3 Mecanismos de nucleação e cristalização	9
2.3.1 Teoria clássica da nucleação homogênea	10
2.3.2 Teoria clássica da nucleação heterogênea	14
2.3.3 Cinética e cristalização vítrea	15
2.4 Estrutura e propriedades dos vidros fosfatos	17
2.5 Vidros óxidos contendo átomos pesados	21
3 ÍONS TERRAS RARAS	23
3.1 Níveis de energia dos íons terras raras trivalentes	23
3.2 O íon terra rara neodímio	28
3.3 Transferência de energia entre íons terras raras	29
3.4 Transferência de energia radiativa	32

3.5	Transferência de energia não radiativa	33
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	41
4.1	Espectroscopia estrutural	41
4.1.1	Difração de raios X	43
4.1.2	Análise térmica diferencial	45
4.1.3	Densidade	46
4.1.4	Índice de refração linear	47
4.2	Espectroscopia eletrônica	50
4.2.1	Absorção óptica e seção de choque de absorção	50
4.2.2	Teoria de Judd-Ofelt	53
4.2.3	Energia da banda proibida e de Urbach	57
4.2.4	Efeito nefelauxético	61
4.2.5	Supressão de luminescência, perdas por impurezas e decaimentos não radiativos	63
4.2.6	Luminescência e seção de choque de emissão	67
4.2.7	Tempo de vida, eficiência quântica de luminescência e razão de ramificação	70
4.3	Espectroscopia vibracional	71
4.3.1	Espectroscopia Raman	71
4.3.2	Espectroscopia no infravermelho	79
5	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	83
5.1	Resultados da caracterização estrutural	85
5.1.1	Difração de raios X	85
5.1.2	Análise térmica diferencial	86
5.1.3	Densidade	89
5.1.4	Índice de refração linear	94
5.2	Resultados da caracterização eletrônica	95
5.2.1	Absorção óptica e seção de choque de absorção	95
5.2.2	Teoria de Judd-Ofelt	97

5.2.3	Energia da banda proibida e de Urbarch	101
5.2.4	Efeito nefelauxético	105
5.2.5	Perdas por impurezas e decaimentos radiativos	107
5.2.6	Luminescência e razão de ramificação	109
5.2.7	Tempo de vida e eficiência quântica de luminescência	111
5.3	Resultados da caracterização vibracional	114
5.3.1	Espectroscopia Raman	114
5.3.2	Espectroscopia no infravermelho	117
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	120
	Referências Bibliográficas	123
A	Técnicas alternativas e resultados extras	133
A.1	Espectroscopia de impedância	133
A.2	Microscopia eletrônica de varredura	134
A.3	Resultados dos parâmetros de Judd-Ofelt	137
A.3.1	Tabelas relativas aos valores obtidos a partir do código computacional Fortran 4.0 para o cálculo dos parâmetros relacionados ao estudo da teoria de Judd-Ofelt.	139
B	Artigo Publicado para a Tese de Doutorado	143

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O vidro é um material atrativo para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, devido ao conjunto de suas propriedades químicas e física, que reúnem uma série de características, tais como: bom comportamento durante a fusão, durabilidade química, estabilidade às ações do meio ambiente e são facilmente moldados. Além do que, o seu arranjo estrutural permite que sejam incorporados em sua composição concentrações variáveis de diferentes elementos da tabela periódica [1–3]. Se esses elementos forem íons terras raras, em pequenas quantidades, esses materiais podem apresentar transições ópticas entre os estados internos das camadas eletrônicas incompletas dos átomos dopantes. Por esse motivo, os vidros dopados com íons terras raras, em especial Nd^{3+} , são bastante estudados, como meio ativo para lasers, por causa da sua alta absorção em torno de 800 nm e por permitirem ser bombeados com lasers de diodo de alta potência, disponíveis no mercado a baixo custo [4]. E também, apresentam emissões na região do visível ao ultravioleta [5, 6]. Desta forma, para que o material tenha uma emissão laser eficiente é necessário que algumas condições sejam satisfeitas em termos da combinação íon-matriz, como por exemplo, as amostras devem ser transparentes, livres de defeitos e fases secundárias que possam causar espalhamento de luz ou perda na eficiência. Também, é necessário que a amostra tenha alta seção de choque de absorção e de emissão e baixa probabilidade de decaimento não radiativo[5].

Neste trabalho estudamos a matriz vítrea fosfato de chumbo dopada com concentração crescente de neodímio na forma: $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%, para investigar as potencialidades desse sistema como meio ativo para lasers de estado sólido. Assim, realizamos diferentes medidas de espectroscopia óptica utilizando diversas técnicas, como por exemplo, difração de raios X, absorção óptica, espectroscopia Raman, espectroscopia por transformada de Fourier, entre outras. Além do presente capítulo de introdução, esse trabalho está estruturado em mais 6 capítulos descritos a seguir:

O capítulo 2 corresponde as considerações teóricas onde é apresentada uma revisão da literatura com o objetivo de tornar o texto compreensível a pesquisadores da área

de óptica, assim como, a leigos. Neste capítulo, são discutidos os processos de formação vítrea, as características estruturais dos sistemas amorfos e vítreos e os processos empíricos dessas estruturas. Apresenta-se também, um estudo dos processos termodinâmicos, a partir das análises referentes a temperatura de transição vítrea, as transformações de fases em materiais com o estudo da nucleação homogênea e heterogênea e da cinética e cristalização vítrea. Os vidros óxidos contendo átomos pesados também fazem parte das discussões desse capítulo.

O capítulo 3 é dedicado ao estudo de íons terras raras, em especial dos íons de Nd^{3+} . Assim, estudamos as transferências de energia entre os íons terras raras, da transferência de energia radiativa e não radiativa, dos processos ressonantes e não ressonantes, dos processos de transição radiativa e não radiativa.

No capítulo 4 foi realizada uma discussão a respeito das técnicas experimentais que foram usadas para a caracterização dos vidros $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com altas dopagens de Nd^{3+} . Algumas dessas técnicas são: difração de raio X, espectroscopia de absorção óptica, luminescência, teoria de Judd-Ofelt, energia de gap óptico e de Urbach, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, entre outras.

No capítulo 5 são apresentados os resultados da caracterização óptica da matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com altas dopagens de Nd^{3+} , obtidos com as técnicas apresentadas no capítulo 4, como por exemplo, a diminuição da desordem da matriz vítrea, observada nas medidas relativas a energia de Urbach e a consequente diminuição dos defeitos na matriz.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões com base nos resultados obtidos com as técnicas utilizadas e as perspectivas onde são discutidos os caminhos para futuros trabalhos.

No apêndice A constam alguns resultados obtidos com a técnica de espectroscopia de impedância, com a microscopia eletrônica de varredura associada a espectroscopia de energia dispersiva e as tabelas referentes aos cálculos da teoria de Judd-Ofelt os quais foram obtidos utilizando um código computacional na linguagem de programação Fortran 4.0. Por fim, no apêndice B, consta o artigo publicado durante o doutorado.

Capítulo 2

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 Estruturas amorfas e vítreas

Ao comparar dispositivos fotônicos com eletrônicos observa-se que os dispositivos eletrônicos são limitados pelo longo tempo de resposta de 10^{-9} a 10^{-10} s, enquanto que os fotônicos podem ter tempos de resposta muito menores, na ordem de picosegundos 10^{-12} s ou até mesmo femtosegundos 10^{-15} s [7]. Essa característica representa um considerável avanço na velocidade de transmissão de dados através de circuitos ópticos que configuram-se como uma das grandes motivações na área de óptica.

Desta maneira, entre os materiais fotônicos, o vidro desempenha um papel importante graças às suas características estruturais e termodinâmicas. Além da estabilidade, o vidro apresenta uma excelente homogeneidade e possui uma grande flexibilidade na composição química e na dopagem, permitindo a preparação de multi-componentes com propriedades que podem ser personalizadas para satisfazer as necessidades de diferentes aplicações, tais como, o desenvolvimento de dispositivos de guias de onda, fibras ópticas, entre outros.

Para entender por que essa classe de materiais é tão importante, será discutido o conceito de vidro através de algumas definições como: Tammann em 1933 [8], que definiu vidro como materiais sólidos e não cristalinos que encontram-se no estado vítreo. Várias outras definições, no entanto, colocam em primeiro plano o comportamento da viscosidade e das grandezas que desta se originam. Outro grupo de definições provém de autores mais ligados à tecnologia. Um exemplo é a definição da American Society for Testing and Materials (ASTM) [9]: “O vidro é um produto mineral obtido por fusão e que se solidifica sem cristalizar.” Por essa definição, a palavra vidro limita-se apenas aos compostos minerais, o que não é verdade. Pois, a existência de vidros orgânicos, por exemplo, é bem conhecida.

Um exemplo de estrutura muito utilizada na indústria de vidros é o silicato, que é resistente à ação química da água, estável a variação térmica em uma ampla faixa de temperatura, além de ser um bom isolante elétrico e principalmente ser transparente à luz visível. Os vidros silicatos são materiais amorfos constituídos de óxidos assim como os vidros boratos, teluritos, germanatos e fosfatos. Estes vidros são utilizados como componentes em vários dispositivos ópticos, eletrônicos e opto-eletrônicos, aplicados no domínio das telecomunicações e na transmissão ultra-rápida de informação.

Contudo, este trabalho é dedicado ao estudo dos vidros fosfatos que possuem como base estrutural o pentóxido de fósforo P_2O_5 . Essa classe de materiais são de interesse na aplicação em fotônica, devido às suas propriedades estruturais e ópticas, tais como: boa transparência óptica, alto grau de solubilidade de elementos terras raras, entre outras. O pentóxido de fósforo é responsável pela fabricação de uma grande variedade de vidros em composições binárias, ternárias, quartenárias, ou mais complexas, através da mistura do P_2O_5 com óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros cátions modificadores da rede vítrea [10].

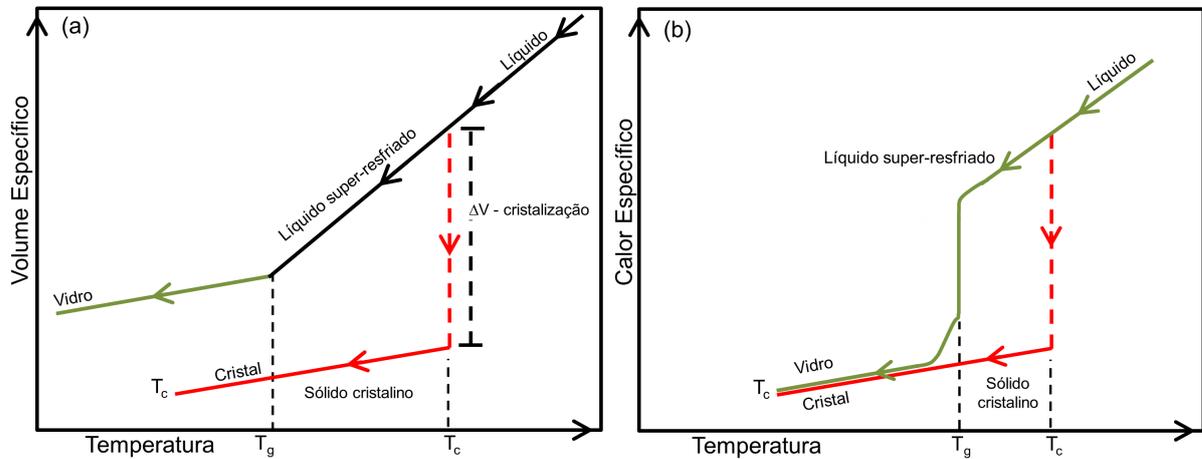
Uma das definições mais gerais sobre vidro é a dada pelo comitê do U. S. National Research Council [11]: “O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que na temperatura de transição vítrea apresenta uma variação repentina na derivada de suas propriedades termodinâmicas, tais como volume específico e calor específico, em relação as suas respectivas fases cristalina e líquida”. Essas propriedades termodinâmicas serão discutidas na seções que seguem, assim como, os modelos empíricos de Zachariasen e o de Goldschmidt que envolvem a formação vítrea.

2.2 Processos de formação das estruturas vítreas

Os processos de formação das estruturas vítreas serão, inicialmente, investigados através da definição da temperatura de transição vítrea (T_g). Assim, é necessário estudar a evolução de algumas variáveis termodinâmicas, como por exemplo, o volume específico em função da temperatura, como mostra o gráfico da figura 2.1.(a) que considera o método de fusão/resfriamento e inicia o processo com um material no estado líquido, a partir do qual podem ocorrer as seguintes transições: a transição líquido/cristal ou a transição líquido/vidro, o que significa é que o arranjo estrutural do material pode percorrer diferentes caminhos de acordo com a taxa de resfriamento [12]. As duas transições mostram que o material encontra-se inicialmente na fase líquida e que ao deixar a temperatura diminuir, o volume irá contrair.

A figura 2.1.(a) mostra que se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, a cristalização ocorrerá a partir da temperatura, T_c . Assim, o volume passa por uma vari-

Figura 2.1: Variação de parâmetros termodinâmicos para formação vítrea. Em (a) variação do volume específico em função da temperatura para materiais vítreos e cristalinos. Em (b) variação do calor específico em função da temperatura para materiais vítreos e cristalinos.



Fonte: Adaptado de Zarzycki, 1991.

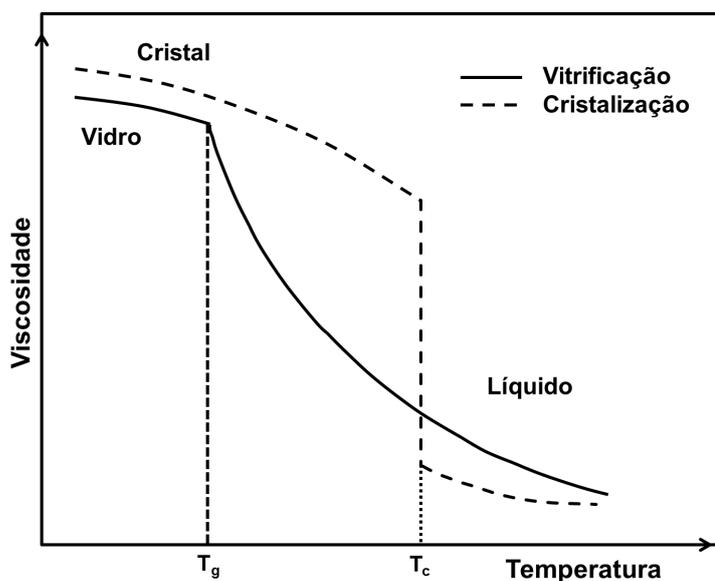
ação abrupta e uma quantidade pequena de cristais estará em equilíbrio termodinâmico com o líquido. A cristalização ocorre se houver um número suficientemente grande de núcleos presentes na massa e se existir uma taxa de crescimento de cristal suficientemente ampla. Ela depende da velocidade na qual os átomos do líquido podem ser transportados para a interface líquido/cristal. Esse processo é caracterizado por uma variação contínua das variáveis termodinâmicas extensivas em função da temperatura, tais como a entropia e a entalpia. Na fabricação de vidros, as taxas de resfriamento são geralmente muito mais elevadas do que as taxas de crescimento de cristais. Por esta razão o líquido na fase fluida é resfriado numa taxa muita rápida para evitar a cristalização.

A figura 2.1.(b) mostra a variação do calor específico durante a vitrificação. Então, se o material estiver inicialmente na fase líquida e se ocorrer uma taxa de resfriamento suficientemente alta, verifica-se uma contração volumétrica, sem nenhuma variação súbita. A massa líquida do material se moverá para uma região metaestável denominada líquido superresfriado que é a transição líquido/vidro, essa mudança é caracterizada por uma temperatura de transição vítrea (T_g). Essa transição afeta variáveis termodinâmicas como coeficiente de expansão, calor específico e variáveis mecânicas como módulo de elasticidade e capacidade de deformação plástica.

Outra grandeza importante de ser estudada é a viscosidade que é uma propriedade física que se caracteriza pela resistência ao escoamento de um fluido. Para o vidro, ela aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por T_g , corresponde a uma viscosidade da ordem de 10^{12} e 10^{13} P poises ($1P=0,1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$), que é

semelhante aos valores da viscosidade de materiais no estado sólido. A partir desse valor da viscosidade pode ocorrer dois fenômenos, o primeiro diz respeito a não ocorrência da cristalização devido a impossibilidade do rearranjo dos átomos que foi limitado pelo movimento atômico, formando o vidro. O segundo efeito é a cristalização do material que ocorre quando a viscosidade é abruptamente alterada, atingindo valores próximos de 10^{12} P. Esses dois fenômenos estão sendo mostrados, respectivamente, na linha contínua e na linha pontilhada da figura 2.2.

Figura 2.2: Variação da viscosidade com a temperatura para materiais vítreos e cristalinos.



Fonte: Adaptado de Oswald, 2001.

Além do estudo da formação vítrea a partir do volume específico, do calor específico e da viscosidade, há diversos modelos empíricos que justificam a formação dessas estruturas sólidas não-cristalinas. Alguns modelos levam em consideração as estruturas, isto é, à geometria dos constituintes dos vidros, como por exemplo, forças de ligação. Outros referem-se a cinética de cristalização, que em primeiro plano desconsidera a estrutura [12]. Existe ainda os que considera aspectos termodinâmicos. Os modelos estruturais que foram desenvolvidos inicialmente, originaram vários critérios de vitrificação [12, 13]. Como por exemplo, o de Zachariasen e o critério de Goldschmidt que baseia-se na correlação entre a habilidade para formar vidros e os tamanhos relativos dos íons de oxigênio e dos cátions. Goldschmidt, observou que a razão entre o raio do cátion e do oxigênio que compõe os óxidos formadores de fórmula geral A_mO_n está no intervalo entre 0,2 a 0,4 e estes íons devem apresentar uma coordenação tetraédrica [14].

O presente trabalho trata do formador vítreo clássico, pentóxido de fósforo (P_2O_5) que atende a diversos critérios previstos pela teoria de Zachariasen, o que explica a discussão detalhada a respeito desta teoria. A base estrutural desses vidros é um tetraedro

constituído por um átomo de fósforo no centro, ligado a quatro átomos de oxigênio localizado nos vértices.

O modelo discutido pela teoria de Zachariasen [15], baseia-se em análises empíricas relacionadas a formação de vidros óxidos. Este critério relaciona a teoria estrutural dos vidros amorfos com a teoria da rede aleatória. Zachariasen considera que os óxidos de vidros do tipo A_mO_n estão sujeitos as seguintes regras estabelecidas para sua formação:

- (a) Nenhum dos oxigênios ou íon O^{2-} pode ser compartilhado por mais de dois cátions responsáveis pela formação dos vidros.
- (b) Os poliedros formados por estes átomos devem ligar-se pelos vértices e nunca pelas arestas ou faces.
- (c) Os cátions devem ter como vizinhos mais próximos, três ou quatro átomos de oxigênio.
- (d) Cada poliedro deve compartilhar com outros poliedros, pelo menos, três de seus vértices.

Zachariasen incorporou o conceito de formadores de rede, para nomear os óxidos que satisfazem as suas quatro regras e dão origem por si só aos vidros e os conceitos de modificadores de rede para referir-se aos cátions que se alojam nos espaços entre os poliedros e formam a rede tridimensional. Além dos óxidos formadores e dos óxidos modificadores, existem outros óxidos que podem atuar como formadores e modificadores dependendo da composição do vidro. Esses óxidos são conhecidos como óxidos intermediários.

Os óxidos formadores das redes apresentam basicamente ligações com natureza covalente e podem formar redes tridimensionais com o oxigênio. A tendência covalente das ligações, faz com que óxidos formem vidros, como mostra a tabela 2.1 que trata do critério de avaliação da diferença de eletronegatividade de alguns óxidos. Enquanto, que os modificadores diminuem a conectividade da estrutura vítrea, quebrando as ligações covalentes existentes entre os formadores e acarretando na diminuição da viscosidade do vidro. Eles estão ligados apenas a um cátion formador ou às estruturas tetraédricas que possuem carga negativa, como por exemplo $(BO_4)^-$ e $(B_2O_7)^{2-}$ e têm o objetivo de otimizar as propriedades ópticas e/ou a estabilidade física e química dos vidros. Geralmente apresentam ligações iônicas com ânions da rede vítrea. Os óxidos intermediários podem reforçar ou enfraquecer a rede, mas não se transformam facilmente em vidros [16].

Uma análise qualitativa a respeito da formação vítrea pode ser realizada com base na polaridade da ligação química dos compostos e de suas respectivas eletronegatividades. O estudo da eletronegatividade nos compostos químicos permite avaliar as possíveis alterações que podem ocorrer na estrutura. Numa ligação química, a diferença da eletronegatividade ($\Delta\chi$) entre os elementos leva a uma polarização da ligação. O átomo mais

eletronegativo atrai para si o par compartilhado, adquirindo uma carga elétrica parcial negativa (δ^-) e o átomo menos eletronegativo adquire carga elétrica parcial positiva (δ^+) de mesmo valor em módulo [17]. Considerando a definição de polaridade das ligações químicas e a diferença de eletronegatividade dos compostos, podemos diferenciar as ligações de acordo com a tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Critério de avaliação da diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) para óxidos.

Diferença de eletronegatividade	Tipo de ligação
$\Delta\chi > 2$	Iônica
$0,4 < \Delta\chi < 2$	Polar covalente ou covalente com parcial caráter iônico
$\Delta\chi < 0,4$	Covalente

Fonte: Autora, 2015.

A tabela 2.2 representa alguns óxidos formadores, modificadores e intermediários, suas respectivas diferenças de eletronegatividade e sua natureza química. Esses óxidos mo-

Tabela 2.2: Representação de óxidos formadores, modificadores e intermediários, diferenças de eletronegatividade e suas ligações.

Formadores	Diferença de eletronegatividade	Ligação
Al_2O_3	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{Al}_{1,5}=1,94$	Polar Covalente
PbO	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{Pb}_{1,9}=1,54$	Polar Covalente
ZnO	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{Zn}_{1,6}=1,84$	Polar Covalente
TiO_2	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{Ti}_{1,5}=1,94$	Polar Covalente
Modificadores	Diferença de eletronegatividade	Ligação
Li_2O	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{Li}_{1,0}=2,44$	Iônica
Na_2O	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{Na}_{0,9}=2,54$	Iônica
Nd_2O_3	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{Nd}_{1,44}=2,00$	Iônica
K_2O	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{K}_{0,8}=2,64$	Iônica
Intermediários	Diferença de eletronegatividade	Ligação
SiO_2	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{Si}_{1,8}=1,64$	Polar Covalente
B_2O_3	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{B}_{2,0}=1,44$	Polar Covalente
GeO_2	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{Ge}_{1,8}=1,64$	Polar Covalente
P_2O_5	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{P}_{2,1}=1,34$	Polar Covalente
As_2O_3	$\Delta\chi=\text{O}_{3,44}-\text{As}_{2,0}=1,44$	Polar Covalente

Fonte: Autora, 2015.

dificadores e/ou intermediários quando incorporados na composição da matriz vítrea tem como objetivo adequar suas propriedades físicas, químicas e ópticas. Como por exemplo, o óxido de chumbo (PbO) que causa o aumento da densidade, a redução da viscosidade e o aumento da expansão térmica. O óxido de alumínio (Al_2O_3) que contribui para melhoria da durabilidade química. O óxido de sódio (Na_2O) que possui a característica de condu-

tividade e o óxido de titânio (TiO_2) que contribui para o aumento do índice de refração não linear [18]. A utilização dos óxidos modificadores e intermediários em vidros fosfatos foi imprescindível para resgatar o interesse em utilizar essas estruturas vítreas, pois de maneira geral, esses óxidos proporcionam o aumento da durabilidade química dessa classe de vidros. Na seção seguinte serão investigados os processos que ocorrem durante a formação vítrea através do estudo da termodinâmica, bem como, da dinâmica de formação das estruturas vítreas e das suas temperaturas.

2.3 Mecanismos de nucleação e cristalização

Os modelos mencionados anteriormente buscam explicar a tendência para a formação dos vidros. Todavia, a dinâmica de formação e suas respectivas temperaturas, são interpretadas com o auxílio da termodinâmica que considera que ao surgir uma pequena região com uma fase nova e estável, deve-se esperar um decréscimo da energia por unidade de volume, que contribui para a estabilidade. A região em estudo deve estar limitada por uma superfície, que pode ser formada por impurezas oriundas ou não das próprias matérias-primas, pelas paredes do recipiente de fusão ou por bolhas contidas na matriz. Tal superfície tem associada a ela, uma energia positiva por unidade de área. Embora a substituição da antiga fase pela nova seja acompanhada por um decréscimo de energia do sistema, a existência de uma superfície entre as duas fases produz um aumento da energia. As novas partículas podem crescer ou dissolver-se e há, de fato, um tamanho crítico que distingue as partículas que se dissolvem, chamadas embriões, das que crescem, chamadas núcleos. A energia de uma partícula é máxima no raio crítico e este valor constitui a barreira de energia na cinética da nucleação [19].

As duas etapas principais de uma transformação de fase são: a nucleação e o crescimento. Elas podem ser subdivididas em várias subetapas e deve-se esperar que cada etapa tenha uma energia de ativação. A nucleação pode envolver a reunião de certas espécies de átomos ou moléculas por difusão ou outros tipos de movimento. Essa etapa está dividida em dois momentos: o primeiro estuda a nucleação através de uma visão homogênea onde os núcleos apresentam a mesma composição química do vidro precursor, o segundo momento é aquele em que a nucleação é estudada através de uma visão heterogênea, onde os núcleos formam-se sobre interfaces existentes, bolhas, imperfeições, impurezas estruturais que são conhecidas como nucleadores e possuem composição química diferente do vidro precursor. A segunda etapa da transformação de fase diz respeito ao crescimento que estuda a transferência de materiais para o interior da nova fase, por difusão. A seguir serão discutidos os processos que envolvem a teoria clássica da nucleação homogênea.

2.3.1 Teoria clássica da nucleação homogênea

A nucleação é considerada homogênea quando aglomerados da nova fase encontram-se imersos na fase atual, de modo que esta não esteja em contato com nenhuma outra fase ou outras espécies de monômeros ou mesmo superfície. Ela origina-se em qualquer ponto do sistema, devido a inexistência de sítios preferenciais. Sendo assim, na teoria clássica de nucleação homogênea os núcleos são formados com igual probabilidade em todo o volume da massa fundida [20].

A figura 2.3, mostra um sistema com densidade uniforme de N_0 monômeros de uma dada substância, colocado em um estado de vapor supersaturado. Na situação 1, não há aglomerados da nova fase, de modo que a energia livre de Gibbs é escrita como:

$$G_V^{(1)} = N_0 \mu^{\text{inicial}} \quad (2.1)$$

onde μ^{inicial} é o potencial químico inicial.

A situação 2, contém um aglomerado com densidade homogênea maior que a situação 1. Assim, a nova fase, constituída de N_1 monômeros é separada da fase “mãe” por uma superfície divisória [20], de modo que a energia livre é dada por:

$$G_V^{(2)} = (N_0 - N_1) \mu^{\text{inicial}} + N_1 \mu^{\text{final}} + G_V^{\text{ex}}(N_1) \quad (2.2)$$

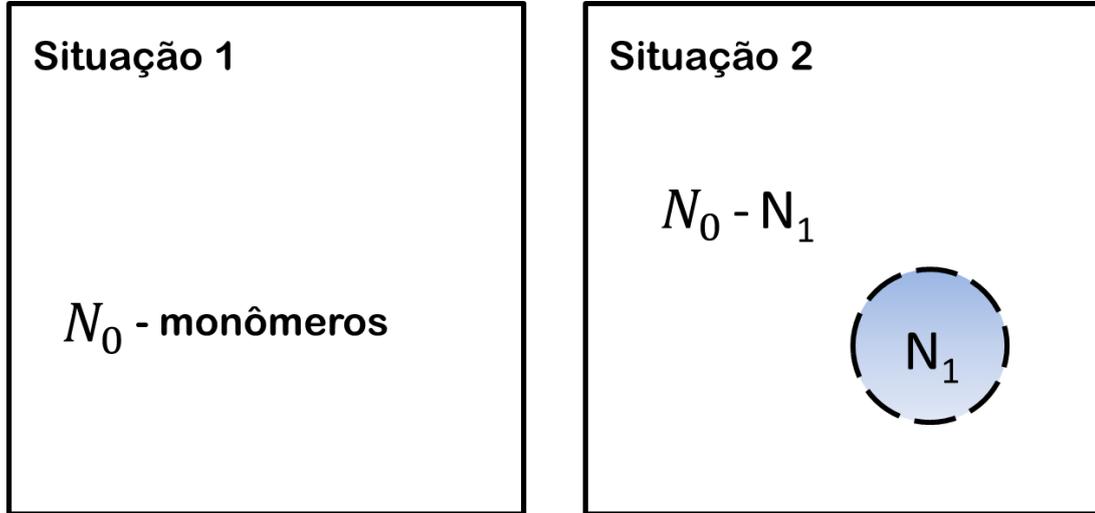
onde $G_V^{\text{ex}}(N_1)$, é a energia em excesso do aglomerado e μ^{final} , é o potencial químico final.

Para haver a formação de um núcleo há duas barreiras que necessitam ser consideradas, a primeira é a barreira termodinâmica W^* que envolve a mudança na energia livre do sistema quando um núcleo é formado e a segunda é a barreira cinética ΔG_D que é o resultado da necessidade da massa movimentar-se ou rearranjar-se para permitir o crescimento de uma partícula ordenada, ou seja, um cristal a partir de um líquido desordenado [20].

Nas estruturas vítreas, a nucleação acontece a partir da mobilidade atômica gerada pela temperatura de transição vítrea, nesse processo ocorre uma mudança de fase. Para a termodinâmica, o que acontece é uma diminuição da energia necessária para que ocorra essa transição, que pode ser expressa pela variação da energia livre de Gibbs ΔG_V , contribuindo para a estabilidade da nova fase. Porém, a região da nova fase encontra-se em contato com o meio através da superfície, apresentando um valor positivo para a energia livre de Gibbs por unidade de área, proporcional à tensão superficial [12, 21].

A teoria clássica de nucleação utilizada para descrever o fenômeno de transição de fase de primeira ordem, foi apresentada por Volmer e Weber no ano de 1925. Na sequência

Figura 2.3: Representação das fases antes (1) e depois (2) da formação de aglomerados. Considerando que na teoria clássica de nucleação o vapor é mantido à temperatura T e pressão P constantes e o potencial químico inicial μ^{inicial} não varia nos estados 1 e 2.



Fonte: Adaptado de Norberto, 2003.

Becker e Doring aperfeiçoaram o modelo para previsões quantitativas do fenômeno de nucleação. A teoria de Volmer-Weber-Becker-Doring é aplicada a condensação, sendo adaptada por Turnbull e Fisher para a transição líquido-sólido [22]. Essa adaptação não incluía na teoria de nucleação clássica o fenômeno difusional envolvendo a condensação que pode ser relacionado com a equação de Stokes-Einstein na forma:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta_{vis}\lambda_0} \quad (2.3)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, λ_0 é a distância de salto para um átomo ou molécula e η_{vis} é a viscosidade.

A expressão para a taxa de nucleação é:

$$I = B \exp[-W^* + \Delta G_D/kT] \quad (2.4)$$

onde I representa o número de núcleos formados por unidade de volume por unidade de tempo, B , é uma constante, W^* é a barreira termodinâmica e ΔG_D , é a barreira cinética. Nesse caso W^* é o trabalho necessário para formar um núcleo de tamanho crítico, ou seja, um núcleo que crescerá em vez de ser dissolvido no material fundido.

O parâmetro, B , descrito na equação (2.4), pode ser expresso como:

$$B = 2NV^{1/3}(kT/h)(\sigma_0/kT)^{1/2} \quad (2.5)$$

onde N é o número total de moléculas da fase por unidade de volume líquido, V é o volume molecular, σ_0 é a energia livre interfacial por unidade de área e h é a constante de Planck.

O modelo descrito pela equação (2.5) supõe que os núcleos formam-se isotermicamente por flutuações heterofásicas, e que a concentração de σ_0 não depende do tamanho dos núcleos nem da temperatura. Para comparar com dados experimentais de líquidos superesfriados, outra suposição usualmente feita é que a barreira cinética ΔG_D , é similar à energia de ativação para fluxo viscoso $\Delta G_{\eta_{vis}}$, por essa razão, o rearranjo molecular para a nucleação é relacionado com a viscosidade através da equação de Stokes-Einstein, mostrada na equação (2.3) pode ser escrita da seguinte forma:

$$I = \frac{NkT}{3\pi a\lambda_0^2\eta} \exp[-W^*/kT] \quad (2.6)$$

onde a é o diâmetro molecular e η é a viscosidade.

A taxa de variação da energia de ativação da rede para a formação do aglomerado da partícula de raio r [12], pode se escrita da seguinte maneira:

$$\Delta G = 4/3\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.7)$$

onde ΔG_V é a variação da energia livre de Gibbs por unidade de volume, considerando que os núcleos sejam esféricos e que ocorreu uma queda brusca na temperatura para valores abaixo do ponto de fusão, o parâmetro γ , é a energia da superfície da interface por unidade de área. A variação da energia livre de Gibbs total referente ao volume será negativa e igual a $(4/3\pi r^3 \Delta G_V)$ [23]. Todos os termos da equação (2.7), estão representados na figura 2.4.

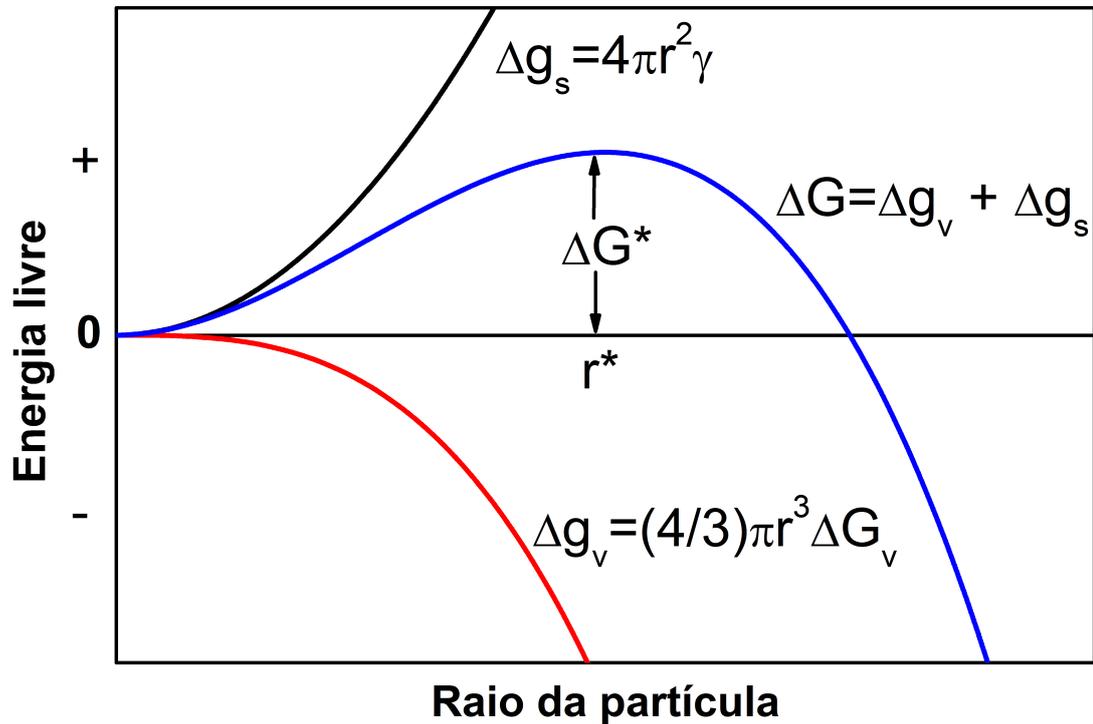
A medida que as partículas aumentam de tamanho, a energia livre também aumenta até os núcleos atingirem o raio crítico r^* . Partículas com raio menor que r^* , tendem a dissolver, transferindo sua energia a outras regiões estáveis, e partículas com raio maior que r^* tendem a crescer. Partículas subcríticas, $r < r^*$, são chamadas de embriões, e para o caso oposto, $r > r^*$, são chamadas de núcleos. Na formação de um núcleo é fornecido um acréscimo na energia livre chamada de trabalho de nucleação, ΔG^* , normalmente essa energia é fornecida pelo calor.

O raio crítico r^* para a formação do núcleo, pode ser determinado igualando a zero a equação da taxa de variação da energia de ativação dada pela equação 2.7 relativa ao processo de nucleação [24] em relação ao raio r :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (2.8)$$

Resolvendo a equação (2.8), obtêm-se o raio crítico r^* para a formação do núcleo

Figura 2.4: Variação da energia livre com o raio da partícula para a formação de um núcleo sólido esférico a partir de um líquido.



Fonte: Adaptado de Campos, 2002.

da seguinte maneira:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (2.9)$$

Considerando $r^* = r$ e substituindo a equação (2.9) na equação (2.7), obtém-se o valor do trabalho de nucleação que pode ser escrito como:

$$\Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (2.10)$$

A nucleação homogênea pressupõe o aparecimento aleatório de núcleos no interior do material, em todo o seu volume, traduzindo-se numa nucleação maciça. Já a teoria de nucleação heterogênea envolve a formação do núcleo de uma nova fase a partir da superfície de um limite de fase já existente. Desta forma, em seguida, será discutida a teoria clássica da nucleação heterogênea e sua relação com a nucleação homogênea.

2.3.2 Teoria clássica da nucleação heterogênea

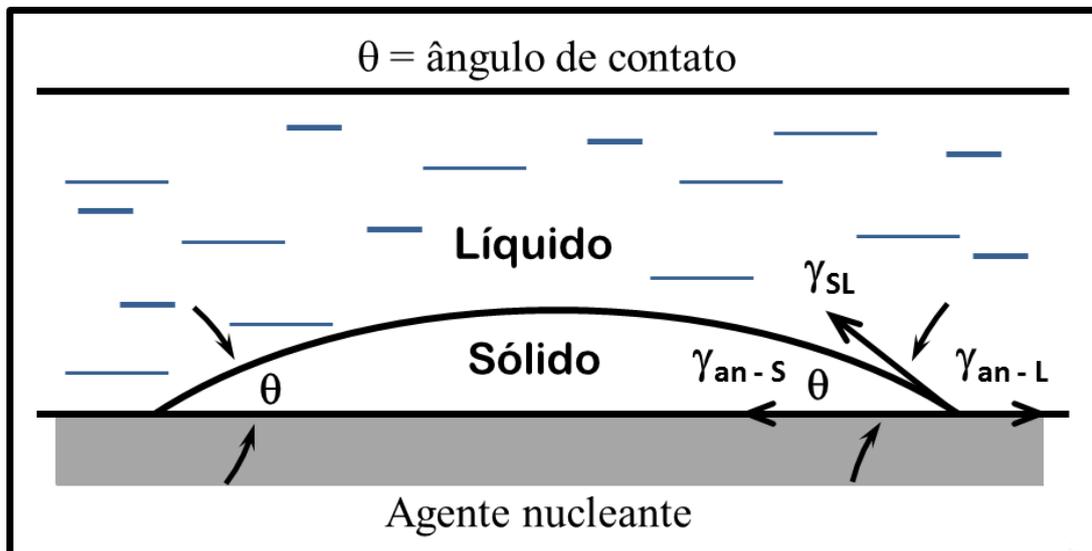
A nucleação heterogênea envolve a formação do núcleo de uma nova fase a partir da superfície de um limite de fase já existente. O mecanismo de nucleação heterogênea, a partir da adição de um agente nucleante, pode ser explicado pela diminuição da barreira termodinâmica da nucleação [25]. Desta maneira, a influência da fase heterogênea na formação de uma estrutura pode ser investigada através do ângulo de contato θ . O valor deste ângulo é definido pela relação entre as tensões interfaciais das diferentes fases, descrito da seguinte forma:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{anL} - \gamma_{anS}}{\gamma_{SL}} \quad (2.11)$$

onde γ_{anS} é a tensão superficial entre o agente nucleador e o sólido, γ_{anL} é a tensão superficial entre o agente nucleador e o líquido e γ_{SL} é a tensão superficial entre o sólido, o núcleo cristalino e o líquido.

A figura 2.5 representa, um núcleo cristalino de forma esférica, como sendo o sólido em contato com a superfície de uma impureza, agente nucleante, tanto o núcleo cristalino quanto a impureza estão em contato com o material líquido [22, 26].

Figura 2.5: Esquema da nucleação heterogênea de um sólido em um líquido.



Fonte: Adaptado de Campos, 2002.

A nucleação heterogênea reduz ou elimina o super-resfriamento. Portanto, a grande maioria dos processos de mudança de fase ocorre por meio de nucleação heterogênea [22].

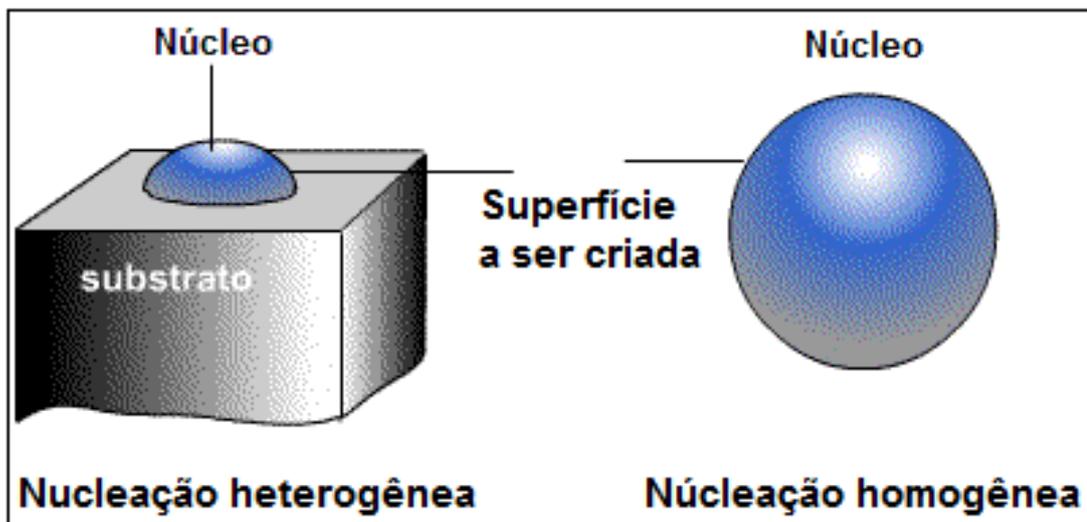
A relação entre a nucleação homogênea e a nucleação heterogênea é descrita da

seguinte maneira:

$$\Delta G_{\text{heterogeneo}}^* < \Delta G_{\text{homogeneo}}^* \quad (2.12)$$

A figura 2.6 mostra que a superfície a ser criada pela nucleação heterogênea a partir de um substrato é menor que a superfície a ser criada pela nucleação homogênea. A presença de qualquer tipo de substrato não garante ou facilita a nucleação heterogênea,

Figura 2.6: Representação da nucleação heterogênea em comparação com a nucleação homogênea.



Fonte: Autora, 2015

pois esta depende da tensão superficial entre o núcleo e o substrato, ou seja, das suas composições químicas. Em seguida, será discutido o processo de cristalização de matrizes vítreas, o qual envolve as etapas de nucleação e crescimento de cristais.

2.3.3 Cinética e cristalização vítrea

O processo de cristalização está relacionado à formação de núcleos que pode ocorrer de forma aleatória dentro do material fundido, conhecida como nucleação homogênea. A condição para que isso ocorra é que todo material seja estruturalmente, quimicamente e energeticamente idênticos. Ou então, a formação de núcleos pode ocorrer a partir de superfícies e interfaces pré-existentes, devido a impurezas, imperfeições e até mesmo as paredes do próprio cadinho. Esse tipo de formação de núcleos é conhecida como nucleação heterogênea. Por isso, na prática, questiona-se a possibilidade de que apenas a nucleação homogênea ocorra [27]. Após estes núcleos se formarem, o material pode sofrer um tratamento térmico onde haverá o crescimento de pequenos cristais. Este processo é considerado complexo, pois há a possibilidade de ocorrer a formação de várias fases

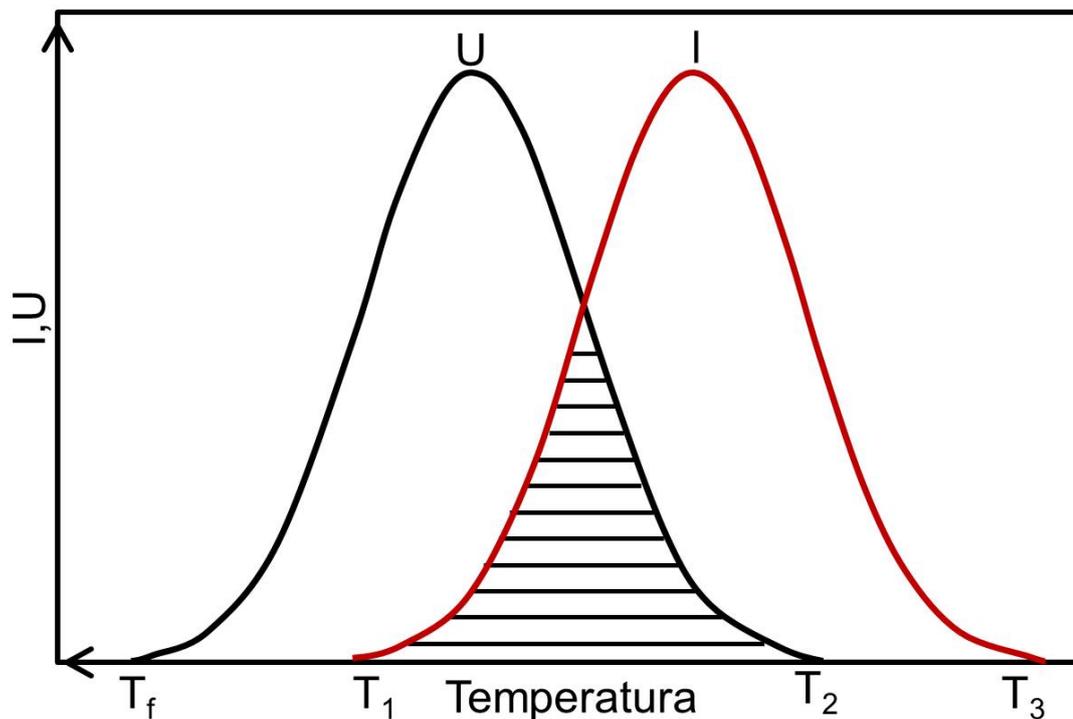
cristalinas. A composição do cristal é diferente da composição da matriz vítrea, o que indica que a interface cristal-vidro está variando. Essa variação está relacionada com a cinética de cristalização, que é importante para a determinação da morfologia da estrutura [28]. A taxa de cristalização pode ser descrita como:

$$U = a_0 B \exp(-\Delta G_D/kT[1 - \exp(W^*/kT)]) \quad (2.13)$$

onde a_0 é a distância de separação interatômica, B é a frequência vibracional, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, ΔG_D é a barreira cinética e W^* é a barreira termodinâmica.

A figura 2.7 mostra o fenômeno da vitrificação ou cristalização, onde I , é a taxa de nucleação que mede o número de núcleos produzidos em unidade de volume por unidade de tempo, U , é a taxa com que as partículas crescem e T_f é a temperatura de fusão, temperatura acima da qual o líquido permanece numa fase instável. Quando um líquido é resfriado abaixo de T_f , existe a possibilidade de ocorrer crescimento de cristais entre os intervalos, T_f e T_2 . A formação inicial dos núcleos ocorre entre os intervalos T_1 e T_3 . Assim, existe uma região crítica entre T_1 e T_2 que possibilita a cristalização [29].

Figura 2.7: Variação da taxa de nucleação (I) que mede o número de núcleos produzidos em unidade de volume por unidade de tempo e da taxa de crescimento (U) que é a taxa com que as partículas crescem em função da temperatura de fusão T_f .



Fonte: Adaptado de Zarzycki, 1991.

A cristalização depende de como as curvas, I e U , se superpõe e também dos valores absolutos de I e U da região superposta que está representada pela área hachurada na figura 2.7. Se a região entre o intervalo, T_1 e T_2 , for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se as taxas I e U forem grandes e houver uma superposição razoável entre as curvas, haverá grande possibilidade de ocorrer cristalização completa. Se no intervalo entre, T_1 e T_2 , representado pela área hachurada, a taxa I for pequena e a taxa U for grande, ocorrerá a cristalização em um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Finalmente, se a taxa I for grande e a taxa U for pequena, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos [29]. A seção seguinte será dedicada ao estudo da propriedades dos vidros fosfatos.

A cinética dos processos de nucleação e crescimento de cristais influenciam no resultado final da cristalização. Sendo que a taxa de resfriamento do material interfere diretamente no tamanho e na quantidade de cristais formados. Além de definir se um líquido irá se transformar em um sólido cristalino ou em um vidro. A seção seguinte será dedicada ao estudo das propriedades dos vidros fosfatos.

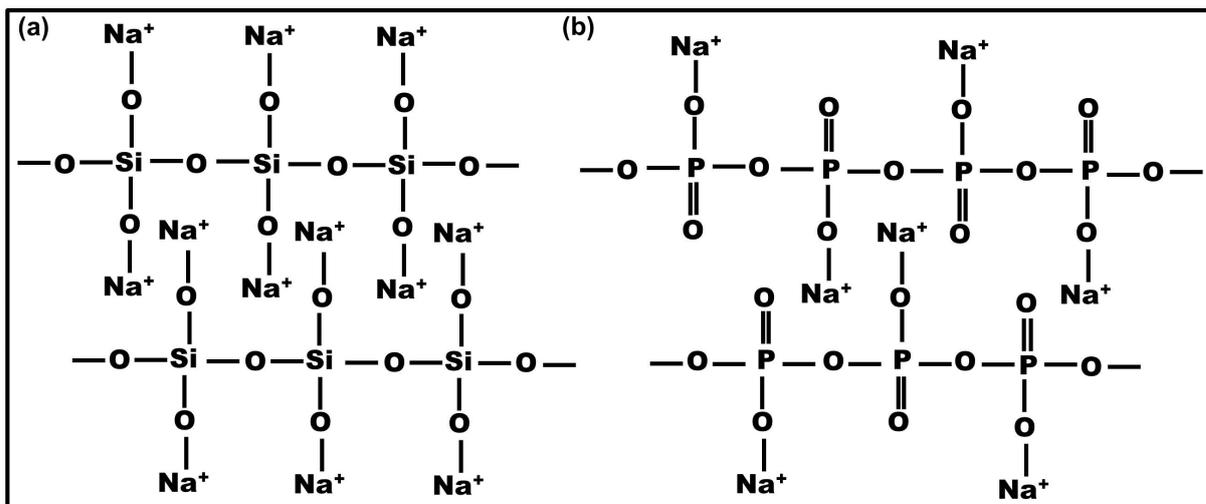
2.4 Estrutura e propriedades dos vidros fosfatos

Os vidros diferem-se pela variação dos materiais que constituem sua matriz básica, assim, podemos citar os vidros silicatos (SiO_2), os boratos (B_2O_3) e os fosfatos (PO_4)₂. A construção básica dos vidros fosfatos são os P-tetraedros que resultam da formação de orbitais híbridos sp^3 pelos elétrons externos $3s^23p^3$. O quinto elétron é promovido a um orbital $3d$ onde os orbitais moleculares da ligação forte p são formadas com os elétrons do oxigênio $2p$ [30].

A figura 2.8, apresenta um esquema bidimensional da estrutura tetraédrica para um vidro silicato e fosfato contendo sódio, Na, como elemento modificador. Os tetraedros de silicato apresentam alto grau de simetria, devido á ausência da ligação dupla, enquanto os tetraedros de fosfato apresentam assimetria, em decorrência das suas duplas ligações [31, 32]. Os tetraedros de fosfatos são classificados utilizando a terminologia, Q^i ($i=1,2,3$) e representam o número de pontes de oxigênios ligados ao tetraedro. Esses grupos estruturais, quando presentes na matriz vítrea, aumentam o caráter higroscópico de acordo com o aumento do valor de i . Há também, uma alteração na distribuição eletrônica relacionada à ligação dupla entre o oxigênio e o fósforo à medida que i diminui [31, 32].

As unidades estruturais dos grupos Q^3 , apresentam cadeias tridimensionais interconectadas e são altamente higroscópicas, estas unidades recebem o nome de ultrafosfato e possuem três oxigênios pontes, ou seja, descrevem uma estrutura totalmente polimeri-

Figura 2.8: Estrutura bidimensional. Em (a) vidro silicato. Em (b) vidro fosfato.



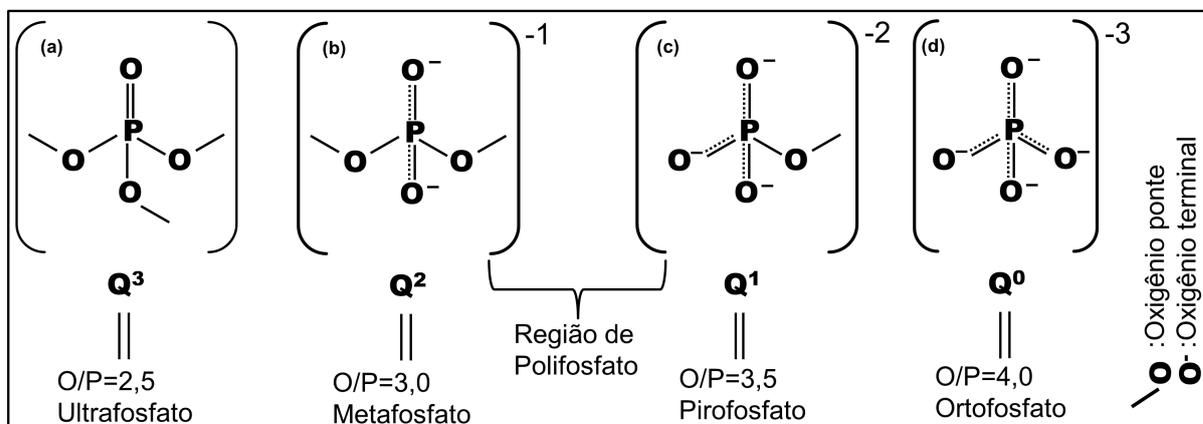
Fonte: Adaptado de Sene, 2002 e Vlack, 1978.

zada, de acordo com a figura 2.9.(a). Os vidros formados por grupos Q^2 são compostos por estruturas baseadas em longas cadeias lineares ou configurações em formato de um anel, essas estruturas são pouco higroscópicas e recebem o nome de metafosfato, possuindo duas pontes de oxigênios, como mostrado na figura 2.9.(b). Os grupos estruturais Q^1 aparecem na extremidade de uma determinada cadeia, estes grupos recebem o nome de pirofosfato e possuem um oxigênio ponte 2.9.(c). Os tetraedros dos grupos Q^0 , aparecem isolados na cadeia, recebem o nome de ortofosfato e não possuem oxigênio ponte, de acordo a figura 2.9.(d) [30]. A figura 2.9 mostra que essa classificação está dividida da seguinte maneira: $O/P=2,5$ ultrafosfatos, $O/P=3,0$ metafosfatos, $O/P=3,5$ pirofosfatos e $O/P=4,0$ ortofosfatos [30, 33]:

A seguir serão apresentadas as características das regiões de ocorrência de composições, com diferentes configurações estruturais previstas pelo modelo de Hoope. Essas regiões estão relacionadas com o número de coordenação dos cátions de metal (CN_{Me}): $N_{OT} > CN_{Me}$, $N_{OT} = CN_{Me}$ e $N_{OT} < CN_{Me}$ [34, 35]:

1. A região I definida por $N_{OT} > CN_{Me}$, envolve composições em que um número excessivo de oxigênios terminais estão disponíveis para coordenar os cátions de metal. Esse excesso de oxigênios terminais significa que os números de coordenações mais elevados são possíveis para cátions de metal sem a necessidade de compartilhar oxigênios terminais.
2. A região II definida por $N_{OT} = CN_{Me}$, indica as composições em que cada terminal de oxigênio se encontra envolvido na esfera de coordenação de cada cátion metálico, mas esses cátions de metal não compartilham átomos de oxigênio terminal. A coor-

Figura 2.9: Representação dos sítios Q^i do grupo dos fosfatos e sua classificação. Em (a) $O/P=2,5$ ultrafosfatos. Em (b) $O/P=3,0$ metafosfatos. Em (c) $O/P=3,5$ pirofosfatos e em (d) $O/P=4,0$ ortofosfatos.



Fonte: Adaptado de Sene e Vlack, 2002.

denação média de cada cátion metálico pode diminuir com o aumento do intervalo de composição. No entanto, existe um mínimo possível de CN_{Me} .

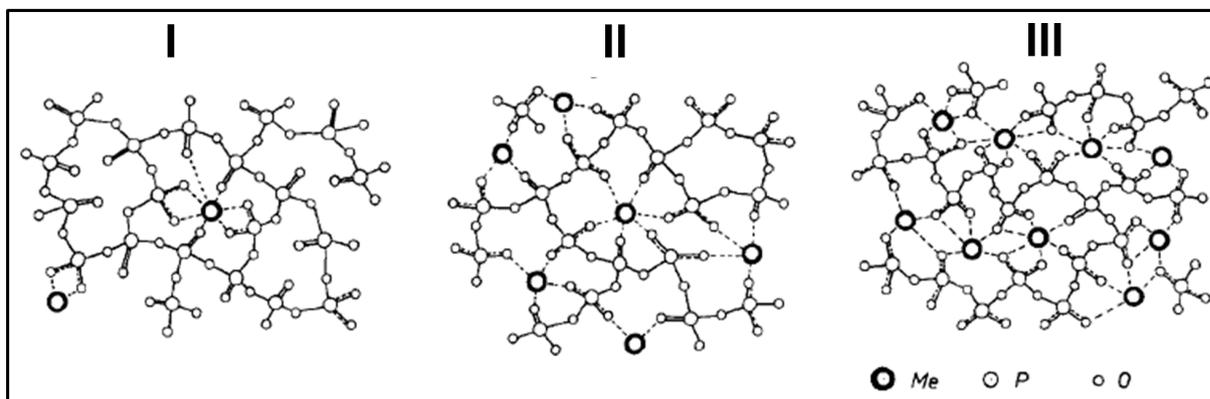
3. A região III engloba as composições onde $N_{OT} < CN_{Me}$. Os poliedros de metal devem compartilhar oxigênios terminais para formar uma sub-rede de ligações de metal poliédrica ($MeOn$). Este intervalo de composição permite que ocorra partilha entre a extremidade angular e as unidades $MeOn$ [36].

A figura 2.10 mostra o modelo de Hoppe que explica como o número de átomos de oxigênios pontes não ligados pode determinar a configuração da coordenação do cátion metálico [36].

Outro modelo interessante de sistemas binários estudado por Van Wazer [37] é o sistema do tipo $(RO)_x(P_2O_5)_{1-x}$ no qual ocorre uma sequência de modificações à medida que se aumenta o valor de x . Segundo ele, para $0 \leq x \leq 0,5$, a estrutura é basicamente formada por tetraedros do tipo Q^2 e Q^3 , onde a razão Q^2/Q^3 tende a aumentar com o aumento de x . Nessa composição o PbO entra preferivelmente como um modificador de rede. Quando $x = 0,5$, encontra-se a condição ideal para a formação de longas cadeias de fosfatos, estruturas formadas basicamente de tetraedros Q^2 . Essas cadeias são conectadas entre si por meio de ligações iônicas entre os oxigênios não ligados e os íons de chumbo Pb^{2+} . Para $0,5 \leq x \leq 0,67$, a estrutura, antes formada por cadeias de fosfatos, começa a se quebrar em cadeias menores.

Quando $x = 0,67$, a estrutura passa a ser formada basicamente de dímeros de fosfatos Q^1 , dois tetraedros Q^1 compartilhando um único oxigênio. Nessa composição o PbO pode entrar como um formador de rede convertendo as ligações $P=O$ em ligações

Figura 2.10: Esquema das estruturas de rede para vidros fosfato binários correspondentes às três regiões características definidas pelo O número de oxigênios terminais por metal, N_{TO} .



Fonte: Hoppe, 1996.

covalentes do tipo P-O-Pb, aumento assim, estabilidade química da estrutura [10, 38]. Com $x > 0,67$, verifica-se o rompimento dos dímeros de tetraedros Q^1 e um aumento na concentração de grupos PO_4 . Isto continua ocorrendo até $x < 0,75$, pois quando $x = 0,75$, a estrutura passa a ser composta exclusivamente por tetraedros Q^0 e atingi-se o limite de formação de vidro.

A tabela 2.3 mostra as principais propriedades quantitativas dos vidros fosfatos em comparação com outros sistemas vítreos. Estes valores podem variar de acordo com as composições dos vidros [39]. A seção seguinte será dedicada ao estudo de composições de vidros óxidos contendo átomos pesados.

Tabela 2.3 – Principais propriedades quantitativas dos vidros fosfatos em comparação com outros sistemas vítreos.

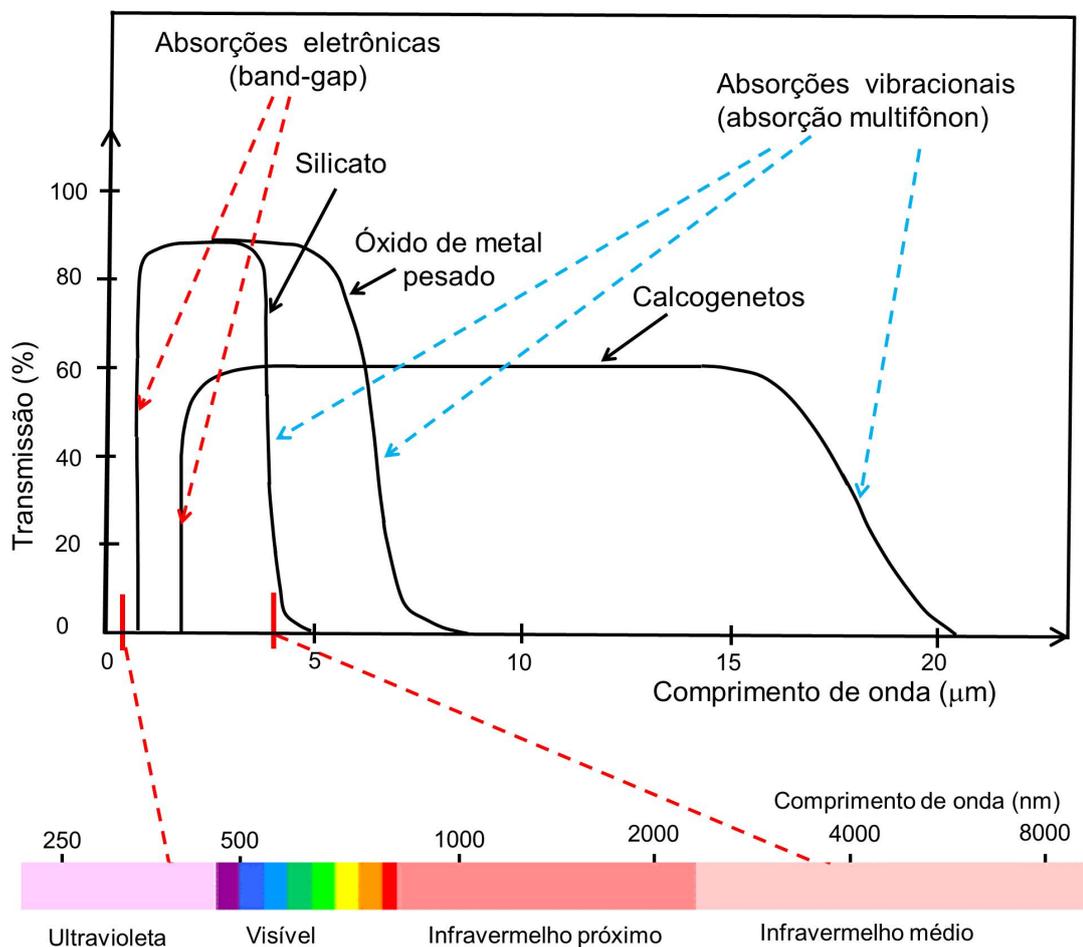
Propriedades dos vidros	Silicato	Fosfato	Telurito	Calcogeneto
Energia máx. fônons (cm^{-1})	1100	1200	800	350
Temp. de transição vítrea ($^{\circ}C$)	1000	461	300	300
Cond. térmica (W/mK)	1.38	0.57	1.25	0.2
Coef. de expansão ($10^{-6}/K$)	0.55	13.4	12÷17	14
Densidade (g/cm^3)	2.2	2.59	5.5	4.51
Índice de refração	1.458	1.507	2	2.9
Índ. refração não linear (m^2/W)	10^{-20}	10^{-20}	2.5×10^{-19}	10^{-18}
Coef. termo-óptico ($10^{-6}/K$)	12	-4.7	-16.4	10
Solub. dos íons terras raras	10^{19}	10^{21}	10^{21}	10^{-1}
	íons/ cm^3	íons/ cm^3	íons/ cm^3	mol%

Fonte: Adaptado de Lousteau, 2012.

2.5 Vidros óxidos contendo átomos pesados

A janela óptica, também conhecida como janela de transmissão que é definida por duas fronteiras no espectro eletromagnético: a primeira fronteira diz respeito ao comprimento de onda longo e a segunda fronteira é a borda de absorção ou band gap que considera comprimentos de onda mais curtos. A figura 2.11 mostra as janelas ópticas de três famílias distintas de vidros [40].

Figura 2.11: Espectro de transmissão das famílias dos vidros silicatos, óxido de metais pesados e calcogenetos.



Fonte: Ledemi, 2008.

Os vidros óxidos composto por átomos pesados apresentam densidades superiores a $6\text{g}/\text{cm}^3$ e índices de refração linear superiores a 2,0. Dumbaugh afirma que os altos índices de refração são também provenientes da presença de elementos com grande massa atômica na composição química facilitando as aplicações em fotônica e em circuitos optoeletrônicos. Deste modo, as perdas por processos não-radiativos são pequenas e a eficiência da luminescência produzida pelos íons terras raras são mais significativas [41].

A adição de óxidos de metais pesados, tais como PbO , Al_2O_3 e Bi_2O_3 resulta na formação de ligações de H-O-P, em vez de ligações POP e POB que melhoram a estabilidade térmica, a resistência mecânica, a durabilidade química, melhora as taxas de transição radiativas dos íons terras raras e reduz o temperatura de transição dos vidros de boro-fosfato [11]. Segundo Mohan [42], há uma diminuição da energia de fônon das matrizes com a adição de metais pesados em sua estrutura. Já Balda e colaboradores, afirmam que a incorporação de metais pesados na matriz resulta em um aumento do índice de refração [43, 44].

Capítulo 3

ÍONS TERRAS RARAS

3.1 Níveis de energia dos íons terras raras trivalentes

Os materiais dopados com íons lanatídeos trivalentes absorvem e emitem sob um intervalo de comprimento de onda estreito e possuem tempos de vida dos estados excitados longos. Dessa forma, essas propriedades tornam os íons terras raras excelentes candidatos para amplas aplicações no campo da óptica. Dentre essas aplicações, podemos citar meio ativos para lasers, amplificadores ópticos, sensores de temperatura, células solares, displays ópticos [45–49].

Na tabela periódica, os elementos terras raras correspondem aos quinze elementos da série dos lanatídeos, com número atômico entre 51 (Lantânio) e 71 (Lutécio). Eles têm camada fechada $5s^2 5p^6$, causando sensibilidade mínima dos níveis eletrônicos às perturbações da vizinhança. Esses elementos têm em comum a estrutura eletrônica do gás nobre Xenônio, com $[Xe], 4f^n 6s^2$ onde n varia de 0 a 14. Considerando, $[Xe]=1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ com dois ou três elétrons mais externos $6s^2$, seguido do preenchimento gradual da camada $4f$. Somente o Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) tem um elétron na camada $5d$. Para os demais o deslocamento do elétron $5d$ para o nível $4f$ é mais favorável. Já os elementos, Yb e Lu são os únicos que possuem a camada $4f$ completa [25, 30]. A tabela 3.1 mostra todos os elementos terras raras e suas respectivas distribuições eletrônicas [50].

A figura 3.1 representa o diagrama dos níveis de energia dos íons lanatídeos trivalentes e algumas transições utilizadas em dispositivos ópticos. As linhas horizontais presentes na figura correspondem aos níveis de energia e são nomeadas por (L) que significa o momento angular orbital, (S) sobrescrito determina o momento angular de spin e (J) subscrito é o momento angular total. Assim, a designação dos níveis de energia é feita pela notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$. A primeira linha é chamada de nível fundamental, nela estão os elétrons da camada $4f$. Quando a energia é cedida para um íon terra rara,

Tabela 3.1 – Configuração eletrônica e estados de oxidação dos elementos terras raras, corresponde à configuração trivalente e [Xe] é a configuração eletrônica do gás nobre xenônio.

Elemento	Símbolo	Número atômico	Configuração eletrônica	Configuração eletrônica (Ln ³⁺)	Oxidação
Lantânio	La	57	[xe]4f ⁰ 5d6s ²	[xe]4f ⁰	2,3
Cério	Ce	58	[xe]4f ² 6s ²	[xe]4f ¹	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	[xe]4f ³ 6s ²	[xe]4f ²	2,3,4
Neodímio	Nd	60	[xe]4f ⁴ 6s ²	[xe]4f ³	2,3
Promécio	Pm	61	[xe]4f ⁵ 6s ²	[xe]4f ⁴	3
Samário	Sm	62	[xe]4f ⁶ 6s ²	[xe]4f ⁵	2,3
Európio	Eu	63	[xe]4f ⁷ 6s ²	[xe]4f ⁶	2,3
Gadolínio	Ga	64	[xe]4f ⁸ 5d6s ²	[xe]4f ⁷	2,3
Térbio	Tb	65	[xe]4f ⁹ 6s ²	[xe]4f ⁸	2,3,4
Disprósio	Dy	66	[xe]4f ¹⁰ 6s ²	[xe]4f ⁹	2,3
Hólmio	Ho	67	[xe]4f ¹¹ 6s ²	[xe]4f ¹⁰	2,3
Érbio	Er	68	[xe]4f ¹² 6s ²	[xe]4f ¹¹	2,3
Túlio	Tm	69	[xe]4f ¹³ 6s ²	[xe]4f ¹²	2,3
Itérbio	Yb	70	[xe]4f ¹⁴ 6s ²	[xe]4f ¹³	2,3
Lutécio	Lu	71	[xe]4f ¹⁴ 5d6s ²	[xe]4f ¹⁴	3

Fonte: Lee, 1996.

os elétrons do nível de energia do estado fundamental absorvem esta energia cedida e migram para os níveis de energia mais alto [51].

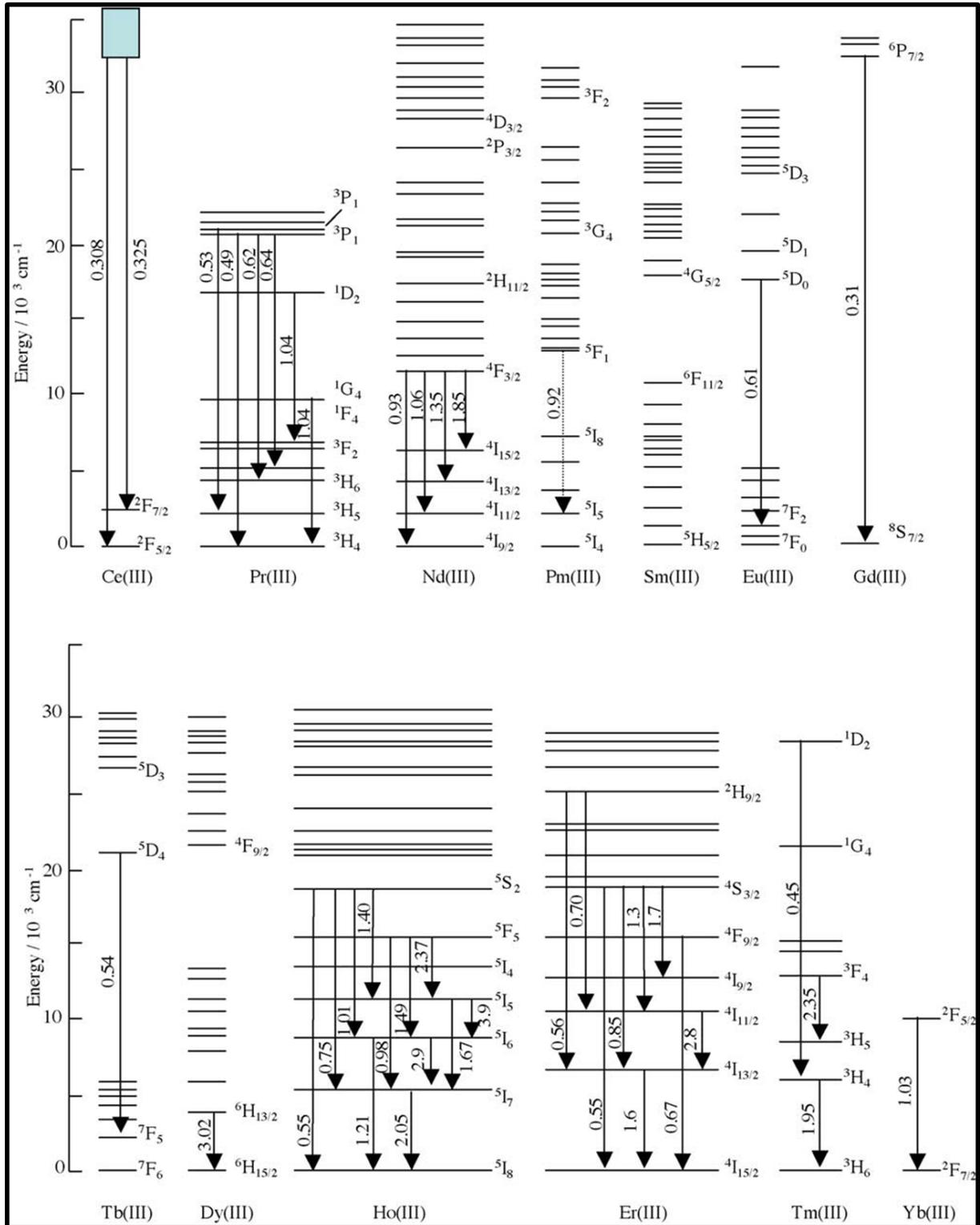
Há três tipos de interações através das quais os níveis de energia dos elementos terras raras são estabelecidos e que permitem a quebra de degenerescência do nível 4fⁿ conforme mostrado esquematicamente na figura 3.2. A primeira interação é a coulombiana entre elétrons que é responsável pelos termos, ^{2S+1}L. Logo em seguida, têm-se a chamada interação spin-órbita que é responsável pelos níveis ^{2S+1}L_J. Por fim, a interação que ocorre entre o campo cristalino e os elétrons, essa interação introduz um nível de degenerescência (2J+1) em sub-níveis conhecidos como níveis Stark. O número de subníveis depende da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema.

A descrição da interação entre o íon terra rara com o ambiente que o circunda pode ser escrita através do hamiltoniano de um íon terra rara em um campo cristalino, escrito na forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{cal}} + \hat{H}_{\text{sp}} + \hat{H}_{\text{cc}}, \quad (3.1)$$

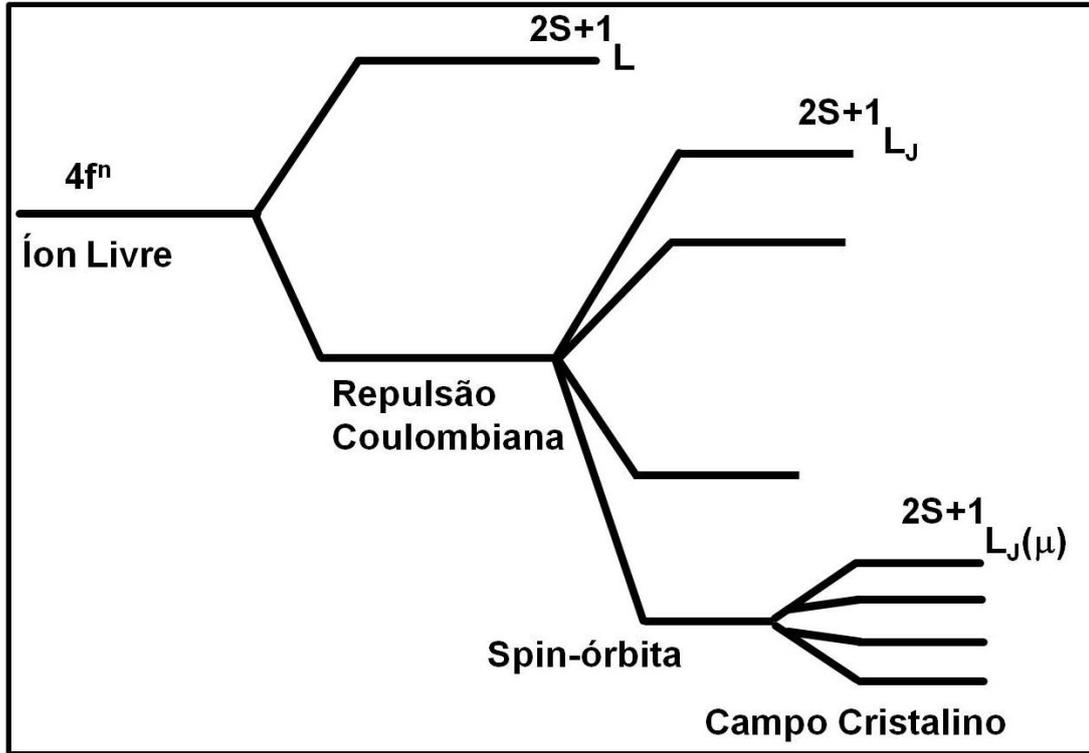
O primeiro termo da equação (3.1), descreve a interação de cada elétron com o

Figura 3.1: Diagrama dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes e as emissões laser conhecidas na literatura, representadas pelas setas descendentes. Os comprimentos de onda das emissões estão em unidades de μm .



Fonte: Hasegawa, 2004.

Figura 3.2: Efeitos das diferentes contribuições do hamiltoniano total do sistema.



Fonte: Autora, 2015.

núcleo do hamiltoniano não perturbado que é:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i=1} \frac{Ze^2}{r_i} \quad (3.2)$$

O segundo termo da equação (3.1), corresponde às interações coulombianas entre elétrons e pode ser descrito por:

$$\hat{H}_{\text{col}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

O terceiro termo da equação (3.1), é a interação spin-órbita do elétron que pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{\text{sp}} = \sum_{i=1} \xi_i(r) (\hat{l} \cdot \hat{s}) \quad (3.4)$$

O quarto termo da equação (3.1), representa a interação do íon terra rara com os elementos da rede ao seu redor e está representado pelo campo cristalino, através da

seguinte equação:

$$\hat{H}_{cc} = \sum_{q,k,l} B_q^k |C_q^k|_l \quad (3.5)$$

onde B_q^k são os parâmetros do campo cristalino que caracterizam os diferentes ambientes físicos que os íons terras raras experimentam. A forma exata dos parâmetros B_q^k depende da distância de separação entre os terras raras e seus vizinhos e depende fortemente da simetria do sítio em que encontram-se os íons terras raras. Já os parâmetros C_q^k , são os operadores tensoriais esféricos, a soma acontece sobre todos os elétrons da camada 4f.

Substituindo os termos, \hat{H}_0 , \hat{H}_{col} , \hat{H}_{sp} e \hat{H}_{cc} na equação (3.1), podemos reescrever o hamiltoniano de um íon terra rara em um campo cristalino é da seguinte maneira:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i=1} \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1} \xi_i(r) (\hat{l} \cdot \hat{s}) + \sum_{q,k,l} B_q^k |C_q^k|_l \quad (3.6)$$

Os vidros apresentam-se como uma classe importante de materiais hospedeiros para íons terras raras, uma vez que os íons terras raras nestas redes hospedeiras possuem uma alargamento maior do que se estivessem em um cristal. Isso ocorre porque em uma rede amorfa cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro. Assim, as matrizes vítreas apresentam um limite de operação mais alto do que as matrizes cristalinas. Apesar dos sistemas vítreos não apresentarem estrutura ordenada, a denominação utilizada para representar a interação com os átomos da vizinhança continua sendo a mesma utilizada para os materiais cristalinos [52]. Estas interações são fortemente dependentes, da concentração, da dopagem e consequentemente da distância entre os íons. Em contrapartida, os vidros têm condutividade térmica muito menor que os hospedeiros cristalinos devido ao aumento do processo de dispersão por fônons, o que leva a efeitos intensos de lente térmica e distorção óptica, quando operados em níveis altos de potência [25, 35].

Quando os terras raras estão na forma de íons eles possuem valência trivalente (+3) que corresponde ao estado de oxidação mais abundante e mais estável destes elementos. Alguns deles também podem apresentar configuração divalente e tetravalente. Por exemplo, o cério, além de ser encontrado no estado de oxidação (+3) apresenta-se também como tetrapositivo (+4). Já o samário e o európio podem apresentar-se com o estado de oxidação divalente (+2). Desta maneira, a seção seguinte será dedicada ao estudo das características do íon terra rara Nd^{3+} .

3.2 O íon terra rara neodímio

O neodímio possui número atômico 60, configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^24f^4$ e tem uma longa história em aplicações ópticas. Ele é encontrado majoritariamente no estado trivalente Nd^{3+} , mas aparece como Nd^{2+} no NdI_2 e como Nd^{4+} no CS_3NdF_7 [52]. O estado Nd^{3+} é atualmente o mais bem sucedido tipo de íon ativo para lasers de estado sólido, bem como é o íon onde mais se obteve ação laser em vários tipos de materiais hospedeiros [46, 53].

O interesse em estudar o neodímio é por que ele se comporta como um sistema de quatro níveis quando inserido em um cristal ou em um vidro, podendo ser utilizado como um laser. Em um sistema de três níveis pode ocorrer reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o nível fundamental, enquanto para um sistema de quatro níveis a probabilidade de ocorrer uma reabsorção é pequena, uma vez que a transição ocorre entre um nível metaestável e outro intermediário.

A figura 3.3 mostra um exemplo de um sistema de quatro níveis, sendo que o estado fundamental corresponde ao nível $^4I_{9/2}$ e o estado $^4F_{3/2}$ é chamado de nível metaestável. Um nível metaestável é aquele no qual um elétron em um átomo excitado encontra-se em um orbital a partir do qual a transição para o nível fundamental $^4I_{9/2}$ ou para os demais níveis de menor energia correspondente aos níveis $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} , encontra-se inibida pela regra de transição inerente ao sistema atômico, o que leva a um tempo de vida médio para este estado consideravelmente maior do que o tempo de vida médio associado aos demais estados excitados não metaestáveis.

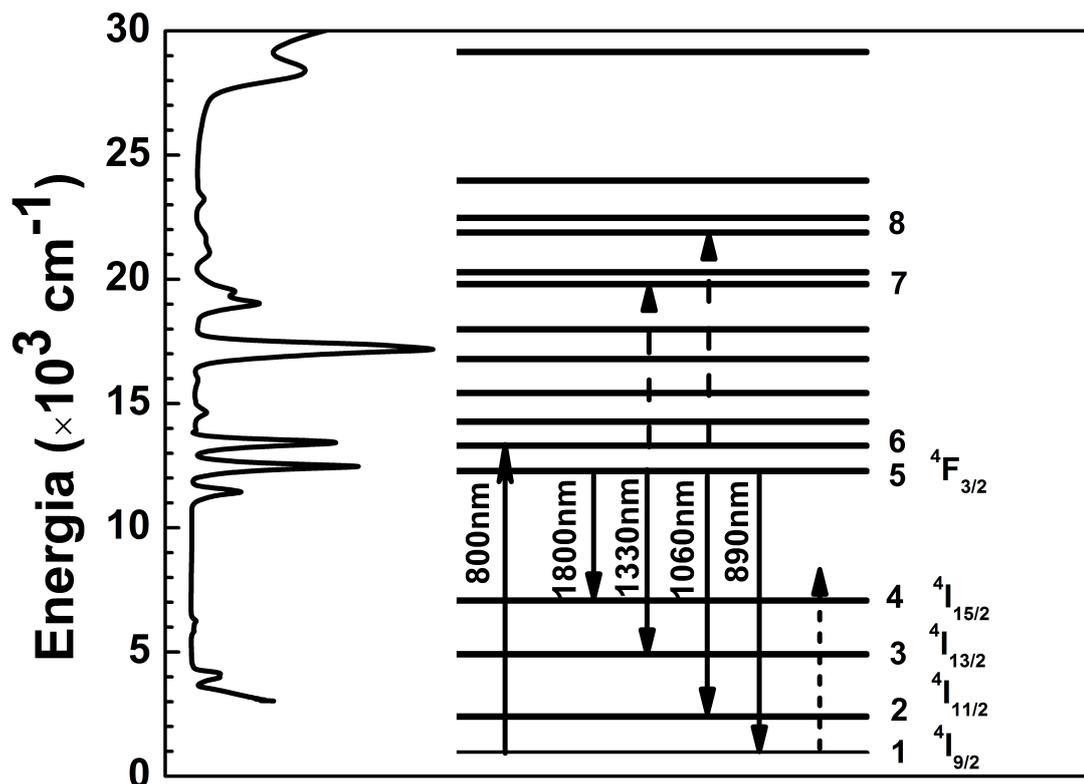
A figura 3.3 mostra ainda as quatro emissões características do Nd^{3+} . Em torno de 890 nm $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, em 1060 nm $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, em 1300 nm $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e em 1800 nm $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A excitação está ocorrendo em 800 nm. A emissão de maior importância é a que ocorre em torno de 1060 nm, que é a mais utilizada tanto em pesquisas científicas quanto nas indústrias e também em aplicações nas áreas da medicina e odontologia [54].

Com o desenvolvimento tecnológico as terras raras passaram a ganhar novos usos e, hoje o universo de suas aplicações é muito abrangente, sendo utilizadas como catalisadores, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na fabricação de lasers e como materiais luminescentes, fósforos na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, etc.

O interesse em aplicar as terras raras na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas tem aumentado. As terras raras são usadas principalmente como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, por exemplo em traçadores biológicos para acompanhar o

caminho percorrido pelos medicamentos no homem e em animais. Na indústria, as aplicações dos compostos de terras raras são bastante amplas, principalmente nas aplicações que exploram as propriedades luminescentes. Estão sendo pesquisados também lantanídeos radioativos para aplicação médica nuclear por exemplo, no tratamento do câncer.

Figura 3.3: Diagrama dos níveis de energia do neodímio e suas respectivas emissões quando bombeado por um laser operando em 800 nm.



Fonte: Autora, 2015.

Os efeitos de algumas matrizes hospedeiras são mais sutis sobre o Nd^{3+} do que sobre os metais de transição por isso, eles levam a diferentes características laser. Isto é, decorrente de mudanças de propriedades físicas importantes, tais como: força da transição radiativa, probabilidade de decaimento não radiativo [53]. Há diversos trabalhos que estudam as características do Nd^{3+} em diferentes matrizes vítreas [55, 56]. Em seguida, serão estudados os processos de transferência de energia entre íons terras raras, os mecanismos desses processos são explicados a partir da interação entre dois íons.

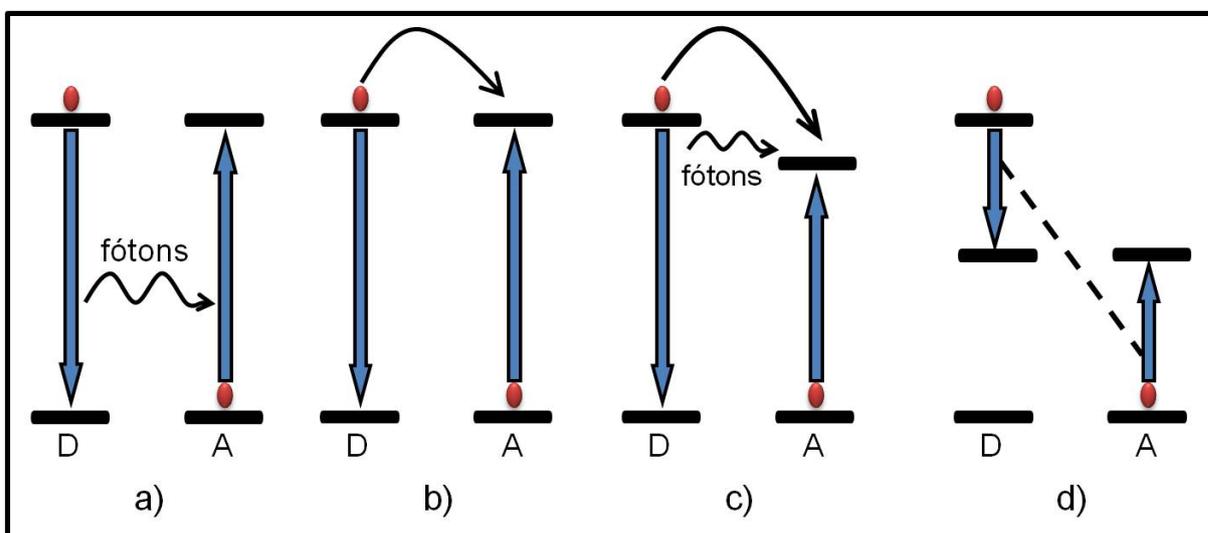
3.3 Transferência de energia entre íons terras raras

Os processos de transferência de energia podem envolver transições radiativas ou não radiativas, os mecanismos destes processos são explicados a partir da interação entre

dois íons. A transferência de energia direta ocorre entre íons doadores D e aceitadores A, enquanto que o processo contrário, ou seja, a transferência do aceitador para o doador é chamado de retro-transferência. Há quatro mecanismos de transferência direta de energia: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, assistida por fônons e relaxação cruzada [57].

A figura 3.4 mostra um diagrama de energia que representa as quatro possibilidades de transferência [58].

Figura 3.4: Representação esquemática da transferência de energia entre o doador (D) e aceitador (A). Em (a) radiativa ressonante. Em (b) não radiativa ressonante. Em (c) assistida por fônons. Em (d) relaxação cruzada.



Fonte: Adaptado de Auzel, 2004.

No processo de transferência radiativa ressonante, um fóton real é emitido pelo doador e reabsorvido pelo aceitador. Esse processo muitas vezes é chamado de reciclagem de fótons [59], como mostra a figura 3.4.(a)

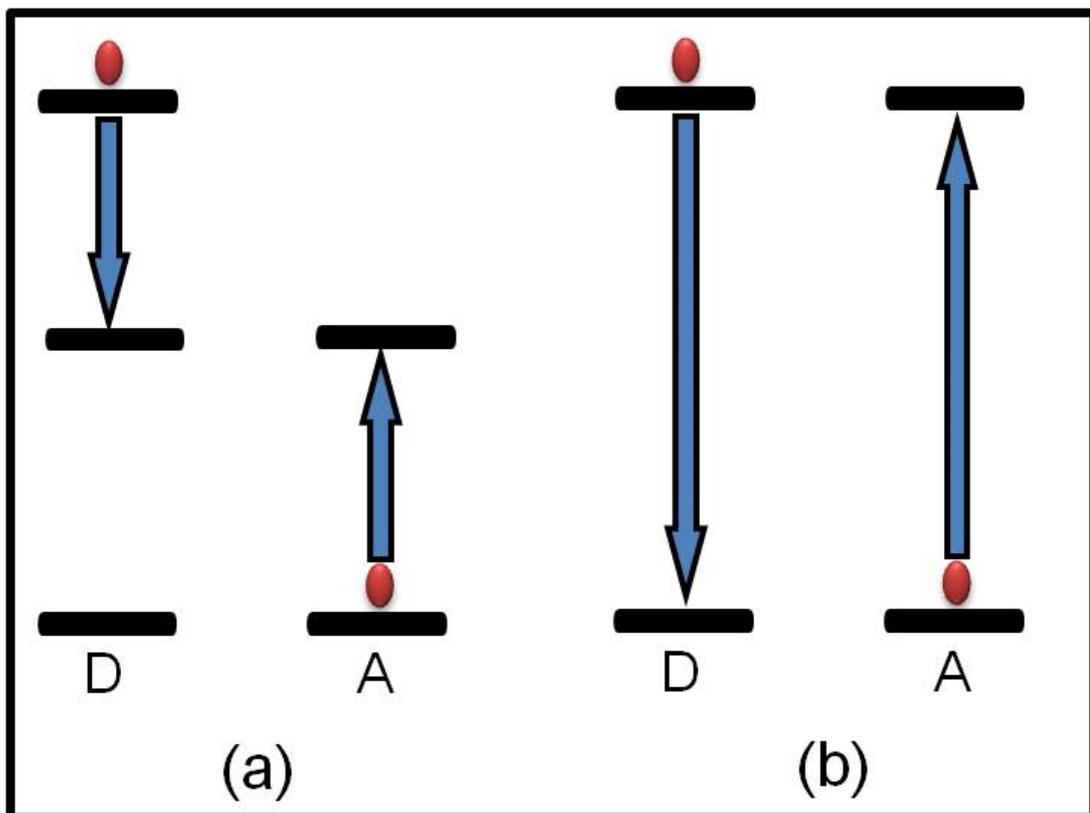
Na transferência de energia não radiativa ressonante, a transferência ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador, não envolvendo emissão de fótons, ou seja, fótons virtuais participam do processo, como mostra a figura 3.4.(b) [60].

A transferência não radiativa assistida por fônons ocorre quando a emissão não radiativa não apresenta as condições de ressonância. Fônons locais podem fornecer ou absorver energia, permitindo que a transferência de energia ocorra. Esse processo ocorre quando os níveis não são ressonantes, ou seja, a diferença de energia entre os níveis do doador não é próxima da diferença de energia entre os níveis do aceitador. Dessa forma, é necessária a participação de fônons que absorvem a energia em excesso ou fornecem a

energia que falta no balanço energético da transição, geralmente é chamado de processo de multifônons, como mostra a figura 3.4.(c) [58].

Para que ocorra o processo de relaxação cruzada é necessário ter um sistema de no mínimo três níveis: um estado fundamental, um nível intermediário e um estado excitado. Deste modo, um elétron no estado excitado do doador decai para o estado intermediário, a energia do decaimento é transferida para um elétron do aceitador no estado fundamental, fazendo com que o elétron seja promovido para o estado intermediário do aceitador, no final, ambos encontram-se em seus estados intermediários, como mostra a figura 3.4.(d) [60]. A figura 3.5 mostra um diagrama que respresenta os possíveis mecanismos de transferência de energia entre íons idênticos.

Figura 3.5: Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos. Em a) relaxação cruzada. Em b) migração de excitação.



Fonte: Adaptado de Yen, 1996.

A ocorrência dos processos de transferência de energia entre íons terras raras pode ser favorável ao mecanismo de excitação quando por exemplo, desocupa o nível laser inferior, ou pode acarretar em perdas na eficiência dos materiais quando desocupa o nível emissor. Processos que ocorrem transferência de energia entre íons dopantes em materiais sólidos são de grande importância na pesquisa e aprimoramento de materiais tanto do ponto de vista da física básica quanto da física aplicada. A seguir será discutido o processo de transferência de energia radiativa.

3.4 Transferência de energia radiativa

Na transferência de energia radiativa ressonante é necessário que um fóton seja emitido pelo doador D e reabsorvido pelo aceitador A. Para uma dada frequência de radiação ν , a probabilidade de transferência de energia radiativa ressonante W_{rad} , pode ser descrita pelo produto entre a probabilidade de emissão do doador e a probabilidade de reabsorção do aceitador [61], ou seja:

$$W_{\text{rad}}(\nu) = A_{21}^D P_D(\nu) B_{12}^A P_A(\nu) \rho_D(\nu) \quad (3.7)$$

onde A_{21}^D é o coeficiente de Einstein para o doador, B_{12}^A é o coeficiente de Einstein para o aceitador, o termo $P_D(\nu)$ corresponde ao perfil de linha de emissão do doador, o parâmetro $P_A(\nu)$ corresponde ao perfil de linha de absorção do aceitador, já o termo $\rho_D(\nu)$ representa a densidade de fótons do doador dado por:

$$\rho_D(\nu) = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{h\nu}{c} \quad (3.8)$$

onde R é a distância entre os íons doadores e aceitadores, h é a constante de Planck, c é velocidade da luz e ν é a frequência.

O coeficiente de Einstein B_{12}^A relacionado com a taxa de absorção pode ser escrito como uma função da seção de choque $\sigma(\nu)$ da seguinte forma [60]:

$$B_{12}^A = \sigma(\nu) \frac{c}{h\nu} \frac{1}{P_A(\nu)} \quad (3.9)$$

Considerando a equação (3.8) e substituindo a equação (3.9) na equação (3.7), é possível obter a probabilidade da transferência radiativa ressonante dada por:

$$W_{\text{rad}}(\nu) = A_{21}^D P_D(\nu) \frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2} \quad (3.10)$$

A integração da seção de choque de absorção do aceitador é dada por σ_A , então temos:

$$\sigma(\nu) = \sigma_A(\nu) P_A(\nu) \quad (3.11)$$

Substituindo a equação (3.11), na equação (3.10), temos:

$$W_{\text{rad}}(\nu) = A_{21}^D(\nu) P_A(\nu) P_D(\nu) \frac{\sigma_A(\nu)}{4\pi R^2} \quad (3.12)$$

A taxa de transferência de energia radiativa ressonante entre os íons doador D e aceitador A, é dado integrando-se a equação (3.12), então temos:

$$W_{\text{rad}}(\nu) = \frac{\sigma_A(\nu)}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_r} \int P_D(\nu) P_A(\nu) d\nu \quad (3.13)$$

o termo τ_r é por definição o tempo de vida do doador. A equação (3.13) é chamada de integral de *overlap* e representa o grau de sobreposição das linhas de emissão do doador e absorção do aceitador.

3.5 Transferência de energia não radiativa

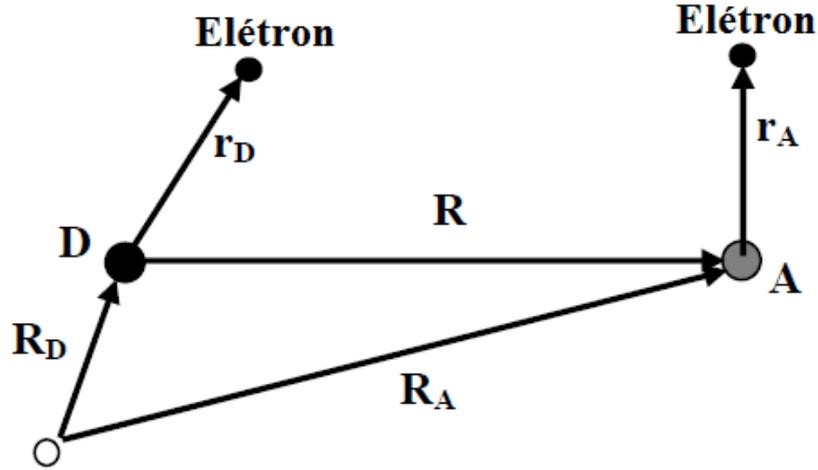
Há três regimes que devem ser considerados no estudo das interações entre íons. O primeiro regime é chamado de acoplamento forte. Nesse regime é muito difícil descrever as propriedades espectroscópicas, pois suas funções de onda individuais não podem ser consideradas e a interação óptica entre íons muito próximos estão consistentes com os pares de íons. O segundo regime é conhecido como acoplamento fraco, onde os íons mantêm suas propriedades ópticas independentes e transferem energia de um para o outro através de processos não-radiativos, como por exemplo, interações multipolares. Já no terceiro regime, a emissão radiativa de um íon pode ser absorvida pelo outro, por exemplo, reabsorção radiativa, ou seja, os íons não estão diretamente acoplados [53, 62].

O modelo de transferência de energia, proposto em 1948 por Förster [62], descreve um processo de transferência de energia não-radiativa ressonante que se manifesta através das interações entre íons dopantes devido à interação dipolo-dipolo elétrico por um único passo. Esse processo de transferência de energia não radiativa ressonante também é conhecido como processo de transferência de energia estática. Em 1953, Dexter [63], propôs outro modelo de interação multipolar para descrever a transferência de energia não-radiativa ressonante entre íons dopantes. Esse modelo é uma extensão da teoria de Förster para interações multipolares de mais alta ordem.

A transferência de energia não radiativa estática passou a ser normalmente referida como um processo de Förster-Dexter. Esse modelo trata da sensibilização da luminescência por um íon dopante D, transferindo sua energia para um outro íon A, em uma matriz isolada, os íons D e A podem ou não ser da mesma espécie [63]. As concentrações de íons D e de A são consideradas baixas, de modo que não há formação de agregados ou pares iônicos. Assim as interações ocorrem puramente entre íons isolados, e não entre estes com pares. O modelo é apresentado considerando-se apenas dois íons D e A, mas é importante lembrar que, para o cálculo da probabilidade de transferência de energia, é realizada uma média sobre a concentração total de íons no sistema.

Considere que os íons isolados D e A estejam separados por uma distância R, e que cada um possua um elétron de acordo com a figura 3.6 [64].

Figura 3.6: Representação de um sistema com transferência de energia entre o íon doador D e o íon aceitador A e suas coordenadas relativas.



Fonte: Adaptado de Oswaldo, 2001.

Podemos separar as funções de onda do estado inicial e do estado final do sistema em produtos de funções de onda do íon doador D, e do íon aceitador A. Já as coordenadas dos elétrons podem ser separadas das coordenadas dos núcleos da seguinte maneira:

$$\Psi_i(rd, ra; Rd, Ra) = \Psi_d^*(rd; Rd)\Psi_a(ra; Ra) \quad (3.14)$$

$$\Psi_f(rd, ra; Rd, Ra) = \Psi_d(rd; Rd)\Psi_a^*(ra; Ra) \quad (3.15)$$

Considerando que a função de onda Ψ_d do doador D no estado fundamental possui energia ε_a e que a função de onda Ψ_a^* do aceitador A no estado excitado possui energia $\varepsilon_{d,a}^*$. Então, o estado inicial corresponde a situação na qual o íon doador encontra-se em seu estado excitado e o íon aceitador em seu estado fundamental, e o estado final é aquele em que após a transferência de energia o doador vai ao seu estado fundamental e promove o aceitador ao seu estado excitado.

A taxa de transferência de energia em qualquer transição da mecânica quântica é dada pela regra de ouro de Fermi [65], dada por:

$$P_{(fi)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H_{da} | \Psi_i \rangle|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) \quad (3.16)$$

onde Ψ_f é a função de onda do estado final do sistema e Ψ_i é a função de onda do

estado inicial do sistema, E_f é a energia do estado final e E_i é a energia do estado inicial, $\delta(E_f - E_i)$ é a Delta de Dirac que garante a conservação de energia, ρE_f é a densidade de estados finais, e H_{da} é o hamiltoniano que corresponde à interação eletrostática [66], descrita da seguinte maneira:

$$H_{(da)} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_a - \vec{r}_d|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_a|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_d|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right) \quad (3.17)$$

onde r_a é a coordenada do elétron do íon aceitador, r_d é a coordenada do elétron do íon doador, e ε é a constante dielétrica do meio. A interação coulombiana entre os dois núcleos e entre os núcleos com os elétrons resulta em elementos de matrizes nulos devido à ortogonalidade das funções de onda. Os três últimos termos na equação (3.17) não contribuem para a taxa de transferência de energia.

Expandindo o primeiro termo da equação (3.17), em uma série de potências de $1/R$, obtém-se para segunda ordem o termo de interação dipolo-dipolo, sendo as coordenadas dos elétrons do aceitador e do doador dadas por:

$$H_{(da)} = \frac{e^2}{\varepsilon^2 R^5} \left(R^2 (\vec{r}_a \cdot \vec{r}_d) - 3 (\vec{R} \cdot \vec{r}_a) (\vec{R} \cdot \vec{r}_d) \right) \quad (3.18)$$

A média sobre todos os estados finais e as orientações de R na equação (3.18) fica:

$$P_{(fi)} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dE d\varepsilon_d d\varepsilon_a^* |\langle \Psi_f | H_{da} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \rho_d(\varepsilon_d^* - \Delta E) \cdot \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) W_d^*(\varepsilon_d) W_a(\varepsilon_a) \quad (3.19)$$

na equação (3.19), os termos $W_d^*(\varepsilon_d)$ e $W_a(\varepsilon_a)$, são funções de normalização que levam em conta a não homogeneidade do meio, responsável pelo alargamento das bandas de absorção, e de emissão e $\rho E_f = \rho_d(\varepsilon_d^* - \Delta E) \cdot \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E)$.

A probabilidade de transição é obtida substituindo a equação (3.18) na (3.19) e fazendo a média sobre todas as orientações possíveis de \vec{R} e de \vec{r} , então temos:

$$P = \frac{4\pi e^2}{3\hbar \varepsilon^2 R^6} \int d(E) \int d\varepsilon_a \left[(|\langle \varepsilon_a + \Delta E | r a | \varepsilon_a \rangle|^2 \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) W_a(\varepsilon_a)) \right] \times \int d\varepsilon_d^* \left[(|\langle \varepsilon_d^* - \Delta E | r d | \varepsilon_d^* \rangle|^2 \rho_d(\varepsilon_d^* - \Delta E) W_d^*(\varepsilon_d^*)) \right] \quad (3.20)$$

na equação (3.20) o primeiro termo entre colchetes corresponde à absorção de um fóton com energia ΔE , recebida pelo aceitador, o que caracteriza uma transferência de energia

não-radiativa. O segundo termo entre colchetes corresponde à emissão de um fóton com energia dada pelo doador.

Considerando as funções forma de linha de emissão e de absorção normalizadas dadas da seguinte maneira $f(E)$, tal que $\sigma(E) = Qf(E)$, onde $\int f(E)dE = 1$, e a área sob a banda de absorção, $Q = \int \sigma(E)dE$, teremos:

$$f_d^*(\Delta E) = \tau_d^* \int d\varepsilon_d^* W_d^*(\varepsilon_d^*) P_d^*(\Delta E) \quad (3.21)$$

$$f_a(\Delta E) = \frac{1}{Q_a} \int d\varepsilon_a W_a(\varepsilon_a) P_a(\Delta E) \quad (3.22)$$

onde P_d^* é a probabilidade de emissão do doador e P_a é a probabilidade de absorção do aceitador de um fóton de energia ΔE , o parâmetro τ_d^* é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador, e Q_a é a seção eficaz de absorção do aceitador [67].

Substituindo as equações (3.21) e (3.22), na equação (3.20), obtemos:

$$P_{(da)} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 R^6} \frac{Q_a}{\tau_d^*} \int \frac{f_d^*(\Delta E) f_a(\Delta E)}{E^4} dE \quad (3.23)$$

A equação (3.23), escrita em termos da seção de choque de emissão do doador fica da seguinte forma:

$$P_{(da)} = \frac{3\hbar^4 c^2}{4\pi^3 n^2 R^6} \frac{Q_a Q_d}{\tau_d^*} \int \frac{f_d^*(\Delta E) f_a(\Delta E)}{E^2} dE \quad (3.24)$$

onde o subscrito (*da*) indica transferência doador-aceitador, n é o índice de refração da matriz, R a distância entre o íon doador e o aceitador, Q_d são as áreas sob as curvas de seções de choque de emissão do doador e Q_a são as áreas sob as curvas de seções de choque de absorção do aceitador. Quando o subscrito (*da*) doador-aceitador, é representado por (*dd*) doador-doador, isso significa que esse processo envolve transferência entre íons iguais, como por exemplo, migração de energia. As equações (3.23) e (3.24), caracterizam toda a teoria de transferência de energia ressonante.

Em seguida, serão demonstrados dois parâmetros microscópicos, a constante de transferência de energia para caracterizar as interações doador-doador C_{DD} e/ou doador-aceitador C_{DA} e o raio crítico de interação R_C , os quais são definidos como:

$$C_{(DA)} = P_{DA} \times R^6 \quad \text{e} \quad R_{(C)} = (C_{DA} \times \tau_D)^{1/6} \quad (3.25)$$

onde a constante $C_{(DA)}$ é o parâmetro microscópico de transferência de energia, que ca-

racteriza a interação por dipolo elétrico entre um íon doador e um íon aceitador em uma matriz. Assim a probabilidade de transferência de energia é usualmente estimada por avaliação do valor desse parâmetro, e R_C é o raio crítico de interação, definido como a distância na qual a probabilidade de transferência de energia é igual a taxa de decaimento radiativo do doador, ou seja, $1/\tau_{rad}^D$. A relação entre a distância média R entre os íons doadores, e a concentração N_t , pode ser estimada por, $R = (3/4\pi N_t)^{1/3}$. Nesta equação considera-se que o volume médio ocupado por um íon na matriz é aquele de uma esfera de raio igual à distância média ao íon mais próximo [68].

As equações para C_{DD} e/ou C_{DA} , são encontradas na literatura da seguinte maneira:

$$C_{(DX)} = \frac{R_{DX}^6}{\tau_{rad}^D} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{em}(\lambda) \sigma_X^{abs}(\lambda) d\lambda \quad (3.26)$$

onde, o índice $X = D$ ou A para doador ou aceitador, n é o índice de refração da matriz, R é a distância entre o íon doador e o aceitador, o parâmetro $1/\tau_{rad}^D$ é a taxa de decaimento radiativo do doador, σ_X^{abs} é a seção de choque de absorção, σ_D^{em} é a seção de choque de emissão e λ é o comprimento de onda.

Caird e colaboradores [69], em 1991, calcularam os parâmetros microscópicos de transferência de energia para íons de neodímio Nd^{3+} em vidros fosfatos, já Payne e colaboradores [70], em 1992, calcularam para íons de túlio Tm^{3+} e hólmio Ho^{3+} em cristais de YLF, confirmando a utilidade desse método.

A mudança de interação de íon a íon pode ocorrer se suas funções de onda eletrônica se superpõem, como mostra a figura 3.7, ou por meio de interações multipolares, elétrica e magnética. A interação entre os íons terras raras vizinhos tem sido muito estudada. O primeiro a introduzir um tratamento detalhado foi Förster [62] com o formalismo de transferência de energia em moléculas envolvendo a interação de dipolo-dipolo elétrico. Dexter em 1953 [63] e Kushida em 1973 [71], consideraram as interações entre o dipolo-dipolo e o dipolo-quadrupolo elétrico para obter expressões das probabilidades de transição e para a luminescência em função da concentração.

A probabilidade de transferência de energia $S^* + A \rightarrow S + A^*$ é determinada pela intensidade do sensibilizador S (emissor), pela intensidade do ativador A (absorção) e pela proximidade da correspondente energia liberada em S e absorvida em A . A solução clássica foi obtida por Förster e o tratamento completo da mecânica quântica foi descrito por Dexter em 1954 [72]. Supondo que ambas as transições em questão, $S^* \rightarrow S$ e $A \rightarrow A^*$, são transições de dipolo com forças do oscilador aproximadamente iguais, a taxa de transfe-

rência de S para A é descrita pela seguinte equação de interação dipolo-dipolo:

$$P_{(\text{dd})} = \frac{9h^4 c^4 K}{128\pi^5 n^4} \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{k\varepsilon_c}} \right)^4 \cdot \frac{\sigma_A S_1}{R^6 \tau_S} \quad (3.27)$$

onde τ_S é o tempo de vida de fluorescência do sensibilizador com a influência da intensidade de emissão [73]. O valor de $\tau_S = 10^{-8} \text{ s}$ é típico para transições permitidas. Os valores $\tau_S = 10^{-2}$ a 10^{-4} s são encontrados na maioria dos íons fluorescentes, n é o índice de refração, K é um fator numérico da ordem da unidade. A relação $\varepsilon\sqrt{k\varepsilon_c}$ é a razão entre o campo elétrico no meio e o campo elétrico no vácuo e K é a constante dielétrica do meio. Na equação (3.27) se $K = 1$, todos os íons de S e A têm dipolos paralelos e se $K = 2/3$ a orientação é totalmente aleatória, como deve ser em um vidro.

A seção de choque de absorção σ_A do ativador é expressa da seguinte maneira:

$$\sigma_A = \int \sigma_A(E) dE \quad (3.28)$$

onde $\sigma(E)$ é a seção de choque de absorção com energia do fóton E .

A energia que corresponde a integral de sobreposição pode ser descrita da seguinte maneira:

$$S_1 = \frac{g_S(E)g_A(E)dE}{E^4} \quad (3.29)$$

onde $g_S(E)$ é a forma da banda de emissão do sensibilizante normalizada e $g_A(E)$ é a forma da banda de absorção do ativador normalizada.

A figura 3.7 mostra a normalização por unidade de área sob a curva $g_S(E)$ e $g_A(E)$.

A normalização por unidade de área sob a curva $g_S(E)$ e $g_A(E)$ pode se descrita matematicamente da seguinte maneira:

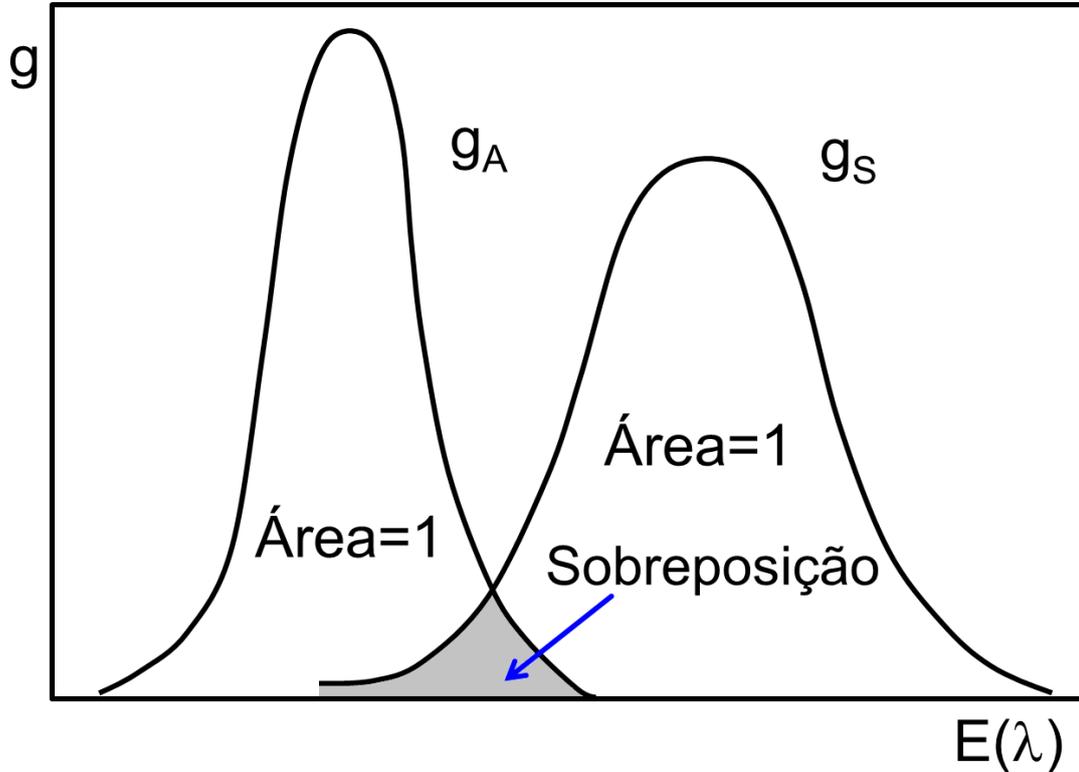
$$\int g_S(E) dE = 1 \quad \text{e} \quad \int g_A(E) dE = 1 \quad (3.30)$$

A dependência da interação dipolo-dipolo com R é muito forte de modo que, a região do ambiente S é relativamente bem definida. A relação (3.27) pode ser escrita da seguinte forma:

$$P_{(\text{dd})} = (R_0/R)^6 \quad (3.31)$$

onde R_0 incorpora todos os parâmetros restantes exceto R , o que implica que dois íons a uma distância R_0 irá transferir energia de excitação.

Figura 3.7: Espectro de emissão do sensibilizador g_S normalizado. Espectro de absorção do ativador g_A normalizado e sua sobreposição.



Fonte: Adaptado de Patek, 1970.

A interação dipolo-quadrupolo é aplicada quando um dos átomos não altera o seu momento dipolar na transição então, a sua transição é devido ao momento de quadrupolo elétrico. Dexter descreveu a equação da interação dipolo-quadrupolo [72] da seguinte maneira:

$$P_{((dq))} = \frac{135\pi K' h^9 c^8}{4n^6} \frac{g'_A}{g_A} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon\sqrt{k}} \right)^4 \cdot \frac{S_2}{R^8 \tau_S \tau_A} \quad (3.32)$$

onde K' é um fator numérico da ordem da unidade, g'_A é a degenerescência do estado excitado e g_A é a degenerescência do estado fundamental. Os tempos de vida das transições envolvidos são τ_A e τ_S . A equação (3.32) mostra uma forte dependência com R . Os limites para este tipo de interação são para pequenas distâncias.

A integral de sobreposição S pode ser descrita como:

$$S_2 = \frac{g_S(E)g_A(E)dE}{E^8} \quad (3.33)$$

As equações referentes as interações de dipolo-magnético, P_{dm} , são análogas as equações de interação de dipolo-elétrico (3.27) e (3.32). Dexter mostrou que a taxa de P_{dm}

é extremamente baixa e que sempre são ultrapassadas por outras transições, especialmente pelos processos da mecânica quântica [72].

Capítulo 4

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

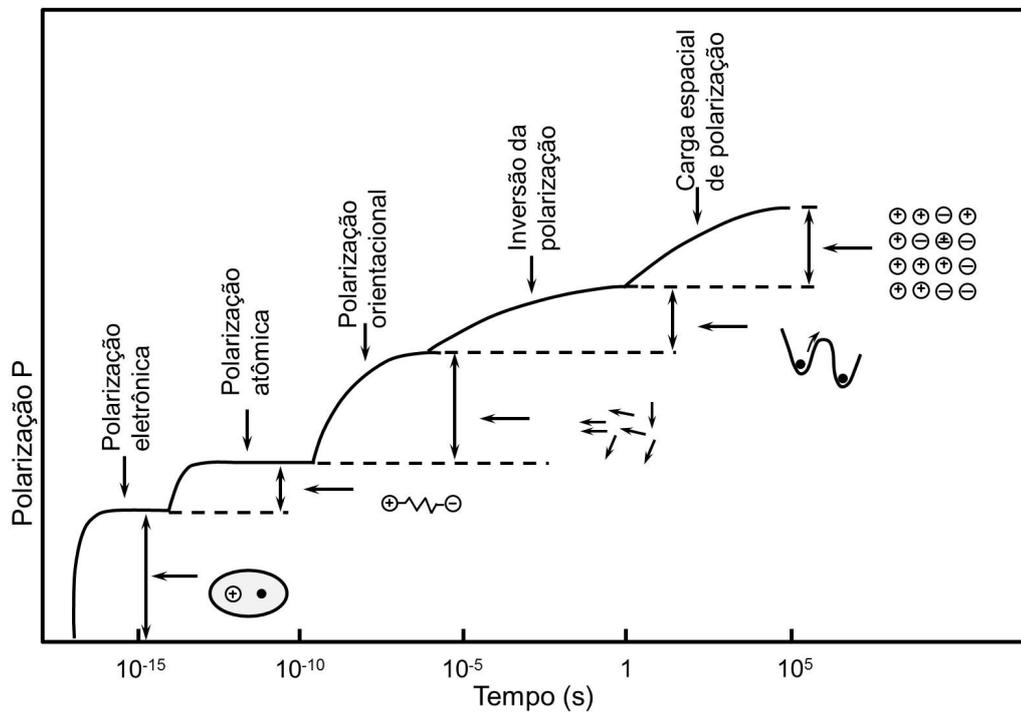
4.1 Espectroscopia estrutural

Os materiais vítreos podem ser estudados através da interação da luz com a matéria como um dielétrico sujeito a influência de um campo elétrico externo \mathbf{E} . Pois, quando a luz se propaga através de um vidro, o campo elétrico associado a onda eletromagnética causa uma redistribuição dos elétrons dos átomos que compõem o vidro. Essa redistribuição de cargas elétricas no material causada pelo campo elétrico externo pode ser estudada pela polarização que se refere ao fenômeno do deslocamento relativo de cargas positivas e negativas em átomos ou moléculas, formando momentos de dipolos elétricos [74].

A figura 4.1 ilustra diferentes processos de polarização que ocorrem através do aparecimento de momentos de dipolo no material dielétrico formado por átomos e moléculas sob um campo elétrico \mathbf{E} versus o tempo t .

Segundo a figura 4.1 a polarização eletrônica possui um tempo de atuação de aproximadamente 10^{-15} s das transições eletrônicas dos átomos ou moléculas. A segunda escala temporal mostrada na figura 4.1 é a polarização atômica ou iônica que possui uma atuação em aproximadamente 10^{-10} s, nesse instante de tempo o campo elétrico faz com que átomos ou íons de uma molécula poliatômica sejam deslocados relativamente uns aos outros. Isso é essencialmente a distorção do modo normal de vibração da rede, por isso às vezes é chamada de polarização vibracional. Em seguida, observa-se a polarização orientacional que ocorre somente em materiais moleculares ou partículas com um momento de dipolo permanente, a escala de atuação desse processo é em aproximadamente 10^{-10} s. Neste processo, o campo elétrico causa uma reorientação dos dipolos na direção do campo. As polarizações eletrônicas e atômicas ocorrem, devido a distorções elásticas das nuvens eletrônicas e a vibrações de átomos e moléculas de uma determinada rede. Essas interações são fenômenos intramoleculares e as forças de restauração contra os desloca-

Figura 4.1: Variação de diferentes tipos de polarização com o tempo sob um campo elétrico E . Tempo de polarização e despolarização para diferentes processos.



Fonte: Adaptado de Kao, 2004.

mentos são pouco dependentes da temperatura. No entanto, a polarização orientacional é um fenômeno ligado a rotação das moléculas, o que resulta em fricção mecânica. A rotação de um dipolo em um material é como um corpo rotacionando em um fluido viscoso. Quando há uma força externa aplicada, campo elétrico, ele tende a mudar da posição de equilíbrio e quando a força é removida ele relaxa e volta para a posição de origem. Esse processo é chamado de relaxação. O mecanismo envolvido no processo de polarização orientacional envolve o movimento inelástico de partículas, e sua interação é um fenômeno intermolecular. Sendo assim, é extremamente afetado pela agitação térmica e pelo atrito com moléculas e átomos vizinhos.

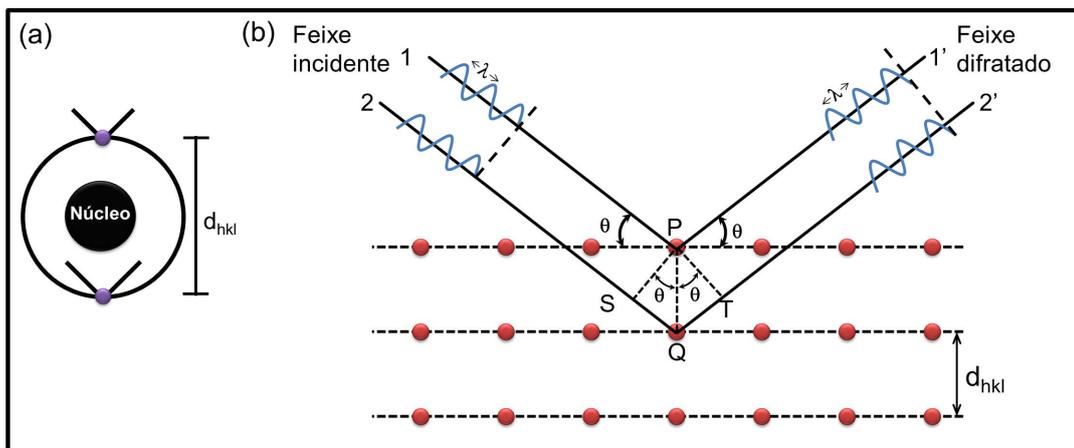
Para altos campos, ou quando há condutividade no material, ocorre polarização devido à migração de portadores de cargas. Essa polarização é chamada de polarização espacial de cargas e pode ser dividida em polarização interfacial e polarização devido ao salto, “hopping”, de portadores de carga. A polarização interfacial é causada pela separação de cargas móveis positivas e negativas devido a um campo elétrico aplicado na interface de dois materiais. A polarização devido ao “hopping” acontece quando cargas localizadas saltam de um sítio para o sítio vizinho, superando uma barreira de potencial. Essa transição de cargas forma um momento de dipolo e, conseqüentemente, uma polarização. A seção seguinte será dedicada as discussões referentes a difração de raios X.

4.1.1 Difração de raios X

Por volta de 1912, Max Von Laue e seus alunos Walter Friedrich e Paul Knipping realizaram as primeiras experiências de difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Em seguida, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg determinaram experimentalmente a constante de rede do reticulado cristalino utilizando a difração de raios X [32, 75].

A difração de raios X descreve a interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos presentes em um material, provenientes do espalhamento coerente. O espalhamento do feixe de raios X pode ser coerente ou incoerente [32]. A figura 4.2.(a) mostra duas ondas em fase incidindo em um átomo. A determinação da difração de um feixe de raios X é um processo probabilístico, por isso, é impossível saber se os elétrons do átomo estarão na posição mostrada na figura 4.2.(a) [76]. A figura 4.2.(b) mostra

Figura 4.2: Representação do processo de difração de raios X. Em (a) difração em escala atômica. Em (b) representação da Lei de Bragg.



Fonte: Adaptado de Bleicher, 2000.

um cristal constituído por uma rede de íons dispostos em planos paralelos. Um feixe de raios X monocromático e coerente de comprimento de onda λ incidido nos planos com um ângulo θ . Dois raios destes feixes (1 e 2) são espalhados por átomos P e Q.

A condição necessária para que a interferência construtiva dos raios 1' e 2' seja observada é:

$$n\lambda = \overline{SQ} - \overline{TP} \quad (4.1)$$

isto é, a diferença do caminho óptico percorrido entre os feixes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ do feixe dos raios X incidentes.

Da equação (4.1) obtemos a equação que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado, conhecida como Lei de Bragg:

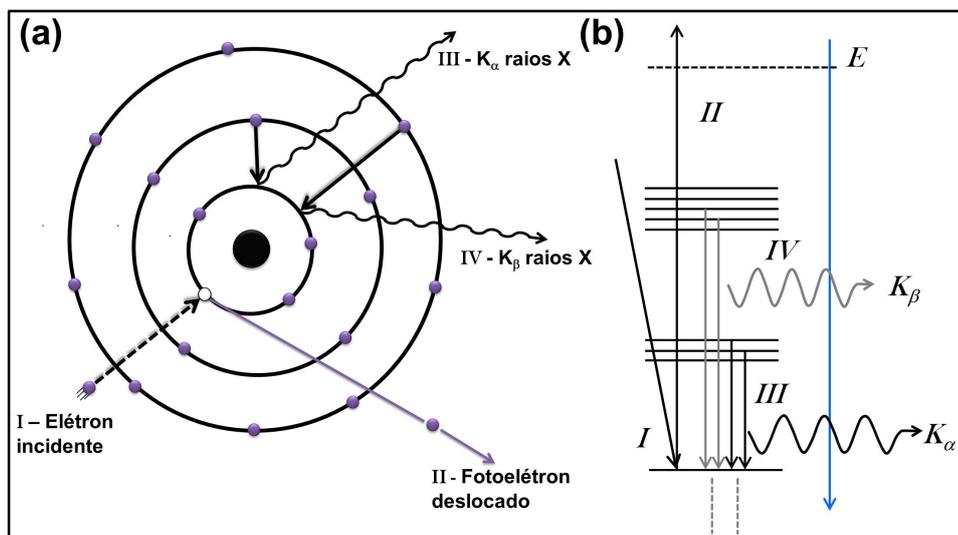
$$n_i \lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

onde θ é o ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos, esse ângulo é chamado ângulo de Bragg, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente dado em Angstrom (\AA) e o parâmetro $n_i = 1, 2, 3 \dots$ é um número inteiro, ou seja, é a ordem de difração, d é a distância interplanar para o conjunto de planos e os índices hkl são as representações dos planos definidos em relação a um sistema de coordenadas xyz [76].

As figuras 4.3.(a) e 4.3.(b) representam o fenômeno de difração de raios X em escala atômica. Observa-se que: em (I) o elétron atinge um alvo, em (II) observa-se um elétron da camada de valência K sendo liberado na forma de um elétron deslocado, em (III) vê-se que para ocupar o espaço deixado pelo elétron anterior, um outro elétron da camada mais externa L passa para a camada K, e libera energia na forma de K_α raios X, em (IV) para ocupar o espaço deixado por um elétron anterior, um outro elétron da camada mais externa M passa para a camada K, e libera energia na forma K_β raios X.

A figura 4.4.(a) representa o difratograma do vidro A_2O_3 , nota-se a ausência de picos de difração e a formação de um alargamento chamado de halo-difuso de difração, originado pela distribuição de picos relacionados com a aleatoriedade dos átomos inerentes

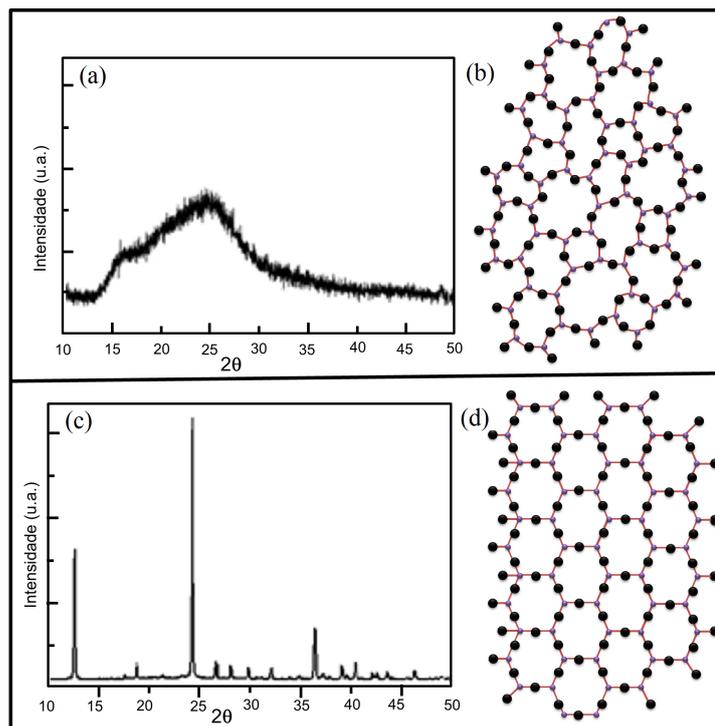
Figura 4.3: Em (a) radiação K_α e K_β considerando as camadas atômicas (KLM). Em (b) transições de níveis atômicos de energia.



Fonte: Autora, 2015.

do sólido [7]; na figura 4.4.(b) observa-se uma estrutura amorfa bidimensional; o gráfico da figura 4.4.(c) mostra o difratograma característico de um cristal e a figura 4.4.(d) é uma representação da estrutura bidimensional de um cristal. A difração de raios X permite

Figura 4.4: Representação dos padrões de difração de raios X e suas respectivas estruturas bidimensionais. Em (a) difratograma de uma estrutura vítrea. Em (b) estrutura amorfa bidimensional. Em (c) difratograma característico de uma estrutura cristalina. Em (d) representação bidimensional de um cristal.



Fonte: Autora, 2015.

verificar o caráter cristalino ou não cristalino de uma estrutura. Nos cristais a difração de raios X apresenta picos bem definidos que são as fases cristalinas. Contudo, em materiais amorfos, como por exemplo nos vidros, esses picos dão lugar a halos. A seção seguinte será dedicada ao estudo da análise térmica diferencial.

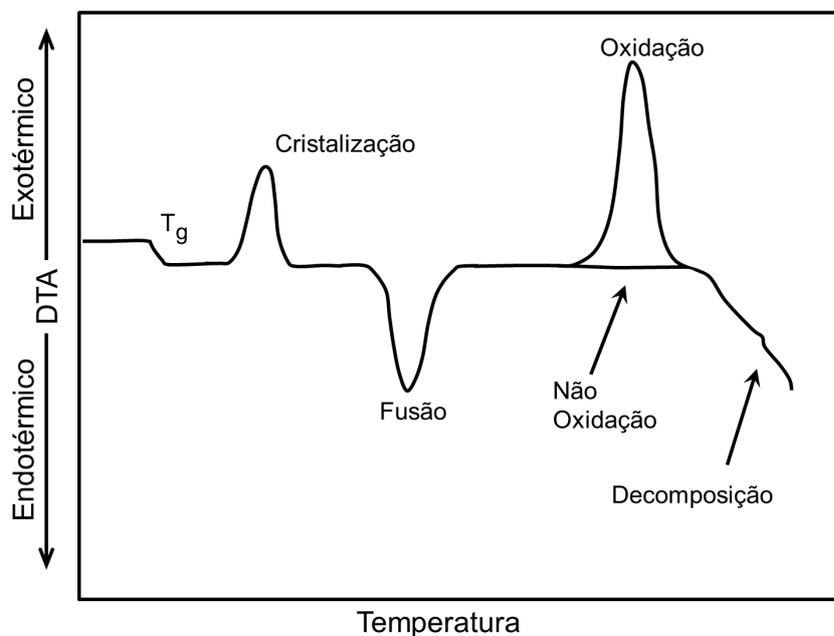
4.1.2 Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que efetua medidas diferenciais da temperatura da amostra, T_A , em relação a uma temperatura de um material de referência, T_R . Através da razão de aquecimento em função do tempo ou da temperatura, resultando na seguinte variação, $\Delta T = T_R - T_A$, sendo que o aquecimento ou resfriamento que ocorre em um forno acontece sempre em ritmo linear $dT/dt = cte$. Desta forma, um material quando passa de um estado físico para outro, por exemplo, de sólido para líquido,

absorve energia, este processo é chamado de endotérmico. Já o processo exotérmico é caracterizado pela liberação de energia por parte do material, ocorrendo assim a cristalização de um líquido superesfriado como visto no capítulo 2.

A figura 4.5 mostra uma evolução das características da análise térmica diferencial (DTA) realizada em vidros, primeiro fenômeno endotérmico observado é a temperatura de transição vítrea (T_g) sendo apresentado no espectro na forma de um declínio na linha base, depois é observado um processo exotérmico, referente à temperatura de cristalização. Em seguida é verificado um declínio decorrente novamente de um processo endotérmico com a temperatura de fusão. Dando continuidade ao processo de aquecimento da amostra e da referência, ocorre um processo exotérmico relacionado com a oxidação, sendo que após essa temperatura os reagentes iniciam o processo de decomposição. Na próxima seção

Figura 4.5: Espectro característico de análise térmica diferencial realizada em vidros.



Fonte: Adaptado de Costa, 2009.

será discutido o conceito de densidade.

4.1.3 Densidade

A densidade é uma propriedade de grande importância para a caracterização de vidros, pois está relacionada a possíveis mudanças na estrutura. Além disso, a densidade é imprescindível no cálculo de propriedades físicas, tais como volume molar, refração molar, concentração em íons/cm³ do dopante. A adição de dopante pode alterar a densidade

da estrutura vítrea devido ao aumento do seu peso molecular [77]. Os procedimentos para a realização das medidas relativas a densidade de um corpo são: afere-se a massa da amostra isoladamente. Em seguida, a mesma massa é aferida quando imersa em um fluido de densidade conhecida. Desta forma, é possível aferir a massa aparente. Utilizando, esses procedimentos e o princípio de Arquimedes que afirma que quando um corpo está imerso completa ou parcialmente em um fluido, este exerce sobre o corpo uma força orientada de baixo para cima igual ao peso do volume do líquido deslocado pelo objeto é possível descrever a equação da densidade de corpos imersos no fluido da seguinte maneira:

$$\rho_c = \left(\frac{m_c}{m_c - m_{ap}} \right) \rho_f \quad (4.3)$$

onde m_c é a massa do corpo, m_{ap} é a massa aparente, ρ_f é a densidade do líquido de referência. A próxima seção será dedicada a discussão a respeito do conceito que envolve o índice de refração linear.

4.1.4 Índice de refração linear

Os processos ópticos estão associados com a interação da luz com a matéria que trata da perturbação dos campos elétricos e magnéticos permitindo entender o mecanismo da absorção óptica, da emissão estimulada e espontânea, o índice de refração, a susceptibilidade elétrica da matéria, entre outros [74].

A velocidade da onda eletromagnética se propagando em um dielétrico e no vácuo, respectivamente, podem ser descritas como:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}} \quad \text{e} \quad c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}} \quad (4.4)$$

onde os coeficientes ε e μ são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do meio dielétrico, respectivamente e c é a velocidade da luz no vácuo.

Considerando as equações (4.4) e realizando alguns cálculos matemáticos encontramos a relação entre a velocidade de propagação da luz no vácuo e a velocidade de propagação da luz em um meio qualquer dada por:

$$\frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\mu \varepsilon}{\mu_0 \varepsilon_0}} = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \quad (4.5)$$

onde $\mu = \mu_r \mu_0$, com μ_r sendo a permeabilidade magnética relativa e $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, com ε_r sendo a permissividade elétrica relativa.

A grandeza descrita pela equação (4.5) é definida como índice de refração linear

do meio dada por:

$$n = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \quad (4.6)$$

onde n é o índice de refração linear para meios que apresentam propriedades magnéticas desprezíveis e meios não condutores.

Para os casos em que o meio apresenta propriedades magnéticas desprezíveis e materiais não condutores onde seus átomos apresentam elétrons fortemente ligados ao núcleo, como por exemplo, os materiais vítreos. Assume-se que $\mu_r = 1$, assim a equação (4.6) torna-se:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (4.7)$$

Como descrito no início deste capítulo os vidros podem ser estudados através da interação da luz com a matéria como um dielétrico sujeito a influência de um campo elétrico externo \mathbf{E} . Desta forma, pode-se escrever a polarização do dielétrico da seguinte forma [78]:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (4.8)$$

onde, \mathbf{E} é o campo externo aplicado e $\chi^{(1)}$ é susceptibilidade elétrica do meio. Então, o vetor deslocamento pode ser reescrito como:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = (1 + \chi^{(1)}) \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (4.9)$$

A susceptibilidade elétrica do meio $\chi^{(1)}$, descrita na equação (4.9) pode ser escrita em relação a permissividade elétrica relativa ε_r , como:

$$\varepsilon_r = (1 + \chi^{(1)}) \quad (4.10)$$

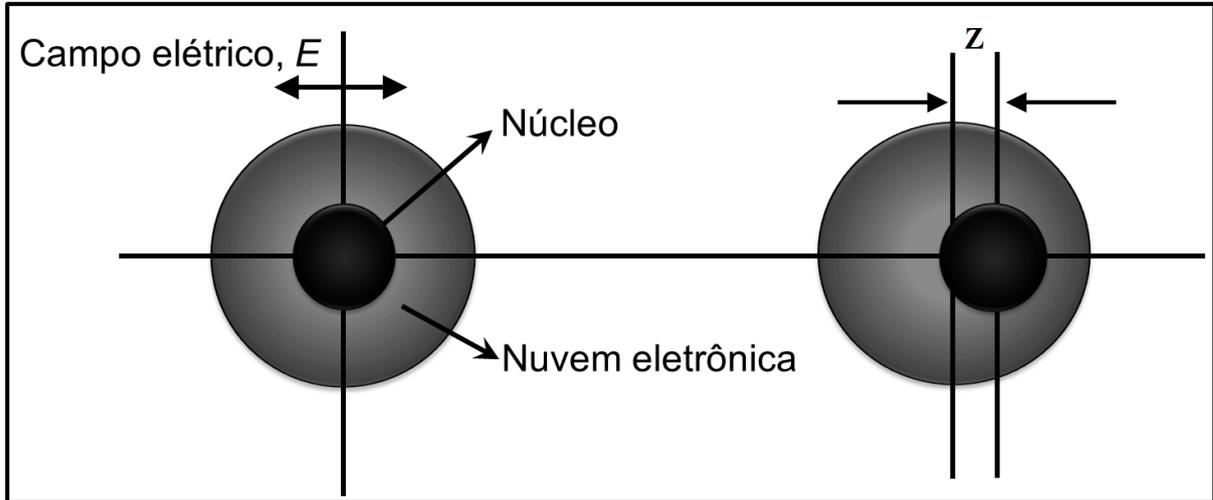
Substituindo a equação (4.10) na equação (4.6) obtemos o índice de refração complexo para um meio isotrópico e com propriedades magnéticas desprezíveis, que é o caso dos materiais vítreos, da seguinte maneira [78]:

$$n_c(\omega) = \sqrt{\varepsilon_r(\omega)} = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)} \quad (4.11)$$

onde, ω é a frequência natural de vibração entre o núcleo e a nuvem eletrônica dos átomos que compõe o material, como mostra a figura 4.6.

A figura 4.6 mostra a polarização eletrônica de um átomo em relação ao seu núcleo.

Figura 4.6: Polarização eletrônica de um átomo em relação ao seu núcleo sob influência de um campo externo (E).



Fonte: Masayuki, 2000.

A susceptibilidade elétrica $\chi^{(1)}$, é um tensor de segunda ordem que relaciona as componentes do vetor polarização às componentes do vetor campo elétrico. Logo, esse tensor contém todas as informações necessárias sobre o meio para relacionar a polarização em uma direção particular. A natureza oscilatória das componentes do campo podem ser descrita no domínio temporal como um campo elétrico propagante $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t})$, que varia no espaço e no tempo. Conseqüentemente, a resposta do material expressa pela sua polarização \mathbf{P} e sua susceptibilidade linear também são dependentes do tempo e do espaço. Essa representação também pode ser utilizada no domínio da frequência, onde o campo elétrico $\mathbf{E}(\omega, \kappa)$ é descrito por sua frequência de oscilação ω e seu vetor de onda κ . Ambas representações são convenientes para a compreensão dos vários aspectos do comportamento óptico.

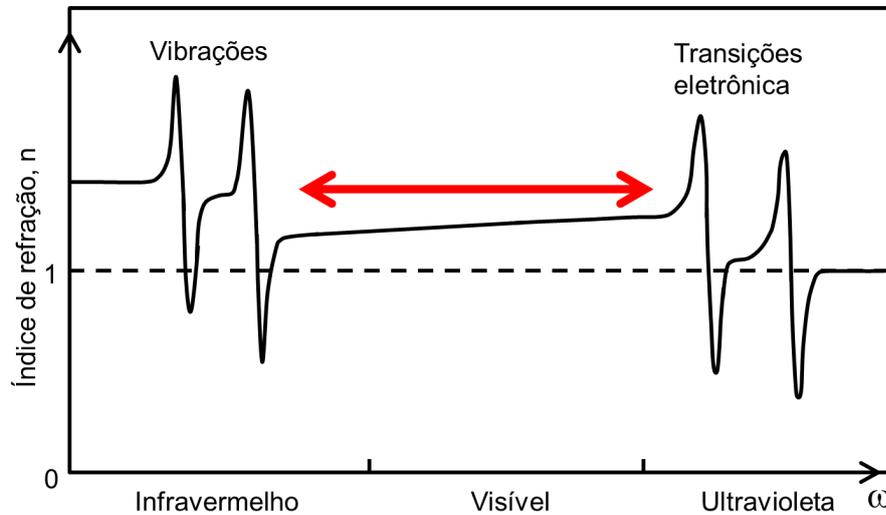
A interação entre o núcleo e o elétron pode ser descrita como um modelo de um oscilador. Assim, devido aos movimentos ressonantes associados às moléculas do material, o índice de refração e, portanto, a constante dielétrica, são quantidades complexas. O índice de refração complexo é dado por:

$$n_c = n_r + k_{im} \quad (4.12)$$

onde a parte real do índice de refração n_r , determina o espalhamento e a refração, enquanto que a parte imaginária k_{im} , está associada à absorção da luz.

A figura 4.7 mostra a resposta óptica de um meio que é representada, por seu índice

Figura 4.7: Região de transparência de um vidro em função do índice de refração.



Fonte: Danilo, 2001.

de refração em relação a frequência [7]. Na seção seguinte será discutido o fenômeno da absorção óptica que é um conceito que envolve processos de interação da estrutura da matéria com a radiação eletromagnética, será mostrado também, a relação entre o índice de refração complexo e o conceito de absorção óptica.

4.2 Espectroscopia eletrônica

4.2.1 Absorção óptica e seção de choque de absorção

A espectroscopia por absorção acontece quando há transições entre níveis eletrônicos de um determinado material, após este ser atingido por ondas de uma determinada fonte de radiação eletromagnética. Para que essas transições ocorram, a energia do fóton, $h\nu$, deve corresponder à diferença de energia entre dois estados eletrônicos. Nesse processo os elétrons são levados do seu estado fundamental, para estados de maior energia. Logo, uma parte da radiação pode ser transmitida através do meio material, outra pode ser absorvida e refletida na interface entre os dois meios [79]. Através do espectro de absorção óptica pode-se identificar os agentes modificadores existentes em uma matriz, que são responsáveis pelas bandas de absorção.

O campo elétrico e o campo magnético na saída de um meio material com a radiação

propagando-se, por uma distância x podem ser descritos como:

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_1 e^{i(\omega/c)nz} \quad \text{e} \quad \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_1 e^{i(\omega/c)nz} \quad (4.13)$$

onde $\kappa = \omega/c$ é definido como o vetor de onda, \mathbf{E}_1 , \mathbf{E}_2 , \mathbf{H}_1 e \mathbf{H}_2 os campos elétricos e magnéticos nos pontos de intensidade de entrada e saída, respectivamente, c é a velocidade da luz, ω é a frequência, n é o índice de refração e z é a distância entre os pontos [80].

O vetor de Poynting descreve a taxa com a qual a energia atravessa uma unidade de área, dado por:

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (4.14)$$

onde \mathbf{S} aponta na direção de propagação da energia.

A média temporal do valor absoluto do vetor de Poynting $\langle |S| \rangle$ chama-se intensidade de fluxo de energia de radiação eletromagnética descrita como:

$$I = \langle |S| \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{E} \times \mathbf{H}| \quad (4.15)$$

Usando a equação (4.15) obtemos a intensidade da radiação no ponto P_2 em relação ao ponto P_1 da seguinte forma:

$$I_2 = \frac{1}{2} |\mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_2| = \frac{1}{2} |\mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_1| e^{-2i(\omega/c)nz} = I_1 e^{-2i(\omega/c)nz} = I_1 e^{-\alpha z} \quad (4.16)$$

O parâmetro α da equação (4.16) é o coeficiente de absorção e está relacionado com a parte complexa do índice de refração descrito na equação (4.12). Então, α é:

$$\alpha = \left(\frac{2i\omega\kappa}{c} \right) \quad (4.17)$$

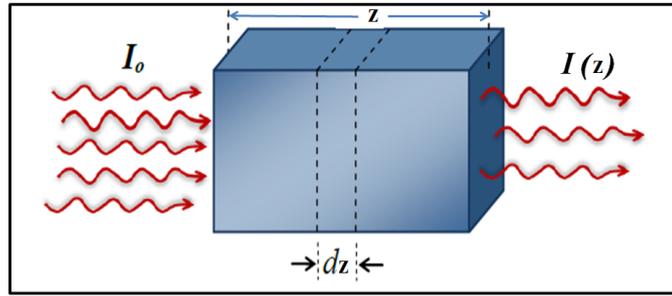
Os espectros de absorção podem ser obtidos pelas medidas de transmitância que são convertidas para o coeficiente de absorção, através da Lei de Beer-Lambert. Então, a definição de transmitância está ligada diretamente a intensidade do feixe de luz emergente e do feixe de luz incidente, como mostra a figura (4.8). Logo:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I_0 \quad (4.18)$$

A atenuação da luz atravessando um material de espessura z é dada pela equação conhecida como Lei de Beer-Lambert para a absorção:

$$I(z) = I_0 e^{(-\alpha z)} \quad (4.19)$$

Figura 4.8: Interação da radiação com a matéria.



Fonte: Autora, 2015.

onde $I(z)$ é a intensidade da radiação transmitida e ocorre para uma frequência específica, I_0 é a intensidade da radiação incidente, α é o coeficiente de absorção linear e z é a espessura da matriz. As condições para que ocorra transparência, ou seja, $I \approx I_0$ é necessário que α e/ou z sejam pequenos.

Levando em consideração o conceito de absorvância A ou densidade óptica e a equação (4.19), temos:

$$A = \log \frac{I_0}{I(z)} = \log e^{(\alpha z)} = \alpha z \log e \quad (4.20)$$

Então, a equação (4.20) pode ser escrita em função do coeficiente de absorção da seguinte maneira:

$$\alpha = \frac{A}{z \log e} \quad (4.21)$$

o parâmetro α , leva em consideração o comportamento do meio e tem como dimensão o inverso do comprimento.

Como, $1/\log e = 2,303$, a equação (4.21) fica:

$$\alpha = \frac{2,303}{z} A \quad (4.22)$$

onde α é dado em cm^{-1} .

A seção de choque de absorção, σ_{abs} , é calculada a partir dos valores do coeficiente absorção, α [81] de acordo com a seguinte relação:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\alpha}{N_t} \quad (4.23)$$

onde σ_{abs} é expressa em cm^2 e N_t é a concentração de íons dopantes absorvedores na amostra, dado em cm^{-3} . Portanto, através dos espectros de absorção óptica obtidos

experimentalmente e conhecendo a concentração dos íons terras raras em íons/cm³ e da espessura das amostras determina-se a seção de choque de absorção.

Além da seção de choque de absorção, há outro parâmetro importante a se determinar no caso dos materiais utilizados em dispositivos ópticos, que é a seção de choque de emissão. Payne [82] lista diversos métodos que podem ser utilizados para determinar esse parâmetro, os dois principais são: o método de McCumber, também conhecido como método da reciprocidade [83] e o método de Füchtbauer-Ladenburg [84, 85]. Esses métodos serão descritos no decorrer da tese. Na próxima seção será realizada uma discussão a respeito da teoria de Judd-Ofelt.

4.2.2 Teoria de Judd-Ofelt

Em 1962, B. Judd [86] e G. Ofelt [87] proporam uma teoria utilizando o método de Racah para elaborar um procedimento teórico, que permitiu o cálculo das intensidades das transições f-f nos íons terras raras de maneira mais precisa. O método de Rach mede a repulsão intereletrônica que ocorre quando o íon está ligado em uma rede cristalina e seus estados de energia são desdobrados pelo campo eletrostático, chamado de campo cristalino, gerado pelos ânions ligantes. Esse modelo utiliza a teoria da perturbação até primeira ordem na função de onda e considera a mistura entre as configurações de paridades opostas, onde os termos ímpares do campo cristalino são considerados como os termos perturbativos do potencial. A teoria de Judd e Ofelt foi proposta em trabalhos isolados e é considerada como teórica-experimental, pois permite igualar a força de oscilador experimental que gera bandas do espectro de absorção dos íons terras raras, com a expressão da força de oscilador teórica.

Os parâmetros Judd-Ofelt $\Omega_{\lambda=2,4,6}$, podem ser experimentalmente obtidos a partir da força de oscilador experimental [88] que pode ser descrita através da seguinte expressão:

$$f^{\text{exp}}(\lambda) = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\lambda) d\lambda, \quad (4.24)$$

onde m é a massa do elétron e e é a sua carga, c é a velocidade da luz, N é a concentração de íons terras raras por unidade de volume (íons/cm³), o parâmetro $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção e o fator $\int \alpha(\lambda) d\lambda$ fornece a área sob a curva do coeficiente de absorção óptica para a transição (J, J') em função do comprimento de onda do fóton incidente. A força de oscilador experimental é o resultado da somatória das forças de oscilador por mecanismos de dipolo elétrico e magnético.

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, a força do oscilador de dipolo elétrico entre transições eletrônicas a partir de um estado inicial $|\langle f^N aSLJ \rangle|$ para um estado final

$|\langle NaS'L'J' \rangle|$, considerando um determinado íon [88] pode ser expressa como:

$$f^{DE}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3he^2} \frac{E}{(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^N aSLJ \rangle | U^{(\lambda)} f^N | \langle NaS'L'J' \rangle|^2 \quad (4.25)$$

onde E é a energia da transição eletrônica, m é a massa do elétron h é a constante de Planck, o termo $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$ é um fator de correção no índice de refração linear n do meio em que o íon está imerso, conhecido como fator de correção de Lorentz. Este termo considera mudanças do campo de radiação externo, devido ao campo elétrico dos íons da rede hospedeira, J é o momento angular do estado inicial. A introdução do termo $(2J+1)$ é realizada, pois embora a força de oscilador possa ser calculada entre níveis Starks de cada multipeto, considera-se que em temperatura ambiente, todos os componentes Starks do estado inicial estão igualmente ocupados. Então, é comum calcular diretamente a força de oscilador associada à transição do estado inicial J para o estado final J' que é a soma das forças de oscilador entre cada componente de Stark, ponderada pela probabilidade de ocupação dos componentes do nível inicial. Os parâmetros $U^{\lambda=2,4,6}$ são os elementos de matriz reduzidas para a transição (J, J') .

As transições de dipolo magnético são definidas da seguinte forma:

$$f^{DM}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{n^3 E}{(2J+1)} \chi \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle f^N aSLJ \rangle | L + 2S | \langle f^N NaS'L'J' \rangle|^2 \quad (4.26)$$

onde, $L + 2S$ é o operador de dipolo magnético. Mesmo ocorrendo transições f-f, ainda assim, as contribuições referentes as transições de dipolo magnético são fracas quando comparadas àquelas por dipolo elétrico forçado.

Desta maneira, a força de oscilador de dipolo magnético pode ser calculada, de forma aproximada, através da seguinte expressão:

$$f^{DM} = f'n \quad (4.27)$$

em que n é o índice de refração do meio em que o íon está inserido e f' é a força de dipolo magnético calculada para os íons lantanídeos em solução aquosa [17].

Através dos cálculos mostrados acima e das aproximações introduzidas por Judd e Ofelt, obtém-se as seguintes regras de seleção para as transições via dipolo elétrico forçado,

$$\Delta J \leq 6; \quad \Delta l = \pm 1; \quad \Delta L \leq 2l. \quad (4.28)$$

Considerando, os íons terras com um número par de elétrons têm-se que:

1. $J=0 \rightarrow J'=0$, essa transição é considerada proibida;
2. $J=0 \rightarrow J'=\text{ímpar}$, essa transição é considerada fraca;
3. $J=0 \rightarrow J'=2, 4, 6$, a transição pode ser forte;
4. $J=1 \rightarrow J'=2$, transição permitida apenas com polarização circular.

Então, quando as forças de oscilador experimental e calculada são igualadas, obtém-se um sistema de equações, com três variáveis que são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e o número de equações obtidas é igual ao número de bandas do espectro de absorção observado. A solução deste sistema é obtida usando o método dos mínimos quadrados, encontrando dessa forma os parâmetros, $\Omega_{\lambda=2,4,6}$, que melhor satisfazem a equação:

$$f^{DE}(J, J') = f^{\text{exp}}(\lambda) + f^{DM}(J, J') \quad (4.29)$$

Após obter os parâmetros de intensidade, pode-se determinar através da equação (4.25) as forças de oscilador de dipolo elétrico forçado. Os erros relacionados aos valores dos parâmetros fenomenológicos, $\Omega_{\lambda=2,4,6}$, podem ser calculados utilizando a equação do erro quadrático médio δf_{rms} entre as forças de oscilador experimentais e calculadas, dadas pela equação:

$$\delta f_{\text{rms}} = \left(\frac{\sum_{J'} f^{\text{exp}}(\lambda) - f^{DE}(J, J')}{\sum_J f^{DE}(J, J')^2} \right)^{1/2} \quad (4.30)$$

Os parâmetros Ω_{λ} podem ser usados para calcular as taxas de transições radiativas $A(J, J')$ através da seguinte equação:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^N aSLJ | U^{\lambda} f^N | NaS'L'J' \rangle|^2 \quad (4.31)$$

onde $U_{\lambda=2,4,6}$ são os elementos de matriz reduzidos para a transição (J, J') obtidos da literatura [88].

Os parâmetros Ω_{λ} , obtidos dos resultados experimentais dos espectros de absorção, apesar da dificuldade de ser estimado teoricamente, podem ser utilizado para investigar a influência sofrida pelo íon terra rara devido alterações na matriz hospedeira. Segundo o desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt, esse parâmetro de ajuste pode ser expresso por:

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{s,p} |A_{s,p}|^2 \Xi^2(s, \lambda) (2s + 1)^{-1} \quad (4.32)$$

onde Ω_λ é o parâmetro de intensidade que mantém informações sobre a matriz através dos termos $A_{s,p}$ e $\Xi(s, \lambda)$.

O termo $A_{s,p}$, na equação (4.32) traz informações sobre a ligação dos íons terras raras com o campo cristalino [53], através da seguinte expressão:

$$A_{s,p} = (-1)^p \{(s-p)!/(s+p)!\}^{1/2} \sum_n g_n \left(\frac{e^2}{r_n^{s+1}} \right) P_s^p(\cos \phi_n) \exp(-ip\theta_n) \quad (4.33)$$

onde g_n , localiza as cargas dos ligantes em coordenadas esféricas (r_n, θ_n, ϕ_n).

O parâmetro $\Xi(s, \lambda)$, na equação (4.32) tem mais informações sobre a distribuição eletrônica dentro do íon e sua influência com níveis energeticamente fora da camada 4f. Esta contribuição é proporcional a $\langle 4f|r|nl \rangle$ e $\langle nl|r^s|4f \rangle$. As influências externas a camada 4f são levada em consideração em $\Delta E(nl)$. Essas contribuições são avaliadas através da seguinte expressão:

$$\Xi(s, \lambda) = \sum_n \left(a(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|nd \rangle \langle nd|r^s|4f \rangle}{\Delta E(nd)} + b(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|ng \rangle \langle ng|r^s|4f \rangle}{\Delta E(ng)} \right) \quad (4.34)$$

onde $\Xi(s, \lambda)$ representa uma soma sobre todas as configurações do estado excitado [53, 89]. A ordem s é determinada pela desigualdade triangular para acoplamento de momentos angulares $|1-t| \leq s \leq |1+\lambda|$, onde ($s = 1$ ou 3 para $\lambda = 2$, $s = 3$ ou 5 para $\lambda = 4$ e $s = 5$ ou 7 para $\lambda = 6$). Com esta regra de seleção, os valores dos parâmetros Ω_2 , são mais sensíveis a alterações do campo cristalino evidenciados por $A_{s,p}$, do que os parâmetros Ω_4 e Ω_6 [89]. Weber [55], mostrou que os valores de Ω_6 , são dominados por $\Xi(s, \lambda)$, mais de que por $A_{s,p}$.

O termo $A_{s,p}$, os valores de Ω_2 possuem uma maior contribuição, pois para $\lambda = 2$, têm-se que $A_{s,p} \propto \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^4}$, para $\lambda = 4$, têm-se $A_{s,p} \propto \frac{1}{r^5} + \frac{1}{r^6}$ e para $\lambda = 6$ têm-se $A_{s,p} \propto \frac{1}{r^7} + \frac{1}{r^8}$. Logo, Ω_2 está relacionado com a distribuição radial, fornecendo assim, uma ideia de distância dos íons terras raras ao campo cristalino.

Renata Reisfeld [90] na década de 1970 mostrou a relação desse parâmetro $\Xi(s, \lambda)$, com a rigidez de diferentes matrizes. Tanabe e colaboradores, mostraram experimentalmente utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN) a relação entre o parâmetro $\Omega_{(6)}$ e a distribuição eletrônica da camada 6s dos íons de Érbio [91].

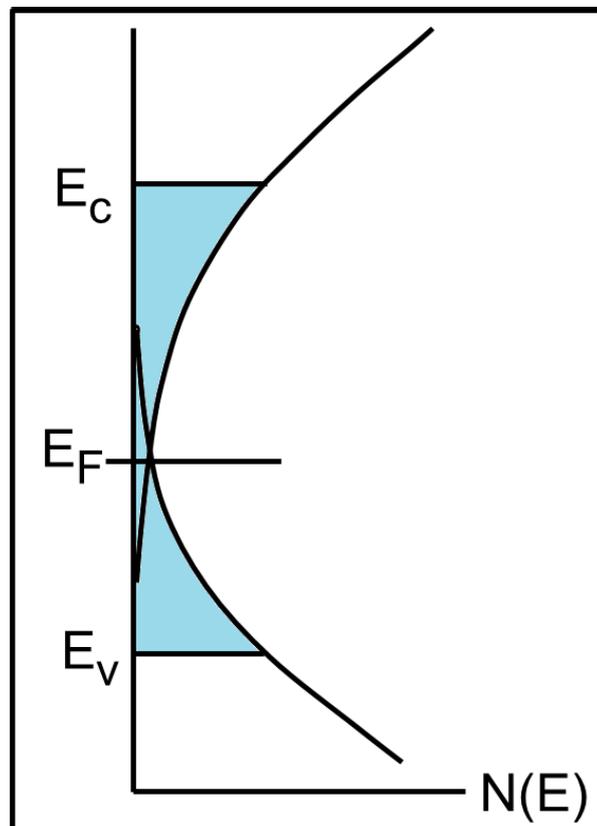
Através do espectro de absorção é possível calcular as forças de oscilador experimental para cada transição e então comparar esses resultados com as forças de oscilador teórica, obtendo assim os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ e os de covalência através do estudo do efeito nefelauxético. Os parâmetros de intensidade $\Omega_{\lambda=2,4,6}$, são utilizados para calcular as propriedades espectroscópicas, como por exemplo: eficiência quântica, taxa de transição radiativa e a razão de ramificação. A energia

da banda proibida e de Urbach serão discutidas na próxima seção.

4.2.3 Energia da banda proibida e de Urbach

O principal objetivo desta seção é estudar a absorção óptica utilizada para investigar as transições eletrônicas entre o estado fundamental e os níveis de energia dos estados excitados. Esse modelo será discutido com base na referência, E. A. Davis e N. F. Mott [92]. Considera-se que as bandas de valência e de condução em semicondutores amorfos têm “caudas” dos estados localizados e que essas “caudas” podem sobrepor-se de modo que a densidade de estados no nível de Fermi é finita [93], como mostra a figura 4.9.

Figura 4.9: Densidade de estados em semicondutores amorfos. A área em azul representa os estados localizados.

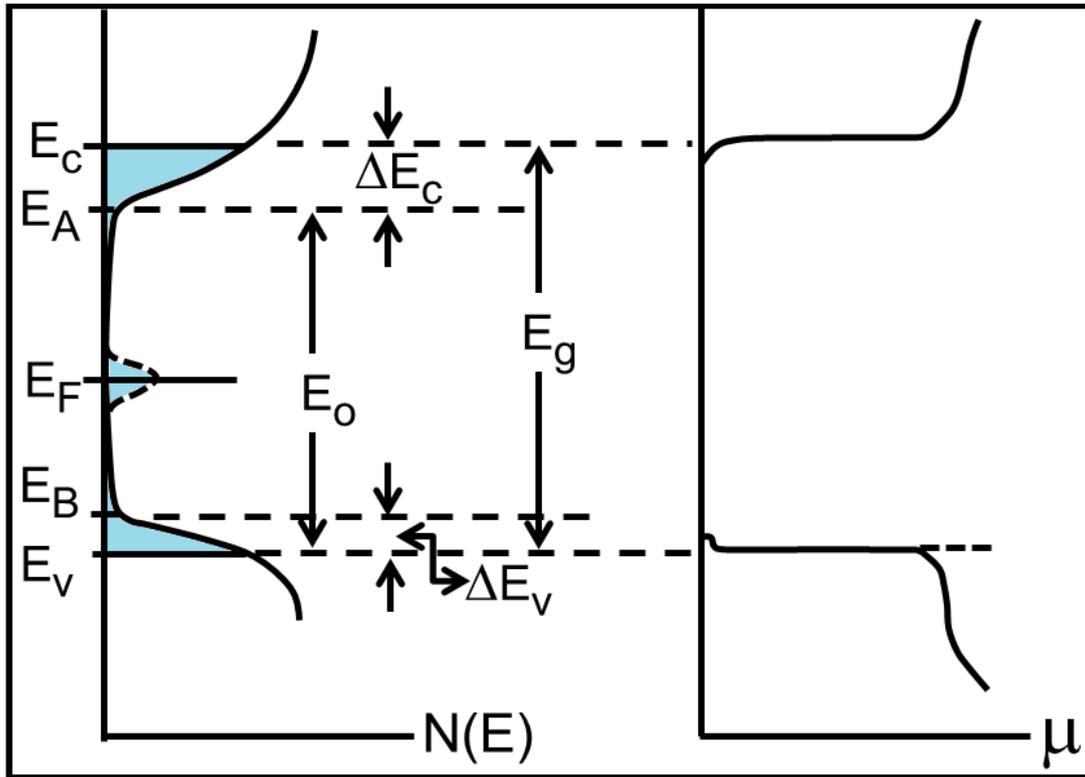


Fonte: Adaptado de Davis e Mott, 1970.

A figura 4.10 mostra a evidência experimental relativa à densidade de estados em semicondutores amorfos e os intervalos de energia em que os estados são localizados. O parâmetro ΔE_C representa a diferença entre E_C e E_A e o parâmetro ΔE_V é a diferença entre E_B e E_V . Onde E_C é a energia mínima da banda de condução e E_V é a energia máxima da banda de valência. Os estados localizados nas bandas ocorrem devido a perda de ordem a longo alcance ou mesmo a defeitos na estrutura do material. As energias,

E_C e E_V , separam as faixas de energias onde se apresentam os estados localizados e não localizados, ou seja, estados estendidos. A diferença entre E_C e E_V , define o intervalo da banda proibida [92].

Figura 4.10: Densidade de estados ($N(E)$) e mobilidade (μ) em função da energia de um semiconductor amorfo. A área em azul representa os estados localizados.



Fonte: Adaptado de Davis e Mott, 1970.

Segundo Mott [94] a corrente transportada por elétrons ou buracos em estados estendidos é dada por $\sigma \mathbf{E}$ onde \mathbf{E} é o campo elétrico e σ é a condutividade de semicondutores dada por:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (4.35)$$

onde $\sigma_0 = eN(E_C)\mu kT$ e μ é a mobilidade quando $E \gtrsim E_C$ e o parâmetro T , é a temperatura, k é a constante de Boltzmann.

Para a temperatura finita, o espalhamento é devido à desordem, então a condutividade é dada por:

$$\sigma = - \int \langle \sigma_E(0) \rangle \frac{\delta F}{\delta E} dE \quad (4.36)$$

onde F , é a função de distribuição de Fermi [93].

Segundo Stuke [95, 96], para muitos semicondutores amorfos a condutividade em altas temperaturas é dada da seguinte maneira:

$$\sigma = C e^{(-E(0)/kT)} \quad C \sim 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (4.37)$$

Se a variação da energia em função da temperatura T for levada em consideração. Então, $\langle \sigma \rangle \simeq 200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ e se $(E_C - E_F)$ for igual a $(E(0) - \beta T)$ então:

$$C = e^{(\beta/k)\sigma_0} \quad (4.38)$$

a exponencial mostra que a queda acentuada da mobilidade que ocorre em E_C e em E_V é dada por um fator de pelo menos 10^2 , essa evidência foi discutida por Mott e Davis em 1970 [92].

De acordo com o modelo de densidade de estados e de mobilidade em um semicondutor amorfo, mostrado na figura 4.10, há três formas de condução de corrente que são:

1. Os elétrons passam do estado excitado, E_C , ou buraco, para o estado, E_V , produzindo uma corrente dada pela equação (4.35). Se esse mecanismo for dominante à temperatura ambiente, o intervalo de estados localizados, ΔE , deve ser inferior a $kT \ln(\sigma_0/\sigma_1)$, ou seja, 0.2 eV.
2. Os elétrons passam do estado excitado, E_A , ou buraco para o estado, E_B , através de um salto da seguinte forma:

$$\sigma_1 F e^{-(E_A - E_F) + \Delta W_1/kT} \quad \text{onde,} \quad \sigma_1/\sigma_0 = 1/1000 \quad (4.39)$$

3. A condução de elétrons com energias próximas a energia de Fermi pode ser descrita da seguinte forma:

$$\sigma_2 F e^{(\Delta W_2/kT)} \quad \text{onde,} \quad \sigma_2 \ll \sigma_1 \quad (4.40)$$

onde ΔW_2 é da ordem da metade da largura da banda de defeito.

De acordo com Mott [94], a equação que descreve a condutividade em função da frequência, ω , assumindo que, $kL \sim 1$, quebrando a regra de seleção, pode ser descrita como:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar \Omega}{m^2 \omega} \int N(E) N(E + \hbar\omega) |D|^2 dE \quad (4.41)$$

onde k é o número de onda, L é o caminho livre médio, Ω é o volume da amostra, D

é o elemento da matriz de $\delta/\delta x$, o parâmetro ω é a frequência angular de radiação, \hbar é $h = 2\pi$, onde h é a constante de Planck.

A constante de absorção α pode ser escrita da seguinte forma:

$$\alpha = 4(\pi/nc)\sigma(\omega) \quad (4.42)$$

onde, n é o índice de refração.

Quando o quantum de energia está abaixo da diferença entre, E_c e E_V , o coeficiente de absorção pode ser escrito da seguinte forma:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \int N_V(E) N_C(X) \frac{dE}{\hbar\omega} \quad (4.43)$$

onde $X = (E + \hbar\omega)$, é a integração que deve ser realizada ao longo de pares de estados, nas faixas de valência e de condução, separados por uma energia, $\hbar\omega$.

Para estimar $\alpha(\omega)$, assumimos que a densidade de estados NE , se comporta com alguma energia E . Desta forma, $E^{(s)}$, é a energia na extremidade de uma banda. Assim, para a banda de condução, usando a notação da figura 4.10 tem-se:

$$N(E) = N(E_C) [(E - E_A)/\Delta E_C]^{(s)} \quad (4.44)$$

a equação (4.44) é descrita para o caso das bandas mais simples, onde a relação entre a densidade de estados e a diferença entre os níveis de energia é válida.

Se as bandas forem idênticas. Então, $NE_C = NE_V$ e $\Delta E_C = \Delta E_V = \Delta E$, e a integral da equação (4.43), se torna:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} 2 \int N(E_C)^2 \left[\frac{(E_B - E)(E + \hbar\omega - E_A)}{(\Delta E)^2} \right]^s \frac{dE}{\hbar\omega} \quad (4.45)$$

onde ΔE , é a largura das caudas das bandas dos estados localizados. Nos vidros complexos usados para chaveamento, ΔE , é um valor grande, de modo que a corrente em temperaturas normais é transportada por elétrons em estados localizados [94].

Segundo Mott [94], se as flutuações na distância interatômica forem pequenas, s deve ser igual à unidade, isto é, NE , na região de estados localizados deve ser uma função linear de E . Então, a equação que descreve a condutividade de um vidro quaternário pode ser descrita como:

$$\sigma(\omega) = \frac{1/3\sigma_0(\hbar\omega - E_0)^3}{\hbar\omega(\Delta E)^2} \quad (4.46)$$

essa relação representa o limite de absorção medido por Fagen e Fritsch em 1970.

A equação (4.46), assume que as transições entre estados localizados ocorrem com a mesma probabilidade de outras transições. Neste caso, encontramos as mesmas hipóteses da equação (4.46), descrita como:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega\Delta E} \quad (4.47)$$

onde $E_0=(E_A - E_V)$, como indicado na figura 4.10 ou $E_0=(E_C - E_B)$, se este for pequeno. As relações, (4.46) e (4.47), foram observadas em semicondutores amorfos. A maioria dos semicondutores amorfos estudados experimentalmente, mostram que a relação quadrática (4.47) oferece o melhor ajuste com os dados da absorção óptica. As bordas em quase todos os casos são caracterizados por uma “cauda” exponencial.

Na região entre, 10^3 e 10^4 cm^{-1} , o coeficiente de absorção, $\alpha(\omega)$, em muitos materiais amorfos mostram uma dependência exponencial com a energia do fóton, $\hbar\omega$, obedecendo a uma relação descoberta por Urbach [97]. A equação que descreve a borda de absorção em cristais e em muitos vidros pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 e^{\left(\frac{\hbar\omega}{\Delta E}\right)} \quad (4.48)$$

onde, α_0 é uma constante, ω é a frequência angular de radiação, \hbar é $h = 2\pi$, onde h é a constante de Planck, ΔE no modelo de Davis e Mott é a largura das caudas das bandas dos estados localizados.

Tauc em 1969 [98], também mostrou a expressão $\sigma \sim (\hbar\omega - E_0)^2$ perto da borda. Para coeficientes de absorção acima de 10^3 cm^{-1} . Ele partiu do pressuposto de que para semicondutores cristalinos E_0 , corresponde à transição $\hbar\omega = (E_C - E_B)$ e $N(E) \sim E^{1/2}$, considerando a parte inferior de cada banda. A hipótese de Tauc é improvável para o estado amorfo, embora para regiões fora de, E_C e E_V , pode ser válida. A “cauda” exponencial que ocorre na borda de absorção da maioria dos semicondutores amorfos pode ser interpretada como decorrente de transições entre estados localizados, se a densidade de estados das “caudas” variar exponencialmente com a energia, essa borda é esperada. A seguir será estudado o efeito nefelauxético relacionado aos deslocamentos de bandas de absorção de metais de transição de íons terras raras quando eles estão em diferentes ambientes comparados com estes íons inseridos em solução aquosa.

4.2.4 Efeito nefelauxético

O efeito nefelauxético foi proposto por Jørgensen em 1971 [99] ao relacionar deslocamentos de bandas de absorção de metais de transição e íons terras raras quando eles estão em diferentes ambientes, comparados com estes íons inseridos em solução aquosa.

Ele pode ser relacionado com os termos $A_{s,p}$ e $\Xi(s, \lambda)$ discutidos na seção 4.2.7, os quais representam os parâmetros do campo cristalino. O termo $\Xi(s, \lambda)$ é proporcional ao efeito nefelauxético devido as misturas de estados entre ligante e íon terra rara.

A principal característica do efeito nefelauxético é que ele trata do aumento do caráter covalente da matriz hospedeira. As bandas de absorção do ultravioleta ao infravermelho (UV–VIS–NIR) e de emissão no infravermelho deslocam-se para comprimentos de onda mais elevado. Reisfeld em 1985, obteve os comprimentos de onda de emissão no infravermelho do íon de neodímio Nd^{3+} de vários vidros e mostrou que os comprimentos de onda de emissão muda para o vermelho quando muda-se a matriz de fluoreto para óxido de calcogeneto. Dominiak-Dzik e colaboradores [100] observaram um deslocamento para o vermelho das bandas de absorção de praseodímio Pr^{3+} para comprimentos de onda mais elevados, com a diminuição da concentração de PbF_2 em vidro à base de chumbo oxifluoreto.

O efeito nefelauxético médio ($\bar{\beta}_e$) para i transições pode ser escrito a partir dos espectros de absorção dos íons terras raras, usando a seguinte relação [68]:

$$\bar{\beta}_e = \frac{1}{i} \sum \beta_e \quad (4.49)$$

onde, $\beta_e = \nu_c/\nu_a$ é a relação entre as energias das transições nos ambientes complexos, ν_c e aquoso ν_a .

A sobreposição da função de onda de um parâmetro de ligação relativa ao efeito nefelauxético médio é obtida considerando que os orbitais f estão envolvidos na formação de uma ligação covalente com o ligante dado pela seguinte função de onda de um metal:

$$\langle \Phi_{4f} | = (1 - b)^{1/2} \langle 4f | - b^{1/2} \langle \Phi_{\text{lig}} | \quad (4.50)$$

onde $b^{1/2}$, mede a quantidade da mistura de orbitais $4f$ –ligante, Φ_{4f} é a função de onda do nível $4f$ e Φ_{lig} é a função de onda do ligante. A sobreposição das funções de onda afeta as propriedades espectroscópicas dos elementos terras raras, tais como: a covalência, a polarizabilidade das ligações, o número de coordenação da matriz, o estado de valência do íon e o efeito spin-órbita.

O parâmetro $b^{1/2}$, representa a covalência da mistura de orbitais $4f$ –ligante, ele pode ser relacionado com o parâmetro nefelauxético médio através da seguinte relação:

$$b^{1/2} = \left(\frac{1 - \bar{\beta}_e}{2} \right)^{1/2} \quad (4.51)$$

O menor valor do parâmetro nefelauxético médio, $\bar{\beta}_e$, indica mais covalência na ligação terra rara-ligante. O parâmetro, $\bar{\beta}_e$, está relacionado com o parâmetro de ligação covalente, $\delta\%$, proposto por Sinha em 1966 [101] da seguinte forma:

$$\delta = \left(\frac{1 - \bar{\beta}_e}{\bar{\beta}_e} \right) \times 100 \quad (4.52)$$

os valores de δ podem ser positivo ou negativo indicando que a ligação é covalente ou iônica, respectivamente. Os valores absolutos de δ podem ser usados para estudar o carácter covalente dos complexos. As bandas de absorção das soluções aquosas do Nd^{3+} utilizadas para o cálculo dos parâmetros nefelauxético médio foram determinados por Carnall. A seguir será realizada uma discussão a respeito de supressão de luminescência, perdas por impurezas e decaimentos não-radiativos.

4.2.5 Supressão de luminescência, perdas por impurezas e decaimentos não radiativos

Considerando que um íon localizado em um estado excitado pode decair para um estado de energia inferior de maneira radiativa, isto é, com emissão de um fóton e que esse mesmo fóton pode decair por meio de processos não radiativos, gerando calor, através de processos multifonônicos e/ou por transferência de energia. Assim, a taxa de decaimento total, W_T do Nd^{3+} a partir do nível ${}^4F_{3/2}$, pode ser descrita como:

$$W_T = W_R + W_{NR} \quad (4.53)$$

onde W_R é a taxa de decaimento radiativo e W_{NR} é a taxa de decaimento não-radiativo.

A taxa de decaimento radiativo pode ser escrita como: $W_R = 1/\tau_{\text{rad}}$, a equação da eficiência quântica pode ser expressa como: $\eta = W_R/W_T = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{rad}}$ e o tempo de vida radiativo encontrado através do método de Judd-Ofelt pode ser escrito da seguinte maneira: $\tau_{\text{rad}} = \tau_{\text{exp}}/\eta$.

Considerando as equações (4.53) e (4.64) e as observações dadas acima pode-se descrever a equação da taxa de decaimento não-radiativo W_{NR} , como:

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}}(1 - \eta) \quad (4.54)$$

o termo $(1 - \eta)$ representa a porcentagem de energia que é convertida em fônons e (τ_{exp}) é o tempo de vida experimental, isto é, o tempo médio no qual os átomos permanecem no estado excitado antes de decaírem radiativamente ou não.

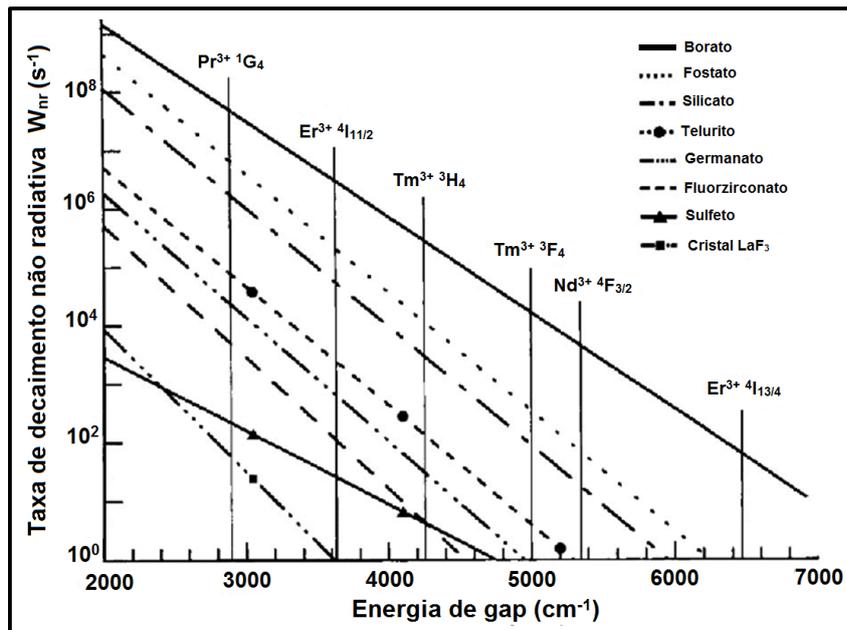
A taxa de decaimento não radiativo é decorrente da soma das contribuições devido a todos os possíveis processos não radiativos que ocorrem na amostra [102]. Desta maneira, a equação que descreve os processos de decaimento não radiativo pode ser escrita da seguinte forma:

$$W_{NR} = W_{MF} + W_{TE} + W_{OH} + W_{IMP} \quad (4.55)$$

onde W_{MF} , trata-se de uma relaxação por meio de fônons refletindo num acoplamento elétron-fônon. Este fenômeno é independente da concentração de íons terras raras, depende somente da matriz hospedeira. O termo (W_{TE}) é a perda por processos decorrentes da transferência de energia entre os íons terras raras, geralmente atribuídos a conversão ascendente de energia e relaxação cruzada e depende da quantidade de íons terras raras inseridos na matriz. O parâmetro (W_{OH}), trata da interação do íon com a hidroxila. Já o termo (W_{IMP}) trata das impurezas como, por exemplo, metais de transição e outros íons terras raras.

A figura 4.11 mostra a taxa de decaimento não radiativo (W_{NR}), em função do gap de energia para vários sistemas vítreos, no qual está também indicado o nível emissor dos íons usados em lasers e amplificadores ópticos. A figura mostra ainda que, os vidros boratos e fosfatos apresentam maior taxa de decaimento por processos não radiativos. A energia de gap mostrada na figura 4.11 refere ao íon terra rara.

Figura 4.11: Taxa de decaimento não radiativo em função do gap de energia para vários sistemas vítreos.



Fonte: Digonnet, 2001.

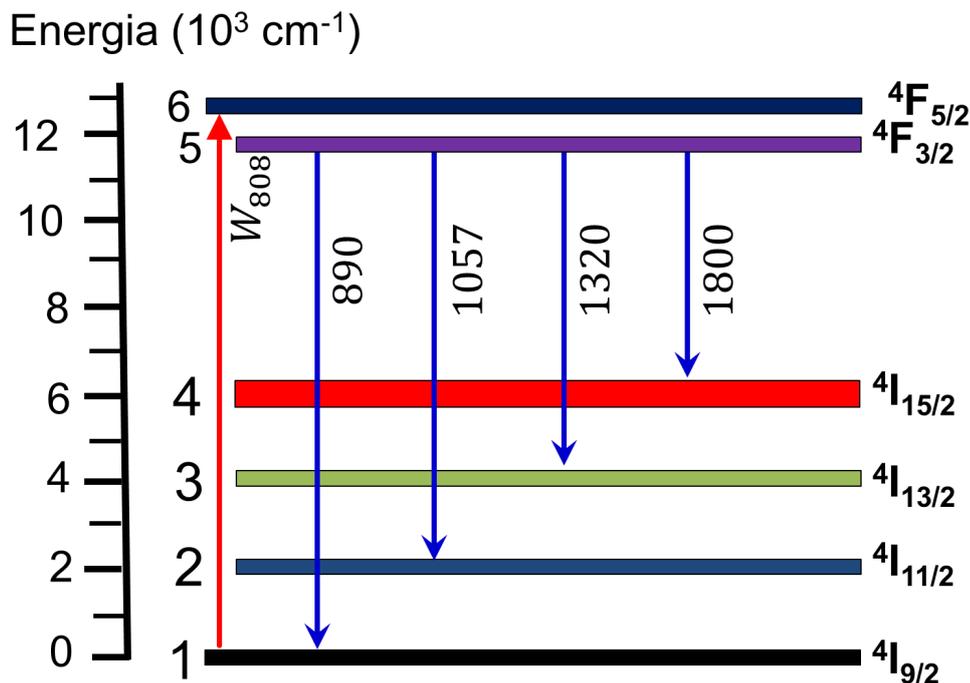
Para estudar as interações íon-íon é necessário descrever um sistema dinâmico de equações diferenciais de taxa levando-se em conta a contribuição de íons vizinhos, usualmente denominado de doador, o que proporciona a energia no processo de relaxamento do íon aceitador. A equação de taxa associada aos níveis do íon de Nd^{3+} presentes na matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ pode ser descrita pelo somatório entre a contribuição radiativa, como mostra a equação (4.65) e a contribuição não radiativa, como está representada na equação (4.54). Logo:

$$\frac{dN_5}{dt} = \beta_{5J'}N_5 - \left[\frac{1}{\tau_{\text{exp}}}(1 - \eta) \right] N_5 \quad \text{com,} \quad J'=1, 2, 3, 4. \quad (4.56)$$

onde $\beta_{5J'}N_5$ corresponde as contribuições radiativas e o termo $1/\tau_{\text{exp}}(1-\eta)N_5$, é devido as contribuições não radiativas.

A figura 4.12 mostra a origem das transições radiativas (W_R) dos íons de Nd^{3+} presentes na matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Figura 4.12: Diagrama dos níveis de energia do neodímio, considerando as transições radiativas (W_R).



Fonte: Autora, 2015.

Segundo Waal, Xu e Campbell [103–106], os efeitos de impurezas sobre a eficiência dos sistemas tem sido um dos mecanismos de perdas amplamente investigado. Isso provavelmente devido ao fato que algumas delas sempre acaba ficando no material durante o processo de preparação e também por serem centros eficientes para redução da eficiência de luminescência. Dentre essas impurezas encontramos radicais de OH^- , metais de transição

e traços indesejáveis de outras terras raras. O efeito de OH^- tem sido mais investigado em vidros fosfatos, uma vez que essas matrizes são mais susceptíveis à contaminação por OH^- durante a preparação do vidro devido ao caráter altamente higroscópico do óxido de fósforo. Porém, mesmo com esse contratempo elas estão sendo amplamente estudadas para sistemas lasers de altas potências [102]. A frequência vibracional de grupos OH^- está na faixa de 2700 a 3500 cm^{-1} , que é bem maior que as energias de fônons típicas de matrizes vítreas, que estão na região de 300 a 1500 cm^{-1} [107].

O fenômeno da supressão de luminescência é também conhecido como *concentration quenching* é uma redução do tempo de vida de luminescência. Portanto, uma redução na eficiência quântica de luminescência η do estado eletrônico de um íon, que geralmente é causada pelo aumento da concentração deste íon e/ou devido a presença de impurezas na matriz hospedeira, como por exemplo, radicais livres OH^- . Este efeito ocorre através de algum processo precedente de transferência de energia entre íons, e tem implicações importantes para o desempenho de dispositivos luminescentes, visto que resulta em perdas de luminescência [46].

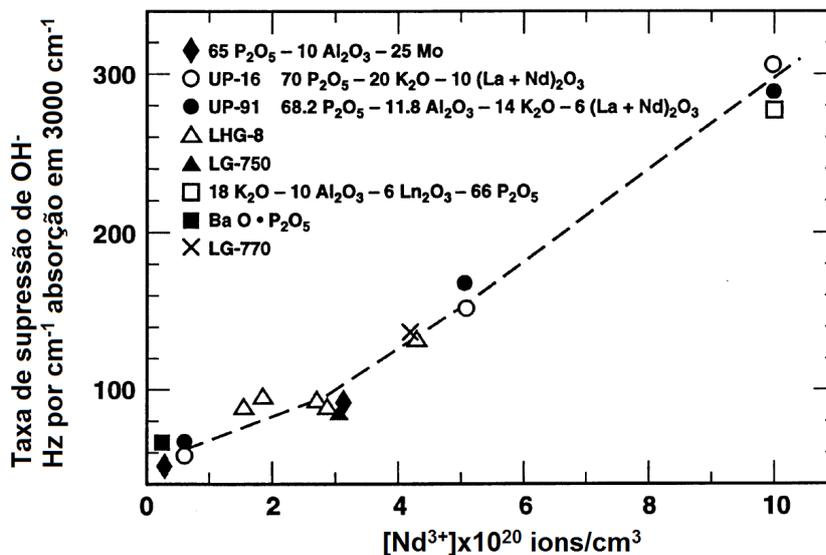
A relação empírica usada para descrever a supressão em vidros e cristais é escrita através dos valores dos tempos de vida obtidos experimentalmente e é dada por [46]:

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{\tau_0}{1 + (N/Q)^p} \quad (4.57)$$

onde τ_0 é o tempo de vida no limite da menor concentração, ou seja, tempo de vida radiativo, Q é a concentração de supressão de luminescência, ou seja, a concentração onde o tempo de vida experimental cai à metade $\tau_Q = \tau_0/2$, N é a concentração de íons e p é o parâmetro de ajuste, o qual em princípio está relacionado à quantidade de íons interagindo. Por exemplo, para o íon de neodímio, $p \approx 2$. Esta análise assume que os íons terras raras estejam uniformemente distribuídos por todo o vidro. Com relação ao parâmetro Q , tem sido reportado, que para vidros fosfatos dopados com Nd^{3+} verifica-se uma variação linear em função da largura de banda de emissão [102]. Portanto, maiores taxas de supressão de concentração (menor Q) são esperadas para vidros com maior largura de banda de emissão [102].

A figura 4.13 mostra um exemplo da taxa de supressão devido a contaminação por radicais livres (OH^-) em função da concentração de Nd^{3+} em 3000 cm^{-1} , normalmente se caracteriza o efeito de (OH^-) observando o coeficiente de absorção em 3000 cm^{-1} para vários sistemas vítreos fosfato em função da concentração de íons de Nd^{3+} [102].

Figura 4.13: Taxa de supressão da luminescência devido a contaminação por radicais OH^- em vários vidros fosfatos em função da concentração de Nd^{3+} .



Fonte: Campbell, 2000.

A tabela 4.1 mostra os valores do fator de supressão de concentração Q para algumas matrizes vítreas dopadas com Nd^{3+} . A próxima seção será dedicada a discussão

Tabela 4.1 – Valores do fator de supressão de concentração, Q , para alguns vidros dopados com Nd^{3+} . O valor de Q é a variação encontrada para o tipo de vidro mencionado [46, 53]

Matrizes vítreas	Q (10^{20} íons/ cm^3)
Ed-2 (Silicato)	3,9 (3,9-6,0)
LHG-7 (Fosfato)	6,9 (3,9-8,6)
LG-812 (Fluorofosfato)	4,0 (3,0-4,0)
Fluorozirconato	4,2
Fluorozirconato	3,8-5,3

Fonte: Digonnet, 2001 e Powell, 1998.

referente ao estudo da luminescência e da seção de choque de emissão.

4.2.6 Luminescência e seção de choque de emissão

A luminescência é o fenômeno que ocorre quando um determinado material absorve uma dada energia proveniente de algum tipo de fonte excitadora, como por exemplo, a radiação e em seguida emite uma radiação com um comprimento de onda que pode ser igual ou diferente do absorvido. Após um tempo a emissão é contínua (chamado tempo de vida), esta energia absorvida pode ser liberada através de uma emissão radiativa ou não

radiativa. A emissão radiativa ocorre quando um sistema absorve radiação eletromagnética e depois de algum tempo (geralmente da ordem de μs ou ms) reemite esta radiação, também de natureza eletromagnética. Já o processo de emissão não radiativa acontece quando um sistema absorve radiação e esta então é emitida, por exemplo, na forma de energia térmica, gerando calor. Nas próximas seções serão discutidos os métodos espectroscópicos de McCumber e de Füchtbauer-Ladenburg que são bastante utilizados para descrever a seção de choque de emissão. Esses métodos dependem de um conhecimento da estrutura, da energia dos íons emissores e das medidas dos espectros de absorção e emissão.

4.2.6.1 Método McCumber

A seção de choque de emissão não pode ser obtida diretamente do espectro de emissão já que os equipamentos utilizados nessas medidas não são calibrados para fornecer espectros em unidades de seção de choque. Uma maneira de calibrar os espectros de emissão em unidades de seção de choque é utilizar o método descrito por McCumber [108] para descrever a emissão de um sistema de dois níveis considerando a presença de bandas de absorção e emissão largas. McCumber [83] desenvolveu uma das generalizações mais aceitas das equações de Einstein para a determinação da seção de choque de emissão de uma determinada transição. Como as equações de Einstein permitem uma relação das taxas de absorção e emissão de uma transição, basta conhecer a seção de choque de absorção (σ_{abs}) e utilizar a expressão desenvolvida por McCumber para obter a seção de choque de emissão (σ_{em}) [83, 109]. Desta forma, a seção de choque de emissão (α_{em}) pode ser obtida a partir da seção de choque de absorção (σ_{abs}) da seguinte forma:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_e}{Z_f} \exp[E_{if} - h\nu/kT] \quad (4.58)$$

onde E_{zl} é a energia líquida necessária para promover a transição, que é dada como a média entre os picos de emissão e absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, k é a constante de Boltzmann, Z_e/Z_f é a razão entre as funções de partição dos multipletos dos estados excitado e fundamental, T é a temperatura absoluta da amostra.

A razão entre as funções de partição, de acordo com a lei de população Boltzmann [110], aplicadas aos níveis Stark dos estados fundamental e excitado pode ser expressa como:

$$\frac{Z_e}{Z_f} = \frac{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{ej}/kT)}{1 + \sum_{j=2}^m \exp(-E_{fj}/kT)} \quad (4.59)$$

em que m e n representam a degenerescência do estado em questão, E_{ej} , é a separação entre os níveis Stark do estado excitado e E_{fj} é a separação entre os níveis Stark do estado fundamental.

De acordo com a equação (4.58) dada por McCumber, é possível construir o espectro de seção de choque de emissão a partir do espectro da seção de choque de absorção obtido pela medida de absorção feita experimentalmente, desde que se conheça a posição precisa dos níveis Starks. Dessa forma, este método exige o conhecimento detalhado das posições dos subníveis Starks dos dois multipletos. As subdivisões dos níveis Starks presentes no espectro de absorção e emissão das matrizes vítreas, mesmo obtidos a baixas temperaturas não são evidentes devido a maior largura de linha em relação a um cristal. Mesmo assim, procura-se minimizar o alargamento das linhas espectrais em materiais vítreos, obtendo o espectro de absorção à baixa temperatura. Portanto, para sistemas vítreos deve-se ter atenção, uma vez que para estes materiais não se pode determinar com exatidão os subníveis Starks.

Além do método de McCumber, o estudo das seções de choque de emissão entre dois multipletos excitados pode ser realizado através do método de Füchtbauer-Ladenburg. Este método baseia-se no pressuposto de que os níveis de Starks de cada multipletos são igualmente populados, mesmo que não tenha sido totalmente verificados nos espectros obtidos à temperatura ambiente. Na seção seguinte será realizada uma discussão detalhada a respeito do método de Füchtbauer-Ladenburg.

4.2.6.2 Método Füchtbauer-Ladenburg

O método de Füchtbauer-Ladenburg [109] relaciona a seção de choque de emissão de uma determinada transição com o tempo de vida radiativo do nível emissor (τ_{rad}) e com a taxa de ramificação (β) da transição em questão. Desta forma, a seção de choque de emissão $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ [111] é calculada para cada transição a partir da seguinte relação:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi c n^2 \tau_{\text{rad}}} g(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi c n^2 \tau_{\text{rad}}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \langle \lambda_{\text{em}} \rangle I(\lambda) d(\lambda)} \quad (4.60)$$

onde $g(\lambda)$ é a função de forma do espectro de luminescência normalizada e calculada a partir da intensidade $I(\lambda)$, é a intensidade da luz em função do comprimento de onda normalizado, (β) é a razão de ramificação relacionada com a transição em questão, calculada usando a teoria Judd-Ofelt (τ_{rad}) é o tempo de vida radiativo do nível emissor, (n) é o índice de refração do material, (c) é a velocidade da luz no vácuo e $\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \langle \lambda_{\text{em}} \rangle I(\lambda) d(\lambda)$ representa a área sob os picos de cada transição ponderada no comprimento de onda de emissão e calculada entre (λ_1) e (λ_2). E o parâmetro $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle$ é o comprimento de onda

médio da emissão calculado utilizando a seguinte equação:

$$\langle \lambda_{\text{em}} \rangle = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \lambda I(\lambda) d(\lambda)}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} I(\lambda) d(\lambda)} \quad (4.61)$$

A equação (4.60) é obtida com a ajuda da expressão que relaciona os coeficientes de Einstein, A_{ji} e B_{ij} , entre os subníveis j do estado excitado e i do estado fundamental, como segue [81]:

$$\frac{A_{ji}}{B_{ji}} = \frac{8\pi n^3 h}{\lambda^3} \quad (4.62)$$

onde h é a constante de Planck e n é o índice de refração linear.

No método de Fuchtbauer-Lundenburg deve-se levar em consideração a razão de ramificação e o tempo de vida radiativo que são calculados a partir da teoria Judd-Ofelt, e neste caso considera-se os limites de deste cálculo. Em alguns sistemas dopados com terras raras pode ocorrer uma sobreposição entre o espectro de absorção e o espectro de emissão, permitindo fenômenos de reabsorção do estado fundamental após a emissão. Este fato ocorre frequentemente em sistemas típicos de três níveis, tal como para o caso do Er^{3+} em torno de 1530 nm. Dessa forma, este fenômeno pode induzir erros no cálculo da seção de choque de emissão pelo método de Fuchtbauer-Lundenburg. Segundo Miniscalco [109], os métodos de McCumber e a expressão de Fuchtbauer-Lundenburg são equivalentes. A seção seguinte será dedicada a discussão a respeito do tempo de vida, eficiência quântica de luminescência e razão de ramificação.

4.2.7 Tempo de vida, eficiência quântica de luminescência e razão de ramificação

Os conhecimentos a respeito dos parâmetros de Judd-Ofelt permitem determinar as características espectroscópicas relacionadas com as propriedades radiativas do íon terra rara imerso em uma matriz hospedeira. Uma vez determinados os valores dos parâmetros Ω_λ , bem como os valores de $f^{DE}(J, J')$ e $f^{DM}(J, J')$ pode-se então determinar o valor da taxa de decaimento de transição radiativa dada pela equação (4.31) entre dois multipletos.

A partir da transição $A(J, J')$ pode-se calcular o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) que é dado pelo somatório de todas as transições radiativas [89, 112, 113] a partir de um nível J através da seguinte equação:

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_J A(J, J')} \quad (4.63)$$

o termo no denominador corresponde a soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor considerado.

Após obter as taxas de transições radiativas, pode-se determinar a eficiência quântica de fluorescência (η) que é considerada uma importante propriedade óptica dos materiais fluorescentes. Um exemplo da importância da eficiência quântica são os lasers de estado sólido onde o meio ativo, vidro ou cristal, dopados com íons terras-raras necessitam apresentar uma alta taxa de emissão de radiação para garantir um bom rendimento, ou seja, tanto a luz absorvida quanto o (η) precisam ser máximos [83, 85].

A eficiência quântica de luminescência (η) depende da relação entre o tempo de vida medido experimentalmente (τ_{exp}) no qual estão envolvidos tanto processos radiativos como não radiativos e o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) calculado a partir da teoria de Judd-Ofelt que só leva em conta processos radiativos. Assim, a eficiência quântica de luminescência pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (4.64)$$

onde (τ_{exp}) é o tempo de vida que se obtém experimentalmente e (τ_{rad}) é o tempo de vida radiativo que é calculado através da teoria de Judd-Ofelt [89, 113]. Para amostras com baixa concentração de íons terras raras, as taxas de transições associadas à transferência de energia podem ser desprezadas.

A razão de ramificação ($\beta(J, J')$), fornece a probabilidade de um nível emissor decair para um outro nível com energia mais baixa, expressa em porcentagem. Assim, um decaimento radiativo devido à transição (J, J'), pode ser expresso por [89, 112, 113]:

$$\beta(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')} \quad (4.65)$$

onde o denominador representa a soma das razões de ramificação para um nível que deve ser igual a 1. Na seção seguinte serão abordados os processos referentes a espectroscopia vibracional.

4.3 Espectroscopia vibracional

4.3.1 Espectroscopia Raman

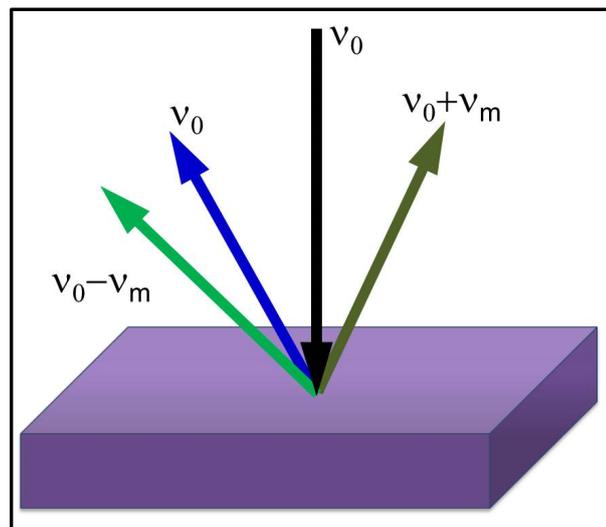
A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que proporciona informações química e estrutural de compostos orgânico ou inorgânico, permitindo a sua identificação. Essa técnica ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos vibracionais da rede cristalina do material, pois diferentemente da espectroscopia no in-

fravermelho em que há absorção de um fóton ressonante com a diferença entre níveis vibracionais, no Raman o fenômeno envolvido é o espalhamento inelástico dessa radiação após interação com a matéria.

Ao incidir sobre um material um feixe de luz monocromático com frequência ν_0 não ressonante, verifica-se que a luz espalhada contém frequências que são $\nu_0 \pm \nu_m$, logo pode-se encontrar frequências maiores e menores que ν_0 [114]. A componente da luz que tem a mesma frequência do laser ν_0 é um espalhamento elástico entre moléculas e fótons e é chamado de espalhamento Rayleigh. Já a componente com frequência deslocada em relação ao laser é provocada por um espalhamento inelástico dos fótons é chamada de espalhamento Raman [115]. Em seguida, será realizada uma descrição clássica do espalhamento Raman baseada na referência [116].

A figura 4.14 representa uma amostra sendo irradiada perpendicularmente ao seu plano, com frequência ν_0 . A luz decorrente do espalhamento pode ter frequências na região do ultravioleta ao visível.

Figura 4.14: Representação do espalhamento Raman. A frequência vibracional da rede cristalina ν_m .



Fonte: Autora, 2015.

No tratamento clássico a quantização da energia vibracional não é considerada e o espalhamento Raman está ligado à variação do momento de dipolo induzido no material pelo campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética. Esta variação do momento de dipolo induzido está relacionada à variação do tensor polarizabilidade descrito pela seguinte equação:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (4.66)$$

onde \mathbf{P} é o momento de dipolo induzido ς é a constante de polarizabilidade que mede a facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico.

Em geral o tensor polarizabilidade depende de uma coordenada generalizada q de um determinado modo normal de vibração do material. Dessa forma, pode-se expandir o tensor polarizabilidade em série de Taylor da coordenada q em torno da posição de equilíbrio, como segue:

$$\vec{\alpha} = \vec{\varsigma}_0 + \left(\frac{\partial \varsigma}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (4.67)$$

sendo que ς é uma função linear de q , o parâmetro ς_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $(\partial \varsigma / \partial q)_0$ é a taxa de variação de ς com relação à mudança de q , na posição de equilíbrio.

Nesta expansão será considerada pequenas oscilações, de modo que os termos de segunda ordem ou maior podem ser desprezados. O campo elétrico \mathbf{E} , da radiação eletromagnética e a coordenada q , podem ser escritos na forma:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad \text{e} \quad q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (4.68)$$

onde ν_0 é a frequência da radiação eletromagnética, ν_m é a frequência de vibração molecular, t é o tempo, q_0 é a amplitude vibracional.

Ao substituírmos as equações, (4.68) e (4.67) na (4.66), temos:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \varsigma_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \varsigma_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \varsigma}{\partial q} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \varsigma_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \varsigma}{\partial q} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t \end{aligned} \quad (4.69)$$

Ao usar a seguinte relação trigonométrica:

$$2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a + b) + \cos(a - b) \quad (4.70)$$

Pode-se escrever que:

$$\cos(\nu_0 t) \cos(\nu_m t) = \frac{1}{2} [\cos(\nu_0 + \nu_m)t + \cos(\nu_0 - \nu_m)t] \quad (4.71)$$

Substituindo este resultado na equação (4.69) ficamos com a seguinte equação para o momento de dipolo:

$$\mathbf{P} = \underbrace{\zeta_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial q} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\underbrace{\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\}}_{\text{anti-Stokes}} + \underbrace{\cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}}_{\text{Stokes}}] \quad (4.72)$$

O primeiro termo da equação (4.72) corresponde ao espalhamento Rayleigh elástico que descreve um dipolo oscilante irradiando luz de frequência, ν_0 , enquanto que os outros dois termos correspondem ao espalhamento Raman inelástico. A componente Raman de menor frequência, $\nu_0 - \nu_m$, é chamada de componente Stokes, a de maior frequência, $\nu_0 + \nu_m$, é chamada de componente anti-Stokes. Se a taxa de variação da polarizabilidade ζ , com a vibração for igual a zero, ou seja, se $(\partial\zeta/\partial q)_0 = 0$, o segundo termo desaparece, e a vibração Raman não é ativa.

Para que o espalhamento Raman seja ativo é necessário que a $(\partial\zeta/\partial q)_0 \neq 0$. Logo, mesmo que haja um pequeno deslocamento da coordenada em relação à posição de equilíbrio é necessário que exista uma variação do tensor polarizabilidade. A forma geométrica desse tensor de segunda ordem é um elipsóide. Desta forma, só haverá o espalhamento Raman se houver um modo normal de vibração do material e em consequência se o elipsóide variar em tamanho, forma ou orientação durante a vibração.

A figura 4.15 mostra a variação do elipsóide de polarizabilidade dos três modos normais de vibração da água em função da coordenada generalizada, q , como mostra a equação (4.68), para os valores: no equilíbrio e nos dois extremos da vibração. Observa-se que as frequências normais de vibração, ν_1 e ν_2 , são ativas em Raman, pois durante as vibrações ocorrem mudanças na forma e no tamanho do elipsóide, ou seja, alterações nos elementos, ζ_{xx} , ζ_{yy} e ζ_{zz} , do tensor polarizabilidade. Já a frequência normal de vibração, ν_3 , é ativa em Raman, pois ocorrem mudanças na orientação do elipsóide, ζ_{yz} , durante a vibração.

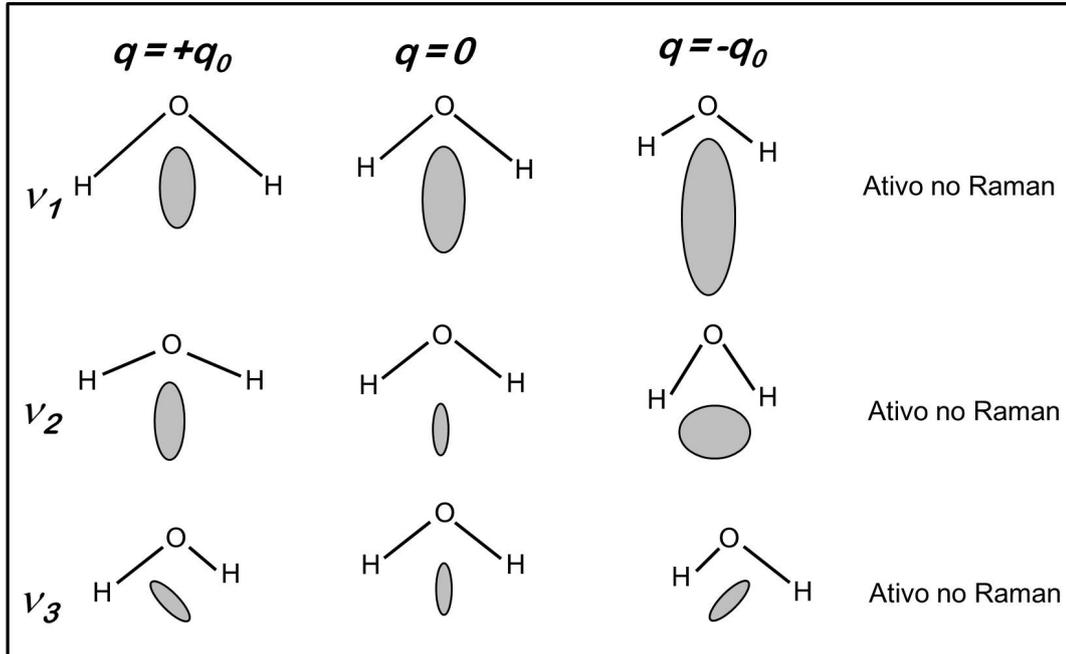
A teoria clássica descreve muito bem as frequências do espalhamento Raman, no entanto, esta teoria não é capaz de estabelecer uma relação entre as intensidades das componentes Stokes e Anti-Stokes que varia com a temperatura dada da seguinte forma:

$$\frac{I_{[AS]}}{I_{[S]}} = e^{-\hbar\omega/kT} \quad (4.73)$$

onde T é a temperatura e k é a constante de Boltzmann.

No tratamento quântico do espalhamento Raman de primeira ordem, a quantização da energia vibracional é considerada. A descrição quântica do espalhamento Raman foi baseada na seguinte referência [117]. Na abordagem quântica do espalhamento Raman,

Figura 4.15: Variação do elipsóide do tensor polarizabilidade durante as vibrações normais da água (H_2O).



Fonte: Ernesto, 2013.

o Hamiltoniano é formado por duas partes escritas na forma [118]:

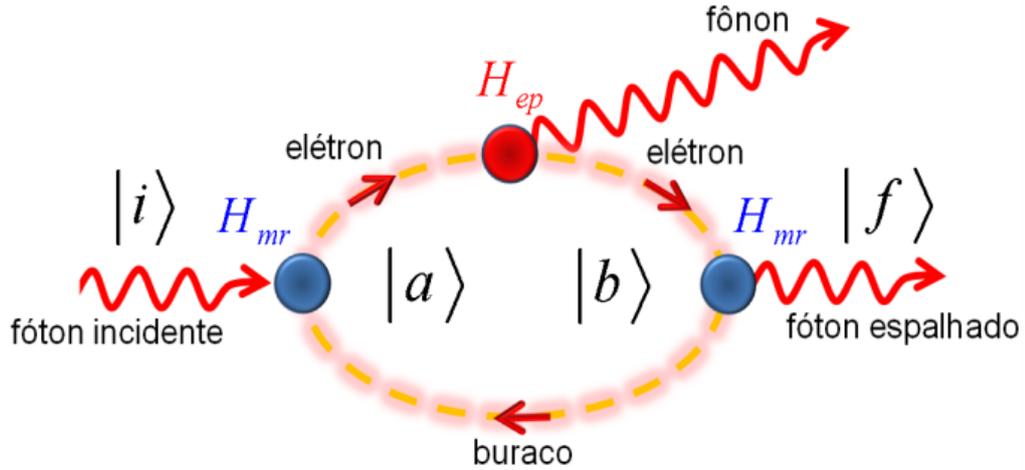
$$H = H_0 + H_1 \quad (4.74)$$

onde H_0 , é formado pela soma do Hamiltoniano do material, H_m , com o Hamiltoniano do campo da radiação eletromagnética, H_r . A parte, H_1 , é dada pela soma entre, H_{mr} , que é o Hamiltoniano que descreve a interação material-radiação e H_{ep} , que é o Hamiltoniano que descreve a interação elétron-fônon. Se, H_1 , for pequeno, comparado com, H_0 , ele pode ser tratado como uma perturbação do sistema.

A figura 4.16 representa um diagrama esquemático do espalhamento Raman Stokes de primeira ordem no qual envolve a participação de apenas um fônon óptico. O sistema inicialmente encontra-se no estado, $|i\rangle$, no qual existe um fóton incidente com energia, $\hbar\omega_i$ e o material se encontra no estado fundamental. Em seguida o sistema passa para o autoestado $|a\rangle$, onde o material absorve o fóton incidente criando um par elétron-buraco. Depois o sistema passa para o autoestado, $|b\rangle$, no qual ocorre a criação de um fônon óptico com energia, $\hbar\omega_{ph}$. Para um processo Anti-Stokes ocorreria a aniquilação de um fônon óptico. Por fim, no autoestado, $|f\rangle$, acontece a recombinação do par elétron-buraco criando o fóton espalhado com energia, $\hbar\omega_s$.

Considerando o processo de espalhamento Raman com um fônon óptico, temos que, os autoestados, $|x\rangle$ onde $x = i, a, b, f$, do Hamiltoniano do sistema não-perturbado,

Figura 4.16: Diagrama esquemático do espalhamento Raman Stokes de primeira ordem para o modelo quântico.



Fonte: Ernesto, 2013.

H_0 , são definidos como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \phi_0\rangle \quad \text{Número de fótons incidentes} \quad (4.75)$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \phi_e\rangle \quad \text{Número de fótons espalhados} \quad (4.76)$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \phi_e\rangle \quad \text{Número de fônons} \quad (4.77)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \phi_0\rangle \quad \text{Estado eletrônico} \quad (4.78)$$

$$(4.79)$$

Para o terceiro termo dentro dos kets, $|b\rangle$ e $|f\rangle$, o sinal positivo (+) representa a componente Stokes e o sinal negativo (-) a componente Anti-Stokes. Os autovalores de energia para estes autoestados são dados por:

$$E_i = n_i \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(\nu)}(k_0) \quad (4.80)$$

$$E_a = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(k_0) \quad (4.81)$$

$$E_b = (n_i - 1) \hbar \omega_i + (n \pm 1) \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(k_0) \quad (4.82)$$

$$E_f = (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_S + (n \pm 1) \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(\nu)}(k_0) \quad (4.83)$$

onde, $\hbar \omega_i$ é a energia do fóton incidente, $\hbar \omega_{ph}$ é a energia do fônon, $\varepsilon^{(\nu)}(k_0)$ e $\varepsilon^{(c)}(k_0)$ são as energias dos elétrons na banda de valência e condução, respectivamente, e $\hbar \omega_S$ é a energia do fóton espalhado.

No espalhamento Raman Stokes, parte da energia do fóton incidente é usada na criação de um fônon óptico, conseqüentemente o fóton espalhado possui energia menor

que o fóton incidente. No espalhamento Raman Anti-Stokes, como ocorre a aniquilação de um fônon óptico no sistema, a sua energia é acrescentada à energia do fóton incidente, de modo que o fóton espalhado tem energia maior que o fóton incidente. Podemos escrever as equações da conservação da energia e do momento linear da seguinte maneira:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \omega_{ph} \quad (4.84)$$

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{k}_{ph} \quad (4.85)$$

onde ω_{ph} , é a frequência, \mathbf{k}_{ph} é o vetor de onda do fônon óptico, criado ou aniquilado, o parâmetro \mathbf{k}_i é o vetor de onda do fóton incidente e \mathbf{k}_s é o vetor de onda do fóton espalhado.

Através da teoria da perturbação dependente do tempo é possível estabelecer uma relação entre a intensidade da luz espalhada em função da energia da luz incidente (energia de um laser, por exemplo):

$$I(E_i) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{mr}^{abs} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{mr}^{ems} | i \rangle}{(E_i - E_a - i\Gamma_r)(E_i - E_b - i\Gamma_r)} \right|^2 \quad (4.86)$$

onde, H_{mr}^{abs} e H_{mr}^{ems} , são os Hamiltonianos de absorção e emissão, respectivamente, durante a interação material-radiação. A interação elétron-fônon é descrita pelo Hamiltoniano, H_{ep} , como já mostrado anteriormente. O parâmetro, Γ_r , corresponde ao amortecimento que está relacionado ao tempo de vida do estado intermediário.

Analisando os dois termos do denominador da equação (4.86), ao substituir, no primeiro termo, os valores das energias e das equações, (4.80) e (4.82), respectivamente, obtém-se:

$$E_i - E_a = n_i \hbar\omega_i + n \hbar\omega_{ph} + \varepsilon^{(\nu)}(k_0) - [(n_i - 1) \hbar\omega_i + n \hbar\omega_{ph} + (\varepsilon^{(c)})(k_0)] \quad (4.87)$$

$$E_i - E_a = n_i \hbar\omega_i + n \hbar\omega_{ph} + \varepsilon^{(\nu)}(k_0) - (n_i \hbar\omega_i + \hbar\omega_i - n \hbar\omega_{ph} - (\varepsilon^{(c)})(k_0)) \quad (4.88)$$

$$E_i - E_a = \hbar\omega_i - [(\varepsilon^{(c)})(k_0) - (\varepsilon^{(\nu)})(k_0)] \quad (4.89)$$

$$E_i - E_a = \hbar\omega_i - \Delta\varepsilon \quad (4.90)$$

Substituindo os valores das energias, E_i e E_b das equações (4.80) e (4.82), respectivamente, no segundo termo do denominador da equação (4.86), obtém-se resultado análogo ao demonstrado acima.

A partir da equação (4.84) temos: $\hbar\omega_S = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_{ph}$, que é a energia do fóton espa-

lhado, desta forma, encontra-se:

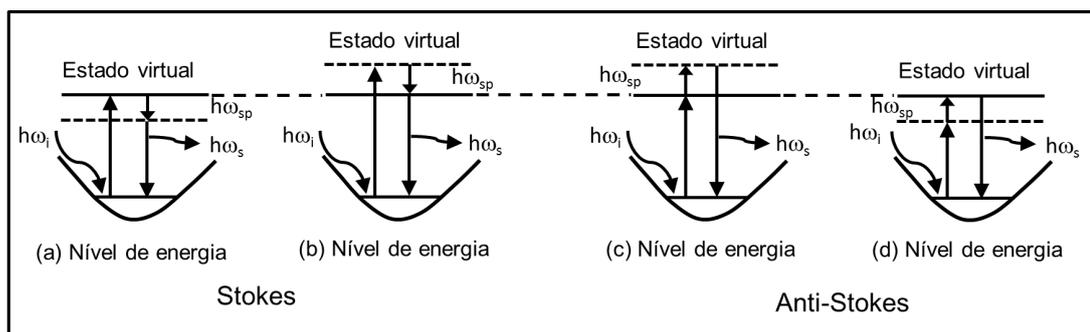
$$E_i - E_b = \hbar\omega_S - \Delta\varepsilon \quad (4.91)$$

a equação (4.91) mostra que a diferença de energia pode assumir sinal negativo correspondente a componente Stokes ou sinal positivo referente a componente Anti-Stokes do espalhamento Raman.

A equação (4.91) estabelece a condição de ressonância na intensidade da luz espalhada, entre o fóton incidente e a energia de transição eletrônica, $\Delta\varepsilon = \varepsilon^{(0)}k_c - \varepsilon^{(\nu)}k_0$, assim como a equação (4.91), também descreve uma ressonância entre o fóton espalhado e esta transição eletrônica. Quando a energia do fóton incidente, $\hbar\omega_i$, se aproxima da energia de transição eletrônica, $\Delta\varepsilon$, o sinal Raman é amplificado. Da mesma forma, quando a energia do fóton espalhado, $\hbar\omega_s$, se aproxima da energia de transição eletrônica, $\Delta\varepsilon$, também ocorre amplificação do sinal Raman. Observa-se que tanto para o processo Stokes quanto para o processo Anti-Stokes pode acontecer ressonância com o fóton incidente ou com o fóton espalhado. Sempre que ocorrem estas ressonâncias com uma energia de transição eletrônica o espalhamento Raman é chamado de Ressonante, caso não ocorra o espalhamento Raman é chamado de normal.

A figura 4.17 apresenta os mecanismos do espalhamento Raman ressonante para os processos Stokes e Anti-Stokes [117]. As linhas horizontais da figura 4.17 não representam

Figura 4.17: Espalhamento Raman ressonante. Em (a) ressonância com o fóton incidente. Em (b) ressonância com o fóton espalhado para o processo Stokes. Em (c) ressonância com o fóton incidente. Em (d) ressonância com o fóton espalhado para o processo Anti-Stokes.



Fonte: Adaptado de Ernesto, 2013.

os níveis de energia do elétron, uma vez que nos estados, $|a\rangle$ e $|b\rangle$, o elétron está no mesmo estado, $|\phi_e\rangle$, como pode ser visto nas equações (4.77) e (4.78).

A componente Stokes possui uma intensidade maior que a Anti-Stokes em que está de acordo com resultados experimentais. Através da teoria quântica do espalhamento Raman é possível mostrar que a razão entre as componentes Stokes e Anti-Stokes varia

com a temperatura [115] de acordo com a relação:

$$\frac{I_{[AS]}}{I_{[S]}} = \frac{f(E_{ph})}{f(E_{ph}) + 1} \quad (4.92)$$

onde,

$$f(E_{ph}) = \frac{1}{e^{(E_{ph}/kT)}} - 1 \quad (4.93)$$

é a função de distribuição de Bose-Einstein.

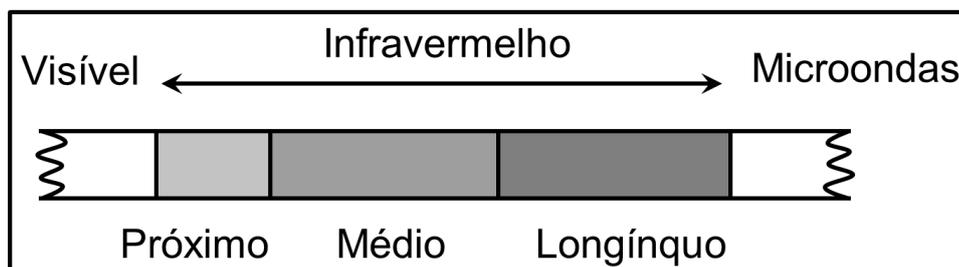
A teoria quântica descreve o espalhamento Raman de uma maneira mais satisfatória que a teoria clássica, pois ela explica o significado da razão entre as intensidades, $I_{[AS]}$ e $I_{[S]}$, observado experimentalmente. Na seção a seguir será discutido os conceitos que envolve a espectroscopia no infravermelho.

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) estuda a vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação. O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico em um espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra. Para que uma molécula apresente absorção no infravermelho é necessário que o seu momento dipolar sofra uma variação durante a vibração. Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando em um interferograma. Um interferograma é o registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier. A elevada sensibilidade e resolução, assim como, a rapidez de registro apresentam-se como as grandes vantagens do, FTIR. Além da identificação de grupos químicos funcionais em amostras, em praticamente qualquer estado físico, (líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies), sendo as desvantagens lideradas pela complexidade dos instrumentos e seu elevado custo.

Na espectroscopia de infravermelho os espectros são normalmente representados como o inverso do comprimento de onda, expresso em cm^{-1} . Estes, divide-se em infravermelhos próximos ($4000\text{-}12500 \text{ cm}^{-1}$), médios ($400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) e longínquos ($100\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$). A figura 4.18 mostra a região do infravermelho que encontra-se entre o visível e a região de microondas (Siesler et al., 2002). A região do infravermelho médio é a mais relevante para análise e identificação de materiais pois, o espectro obtido é típico para cada composto. Por esta razão, a região de infravermelho médio é também denominada

Figura 4.18 – Região do infravermelho no espectro eletromagnético.



Fonte: Feist e colaboradores, 2002.

de região de “impressão digital”. Contudo, quando são considerados materiais puros e/ou materiais derivados do envelhecimento de um original, obtém-se um espectro muito complexo com bandas sobrepostas. Todavia, a interpretação é difícil e geralmente, apenas a classe dos constituintes principais consegue ser identificada. [5, 9, 17, 19-23].

Na absorção de infravermelho, a radiação infravermelha com uma intensidade, I_0 , e frequência, ν_0 , é passada através de uma amostra e a intensidade da luz transmitida, I , é medida em função da frequência. A absorção da luz com energia, $\Delta E = h\nu$, ocorre em frequências correspondentes às energias das transições vibracionais. A função é descrita pela a lei de Beer-Lambert da seguinte maneira:

$$I = I_0 e^{-\alpha C z} \quad (4.94)$$

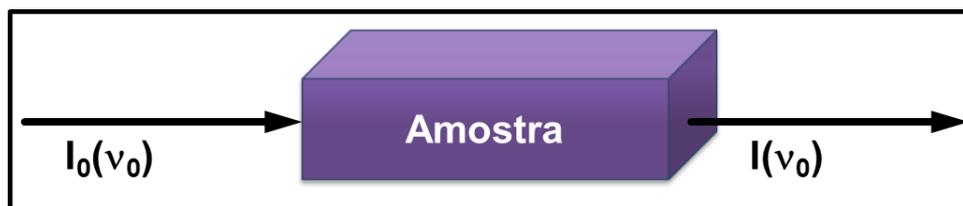
onde, I_0 é a intensidade do feixe incidente e I é a intensidade do feixe transmitido, α é o coeficiente de absorção, C é a concentração da amostra e z é o seu comprimento. Na espectroscopia de infravermelho, a percentagem de transmissão, T , e a absorbância, A , são representados graficamente em função do número de onda. As definições de T e A são as seguintes:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{e} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = \alpha C z \quad (4.95)$$

Quando as moléculas são irradiadas por luz infravermelha, a energia pode ser absorvida e provocar vibrações nas ligações atômicas. A figura 4.19 mostra a transmitância que está ligada diretamente a intensidade do feixe de luz emergente e do feixe de luz incidente.

Os grupos atômicos específicos tendem a absorver a luz infravermelha nos números de onda particular, independentemente da resposta de outras ligações químicas no resto da molécula. Os grupos atômicos de diferentes números de onda de absorção em infravermelho pode ser usado para identificar a estrutura das moléculas. O espectro infravermelho pode ser usado como uma impressão digital das moléculas. Por exemplo, os

Figura 4.19 – Representação da espectroscopia no infravermelho.



Fonte: Feist e colaboradores, 2002.

grupos químicos apresentados na tabela 4.2 podem ser identificados por uma banda de absorção com número de onda característico.

Tabela 4.2 – Bandas de infravermelho comuns em moléculas orgânicas.

Números de onda cm^{-1}	Atribuição
Estiramento O-H	3700-3600
Estiramento N-H	3400-3300
Estiramento C-H aromático	3100-3000
Estiramento C-H alifático	3000-2850
Estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$	2300-2050
Estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$	2300-2200
Estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$	1830-1650
Estiramento $\text{C}=\text{C}$	1650
Zona “impressão digital”	1500-650

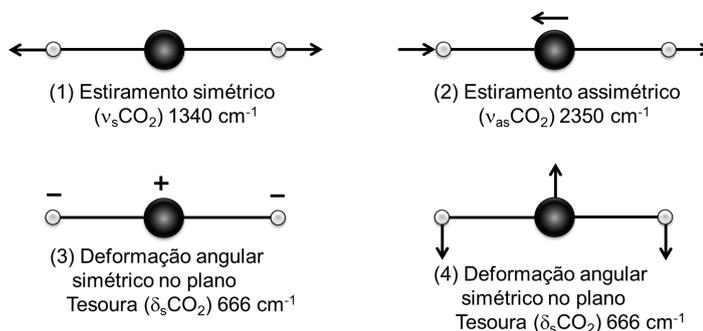
Fonte: Stuart, 2007.

A figura 4.20 mostra como as ligações moleculares podem vibrar em quatro modos: estiramento simétrico ($\nu_s\text{CO}_2$) 1340 cm^{-1} , estiramento assimétrico ($\nu_{as}\text{CO}_2$) 2350 cm^{-1} , deformação angular simétrica no plano, tesoura ($\delta_s\text{CO}_2$) 666 cm^{-1} e deformação angular simétrica no plano tesoura ($\delta_s\text{CO}_2$) 666 cm^{-1} [119].

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que tem um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Assim, por exemplo, as vibrações de deformação angular envolvem alteração dos ângulos de ligação em relação a um conjunto de coordenadas arbitrário da molécula [119].

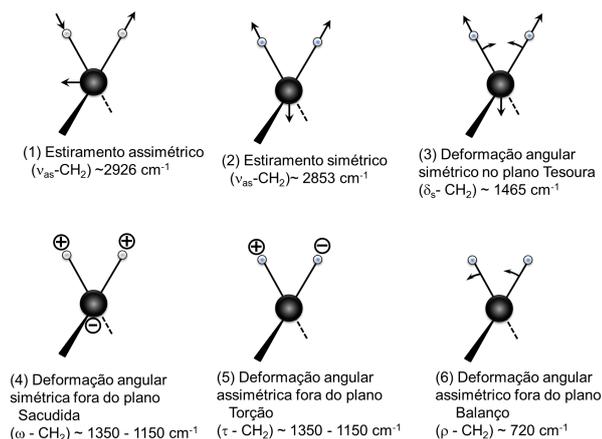
A figura 4.21 mostra como as ligações moleculares podem vibrar em seis modos: estiramento assimétrico ($\nu_{as}\text{CH}_2$), em aproximadamente 2926 cm^{-1} , estiramento simétrico ($\nu_s\text{CH}_2$), em aproximadamente 2853 cm^{-1} , deformação angular simétrica no plano, te-

Figura 4.20 – Modos vibracionais para a molécula de CO_2 . Molécula linear 3N-5 (3×3 átomos- 5 = 4 modos vibracionais). Os sinais + e - indicam os movimentos perpendiculares ao plano da página.



Fonte: Adaptado de Silverstein, 2000.

Figura 4.21 – Modos vibracionais para o grupo funcional CH_2 . Grupo funcional não-linear (3×4 átomos-6=6 modos vibracionais). Os sinais + e - indicam os movimentos perpendiculares ao plano da página.



Fonte: Adaptado de Silverstein, 2000.

soura ($\delta_s \text{CH}_2$), em aproximadamente 1465 cm^{-1} , deformação angular simétrica no plano, sacudida ($\omega \text{-CH}_2$), em aproximadamente $1350\text{-}11550 \text{ cm}^{-1}$, deformação angular assimétrica fora do plano, torção ($\tau \text{-CH}_2$), em aproximadamente $1350\text{-}11550 \text{ cm}^{-1}$ e deformação angular assimétrica fora do plano, balanço ($\rho \text{-CH}_2$), em aproximadamente 720 cm^{-1} [119]. No capítulo a seguir será realizada uma discussão a respeito dos resultados experimentais obtidos com a utilização de diversas técnicas de caracterização espectroscópica.

Capítulo 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais referentes a matriz vítrea fosfato de chumbo $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ dopadas com altas concentrações de Nd^{3+} . Foram utilizadas as seguintes técnicas espectroscópicas para a caracterização da matriz vítrea: difração de raios X, espectroscopia de absorção óptica, espectroscopia Raman, espectroscopia por transformada de Fourier, entre outras.

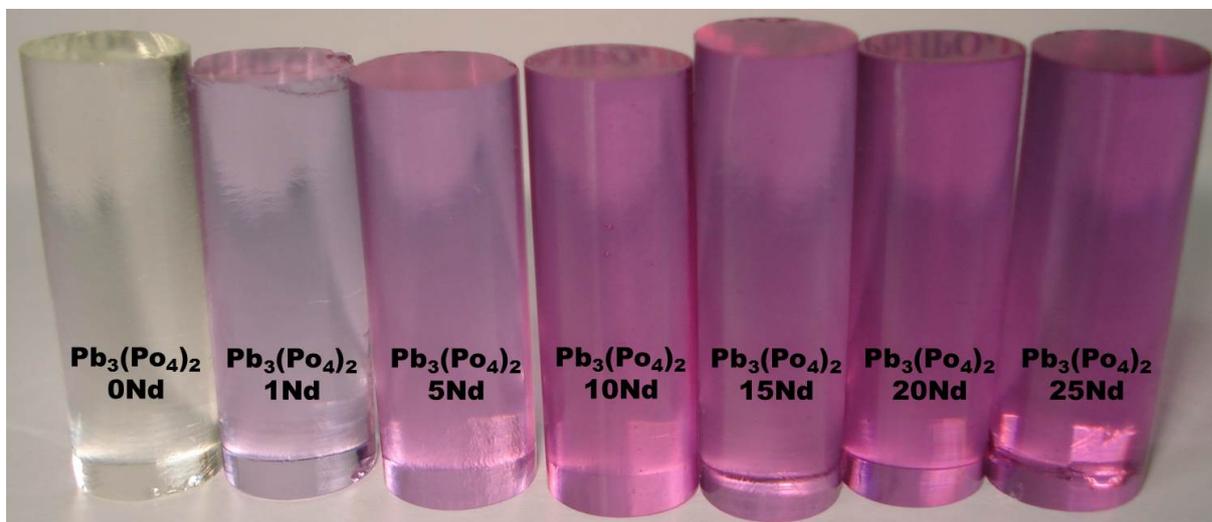
Os sistemas vítreos $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ dopados com altas concentrações de Nd_2O_3 foram fabricados pelo Professor Dr. Noelio Oliveira Dantas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores - LNMIS do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. O método utilizado para a síntese das matrizes vítreas foi o de fusão a 1350°C por 30 minutos, utilizando cadinhos de porcelana numa atmosfera redutora. O composto químico $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ em forma de pó foi obtido a partir da reação química de Ácido Fosfórico ($40\text{H}_3\text{PO}_4$) com Óxido de Chumbo (60PbO) a temperatura ambiente. Após a reação química exotérmica, o precipitado resultante foi seco em uma estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, foi fundido a 1350°C por 30 minutos, utilizando cadinhos de porcelana numa atmosfera redutora.

Por fim, as amostras vítreas $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ dopadas com concentrações crescentes de Nd^{3+} , foram pulverizadas e separadas granulometricamente, utilizando almofariz de ágata e peneiras obtendo pós vítreos com granulação menor ou igual a 175 micrômetros. O material resultante da fusão dos pós vítreos $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ foi entornado em molde de latão e prensado entre chalas de grafite pré-aquecidas a 300°C , para obtenção de cilindros de vidros fosfato de chumbo puro e dopados com concentrações crescentes de Nd^{3+} . Os cilindros foram submetidos a uma temperatura de 350°C por 24 horas, para diminuir as tensões internas, tornando-os mecanicamente mais resistentes. Para a realização das medidas os cilindros foram cortados em forma de disco com espessuras entre, 1,5 e 2,0 mm e polidos para diminuir as imperfeições e melhorar a qualidade óptica.

A figura 5.1 mostra os cilindros dos vidros $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15$,

20 e 25 peso%. Observa-se mudanças significativas na coloração das amostras vítreas com o aumento da concentração de óxido de neodímio.

Figura 5.1 – Imagem dos vidros fosfatos de chumbo $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.



Fonte: Autora, 2015.

A tabela 5.1 mostra a matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com a quantidade percentual do óxido de neodímio $x\text{Nd}_2\text{O}_3$, com $x=0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. Além da quantidade em peso das amostras $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ e do óxido de neodímio Nd_2O_3 .

Tabela 5.1 – Matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com a quantidade percentual do dopante $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ com $x=0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. Além da quantidade em peso das amostras $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ e do dopante Nd_2O_3 .

Matriz vítrea	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	Nd_2O_3
0Nd: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	30 g	0
1Nd: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	30 g	0,3 g
5Nd: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	30 g	1,5 g
10Nd: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	30 g	3,0 g
15Nd: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	30 g	4,5 g
20Nd: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	30 g	6,0 g
25Nd: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	30 g	7,5 g

Fonte: Autora, 2015.

A próxima seção é dedicada à discussão dos resultados referentes a difração de raios X. Através dessa técnica foi possível estudar a estrutura do composto investigado.

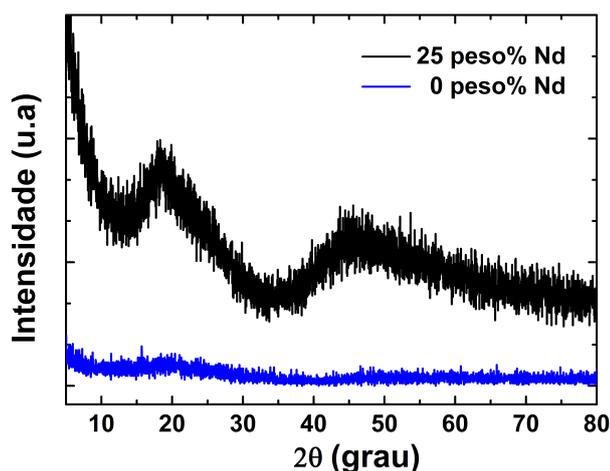
5.1 Resultados da caracterização estrutural

5.1.1 Difração de raios X

A difratometria de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X na amostra. Quando a amostra é um material cristalino existe uma rede de difração, devido à periodicidade estrutural dos átomos ou moléculas, pois as distâncias interatômicas são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X. Neste caso, o espectro de difração apresenta picos relacionados aos planos das fases cristalinas presentes. Se o material for amorfo a ausência de periodicidade faz com que o espectro de difração apresente apenas halos, com a ausência de picos.

Com base nas definições acima foram realizadas as medidas de difração de raios X nas matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0$ e 25 peso %, utilizando um difratograma de raios X da marca XRD 6000 Shimadzu do Instituto de Física da Universidade Federal do Ceará. Desta forma, foram obtidos os resultados figura 5.2 em um intervalo de varredura 2θ de 10° a 80° , onde θ é o ângulo do feixe difratado. A amostra com $x=0$ peso % permaneceu no difratograma por 3hs para a obtenção do espectro de raios X, já a amostra com $x=25$ peso % por 12hs para obter um espectro com maiores detalhes.

Figura 5.2 – Padrão de difração de raios X das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0$ e 25 peso%. A curva em azul representa a matriz pura ($x = 0$ peso%). A curva em preto corresponde a matriz dopada ($x = 25$ peso%).



Fonte: Autora, 2015.

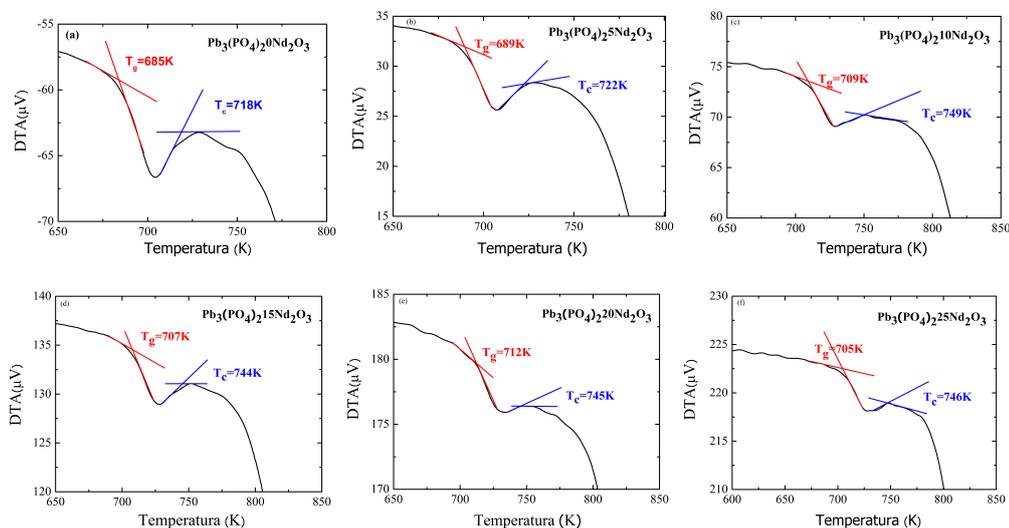
Os perfis dos espectros obtidos mostraram a ausência de picos de cristalização e a presença de dois halos difusos para a matriz com $x=25$ peso %, evidenciando o caráter amorfo. A seguir serão analisados os resultados referentes as medidas de temperatura de transição vítrea.

5.1.2 Análise térmica diferencial

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura de transformação entre o vidro e um estado líquido viscoso super-resfriado. Desta forma, para a realização das medidas relativa a temperatura de transição vítrea nas amostras de $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso% foi utilizado o Differential Thermal Analyser DTA - 50 do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores LNMIS do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. As medidas DTA foram realizadas utilizando a taxa de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ para todas as amostras da faixa de temperatura ambiente até 1300° .

As figuras 5.3.(a) a 5.3.(f) mostram o método da interseção da reta que extrapola a linha de base com uma outra linha tangente ao ponto de inflexão da curva, as quais, foram obtidas em uma faixa de temperatura de 600K a 850K , esse método foi utilizado para obter a temperatura de transição vítrea das amostras $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. Além de mostrar a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de início de cristalização (T_c).

Figura 5.3 – Curvas DTA das amostras $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. Em (a) $x=0\text{Nd}$. Em (b) $x=5\text{Nd}$. Em (c) $x=10\text{Nd}$. Em (d) $x=15\text{Nd}$. Em (e) $x=20\text{Nd}$. Em (f) $x=25\text{Nd}$ peso%.



Fonte: Autora, 2015.

Para avaliar a estabilidade térmica dos vidros foi utilizado o critério da diferença entre a temperatura de início de cristalização (T_c) e de transição vítrea (T_g), dado por $\Delta T = T_c - T_g$, como mostra a tabela 5.2.

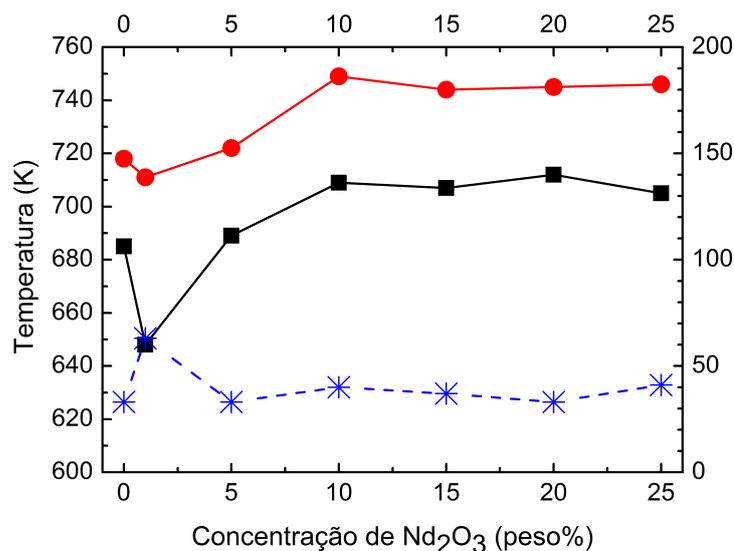
As temperaturas de transição vítrea (T_g) curva em preto (quadrado), a temperatura de cristalização (T_c), curva em vermelho (círculo), além da diferença entre elas dada

Tabela 5.2 – Parâmetros térmicos da matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.

x (peso %)	T_c (K)	T_g (K)	ΔT (K)
0	718	658	60
1	711	648	63
5	722	689	33
10	749	709	40
15	744	707	37
20	745	712	33
25	746	705	41

Fonte: Autora, 2013.

Figura 5.4 – Temperaturas de transição vítrea (T_g), curva em preto (quadrado). Temperatura de cristalização (T_c), curva em vermelho (círculo). Diferença entre as duas temperaturas, $\Delta T = T_c - T_g$, curva em azul (estrela) em função da quantidade de $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ com $x=0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso% dos vidros $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.



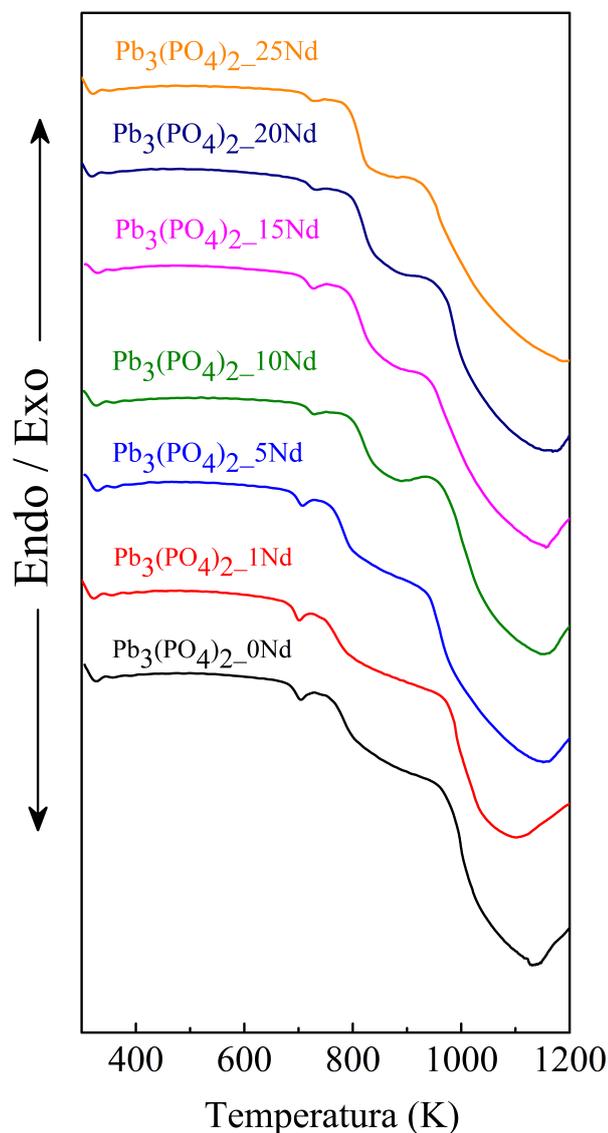
Fonte: Autora, 2015.

por ΔT curva em azul (estrela) em função da quantidade de $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ com $x=0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso% dos vidros $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ estão sendo mostradas na figura 5.4.

A figura 5.5 mostra que não foram observadas mudanças significativas na temperatura de transição vítrea (T_g) quando $x\text{Nd}$ aumenta.

A temperatura de transição vítrea depende da concentração molar dos íons de neodímio, Nd^{+3} , inseridos na estrutura vítrea, onde os picos são deslocados para temperaturas maiores. Os resultados indicam que as diferenças na concentração molar do dopante, Nd^{+3} na matriz vítrea não provocaram mudanças estruturais no material. Desta forma,

Figura 5.5 – Análise térmica diferencial das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.



Fonte: Autora, 2015.

a inserção de íons Nd^{+3} na matriz vítrea não provocaram alterações na temperatura de transição vítrea (T_g).

Segundo Tanaka [120], há uma relação empírica entre o número de coordenação médio dos átomos com a temperatura de transição vítrea.

Kerner e Micoulaut [121], independentemente mostraram que há uma relação linear entre do número de coordenação médio com a temperatura de transição vítrea (T_g).

Tanaka e Kerner [120, 121] independentemente desenvolveram modelos que mostraram uma forte correlação entre as variações de temperatura de transição em vidros binários com o número de coordenação médio de seus componentes. Eles mostraram

ainda que a temperatura de transição vítrea aumenta quando modificadores da rede são adicionados aos vidros binários causando um aumento no número de coordenação médio. Segundo estudos estequiométricos, o número maior de coordenação está relacionado ao maior tamanho dos íons [73].

A temperatura de transição vítrea (T_g) depende da densidade das ligações covalente e do número de cátions e átomos de oxigênio, ela é importante para a compreensão das propriedades físicas dos vidros. Um aumento na (T_g) é interpretado como um aumento no fortalecimento da estrutura [122, 123]. A seção seguinte será dedicada as análises relativas as medidas de densidade.

5.1.3 Densidade

A densidade é uma propriedade intrínseca dos materiais que se relaciona diretamente com a refração molar e com a concentração de íons/cm³. Além de se relacionar com o volume molar, pois possui uma ligação com a distribuição espacial dos átomos na rede vítrea [124]. A alteração da densidade em um material pode ocorrer devido a fatores como: alta dopagem de íons terras raras, substituição de elementos, ligações entre os átomos, tamanho do átomo, peso molecular.

Com base nas informações acima, foram realizadas medidas de densidade nas amostras vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com concentrações crescentes de Nd^{3+} . Essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Inicialmente, as massas das amostras foram aferidas isoladamente, e em seguida, foram aferidas quando imersas no glicerol. Os cálculos das densidades foram realizados com base nas informações teóricas descritas no capítulo 4.1. Os materiais utilizados para a obtenção das medidas de densidade foram: uma balança analítica Bel Engineering, modelo Mark 210A, com um erro de $\pm 10^{-5}$, um Becker, um suporte de acrílico no formato retangular e o glicerol como líquido imersor com densidade $\rho_{\text{glicerol}}=1,26\text{g/cm}^{-3}$. Utilizou-se o glicerol, uma vez que, a matriz em estudo possui característica higroscópica.

Na tabela 5.3 estão listados os valores das densidades das amostras $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com concentrações crescentes de Nd^{3+} e seus respectivos íons/cm³. Além dos valores das concentrações de neodímio, x , das espessuras, das reatratividades molares, R_M , dos volumes molares, V_M e dos raios iônicos, r_i , das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%. O valor médio da densidade da matriz vítrea $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ é de $3,19\text{ g/cm}^3$.

Tabela 5.3 – Valores relativos as concentrações de neodímio, espessuras das amostras investigadas, densidades das amostras. Além dos valores relativos aos íons/cm³, a reafritividades molares, volumes molares e dos raios iônicos das matrizes vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x= 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso %.

x (peso %)	Espessura (cm)	ρ_{amostra} (g/cm ³)	Nd^{3+} (10^{21}) (íons/cm ³)	R_M (mol ⁻¹ · cm ⁻¹)	V_M (cm ⁻¹ /mol)	r_i (Å)
0	0,20	3,15	0,00	95	257	0
1	0,18	3,20	0,05	132	255	26
5	0,15	3,19	0,27	291	266	15
10	0,17	3,23	0,52	478	276	12
15	0,18	3,22	0,75	677	289	11
20	0,15	3,28	0,97	849	296	10
25	0,17	3,28	1,17	1036	309	9

Fonte: Autora, 2013.

A figura 5.6 mostra um aumento da densidade das matrizes vítreas $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ em função da concentração de óxido de neodímio. Este aumento na densidade pode estar relacionado ao próprio Nd^{3+} , que possui densidade um pouco mais alta que a dos outros componentes e/ou ao maior empacotamento da rede causado pela maior interação do Nd^{3+} com as cadeias de fosfatos presentes na estrutura. O comportamento relativo as medidas de densidade das matrizes $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com concentrações crescentes de Nd^{3+} apresentado na figura 5.6 sugere que as matrizes em estudo não sofreu alterações com a concentração de Nd^{3+} . A incerteza nas medidas observadas na figura 5.6 pode está associada a imprecisão dos equipamentos de medida.

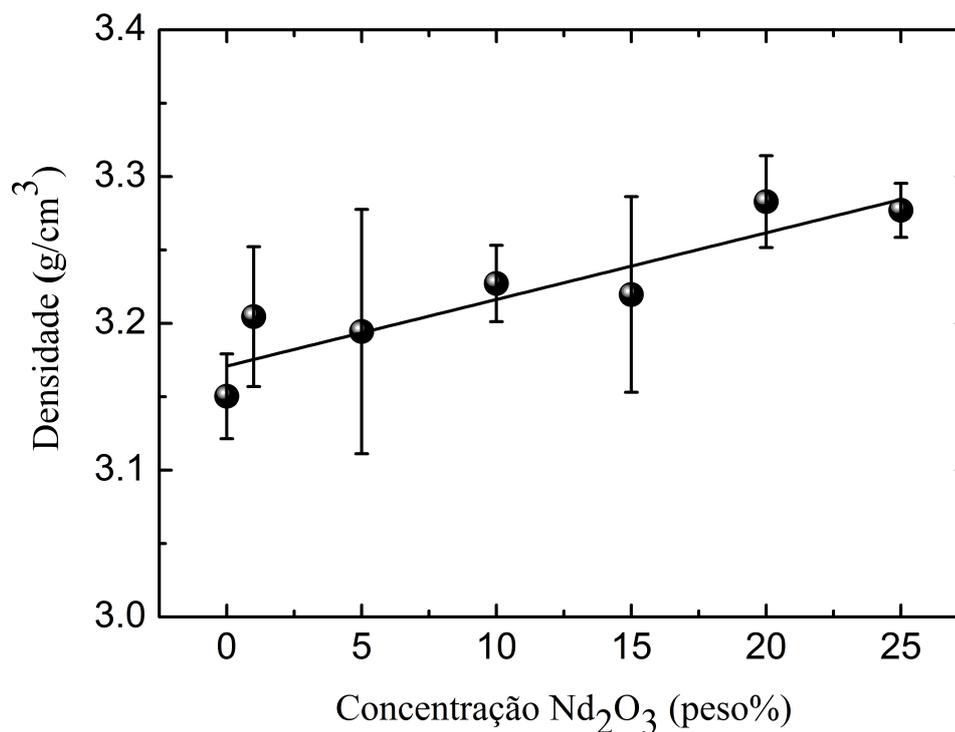
Segundo Kaur [125] as medidas de densidade é uma ferramenta simples, mas poderosa para estudar as mudanças que ocorrem em estruturas vítreas. Pois, este parâmetro é afetado pelo amolecimento estrutural ou compactidade (proporção de sólidos contidos em certo volume de material granuloso). Já para Dimitrov [126], a densidade aumenta com o aumento de WO_3 e PbO , devido ao peso atômico mais elevado destes óxidos, em comparação com TeO_2 .

A partir das medidas de densidade das amostras vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ foi possível calcular a concentração total N_t do neodímio em íons/cm³, utilizando a seguinte equação:

$$N_t = (2)\rho \frac{x}{100} \frac{N_A}{P_M} \quad (5.1)$$

onde x representa a dopagem de íons terras raras da amostra $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ em peso percentual, ρ é a densidade medida, N_A é o número atômico, P_M é o peso molecular, o

Figura 5.6 – Medidas das densidades das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.



Fonte: Autora, 2015.

fator 2 é introduzido para considerar que são dois íons de terras raras.

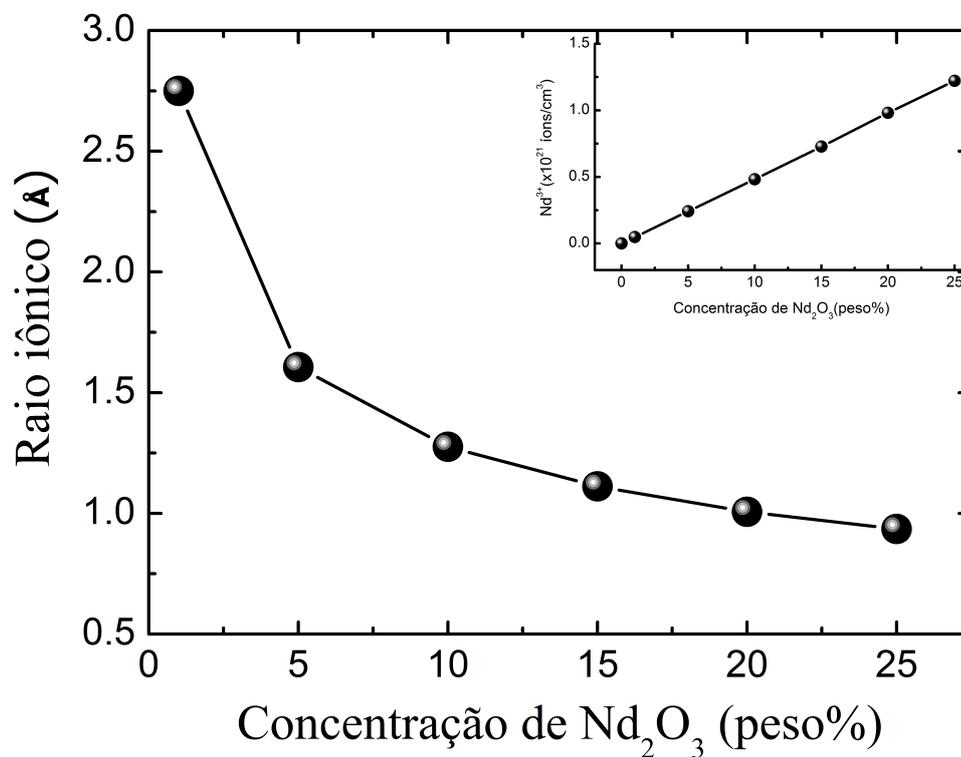
A equação que relaciona os íons/ cm^3 com o raio iônico, o qual refere-se a distância média entre o íon de neodímio e o oxigênio pode ser descrita pela seguinte forma:

$$r_i = \left(\frac{1}{N_t} \right)^{1/3} \quad (5.2)$$

onde r_i é o raio iônico.

A figura 5.7 mostra a diminuição do raio iônico r_i com o aumento de neodímio, indicando assim, que a distância média entre o neodímio e o oxigênio diminuiu. A figura inserida em 5.7 mostra o aumento dos íons/ cm^3 em função da concentração de neodímio. Este aumento na concentração de íons terras raras causa diminuição da distância entre íons dopantes dentro da matriz podendo favorecer o processo de relaxação cruzada, que consiste na transferência de energia entre estes íons, causando menores intensidades de luminescência [90, 127].

Figura 5.7 – Raio iônico das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.



Fonte: Autora, 2015.

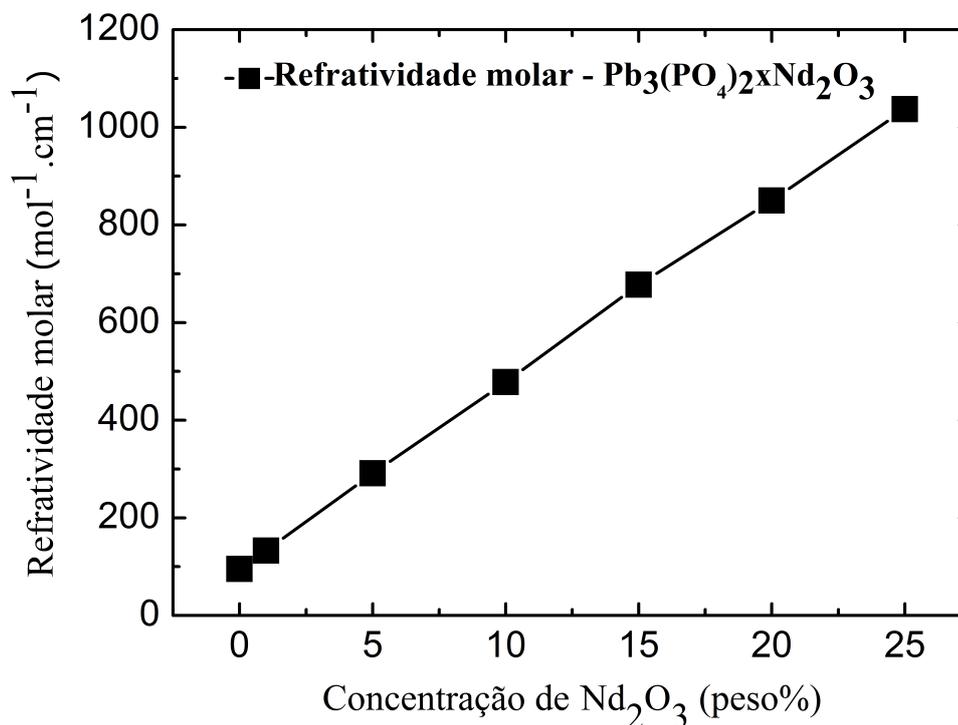
Para explicar o efeito da composição do vidro sobre o índice de refração foram considerados conceitos referentes ao grau de polarizabilidade de uma molécula. Essa grandeza trata da facilidade de distorção da nuvem eletrônica de uma molécula. Este estudo ocorre através do parâmetro de refratividade molar que pode ser descrito da seguinte maneira:

$$R_M = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right) \frac{P_M}{\rho} \quad (5.3)$$

onde R_M é a refratividade molar em $\text{mol}^{-1}/\text{cm}^3$, derivado por Lorenz [128], o termo P_M é o peso molecular dado em g/mol, n é o índice de refração linear e ρ é a densidade dada em g/cm^3 [129].

A figura 5.8 mostra um aumento linear dos valores da refratividade molar (R_M) em função do acréscimo de óxido de neodímio (Nd_2O_3).

Figura 5.8 – Refratividade molar das amostras vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.



Fonte: Autora, 2015.

O volume molar foi calculado a partir da massa molecular do vidro, que foi calculada através da soma de cada massa molecular das substâncias químicas presentes nas amostras e das densidades [130] através da seguinte equação:

$$V_M = M/\rho \quad (5.4)$$

onde M é a massa molar e ρ é a densidade da matriz vítrea.

Tanto a densidade como o volume molar fornecem informações do quanto os íons ou grupos iônicos estão empacotados na estrutura do material. Entretanto, não mostram como as partículas estão geometricamente arranjadas [21]. Segundo Schwarz [130] a substituição de elementos pesados, como por exemplo, PbO por elementos mais leves como, Ga_2O_3 provoca diminuição das densidades e aumento dos volumes molares.

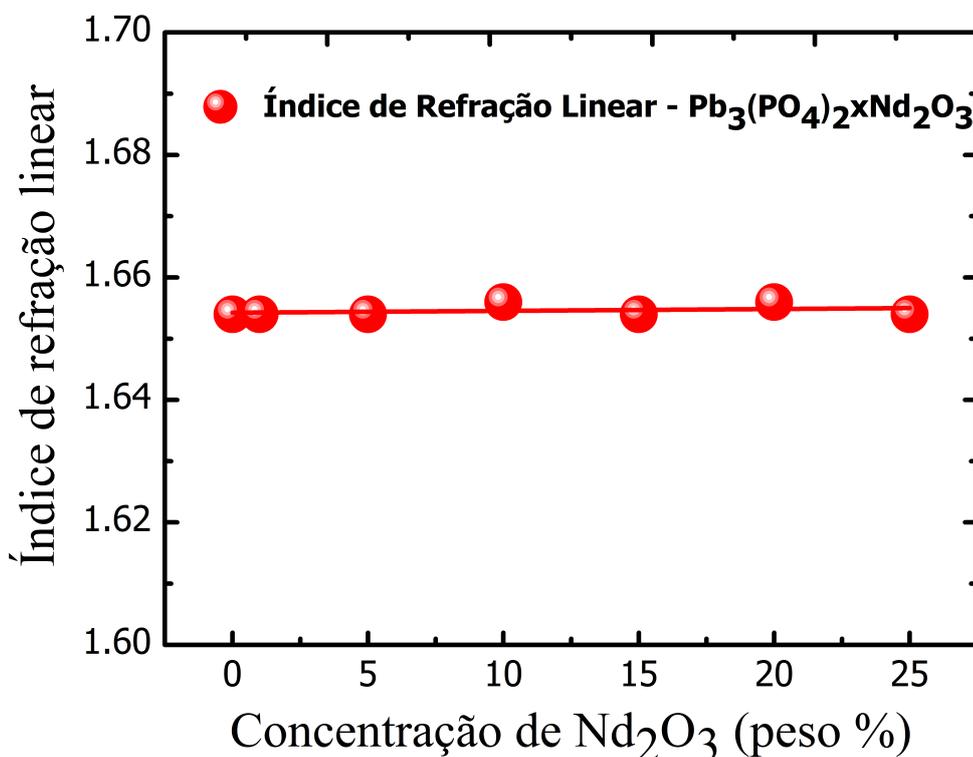
Segundo Saddek [131], propriedades macroscópicas, como volume molar, densidade e índice de refração, geralmente variam linearmente ou apenas mudam lentamente com a composição. Propriedades relacionadas com relaxação estrutural, tais como viscosidade e temperatura de transição vítrea, geralmente apresentam semelhantes desvios da linearidade. A seguir serão analisados os resultados referentes as medidas de índice de refração.

5.1.4 Índice de refração linear

O índice de refração linear de um material permite estudar suas propriedades estruturais e ópticas. As medidas relativas ao índice de refração linear das amostras vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%, foram obtidas utilizando um refratômetro Abbe modelo NAR-4T, com iluminação na faixa do visível. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

A figura 5.9 mostra que os resultados dos índices de refração encontrados para a matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso% não sofreu alteração. O valor médio do índice de refração é de 1,65. Este valor está de bom acordo com os

Figura 5.9 – Medidas dos índices de refração das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%.



Fonte: Autora, 2015.

resultados encontrados na literatura [132].

Segundo Masayuki [132] os valores dos índices de refração linear para vidros boratos encontram-se no intervalo de 1,51 a 1,69 enquanto que para os vidros fosfatos os valores encontrados estão no intervalo de 1,49 a 1,63. Já Hager [127], o índice de refração linear depende da composição da amostra e quanto mais polarizáveis os elétrons externos, maior será o índice de refração.

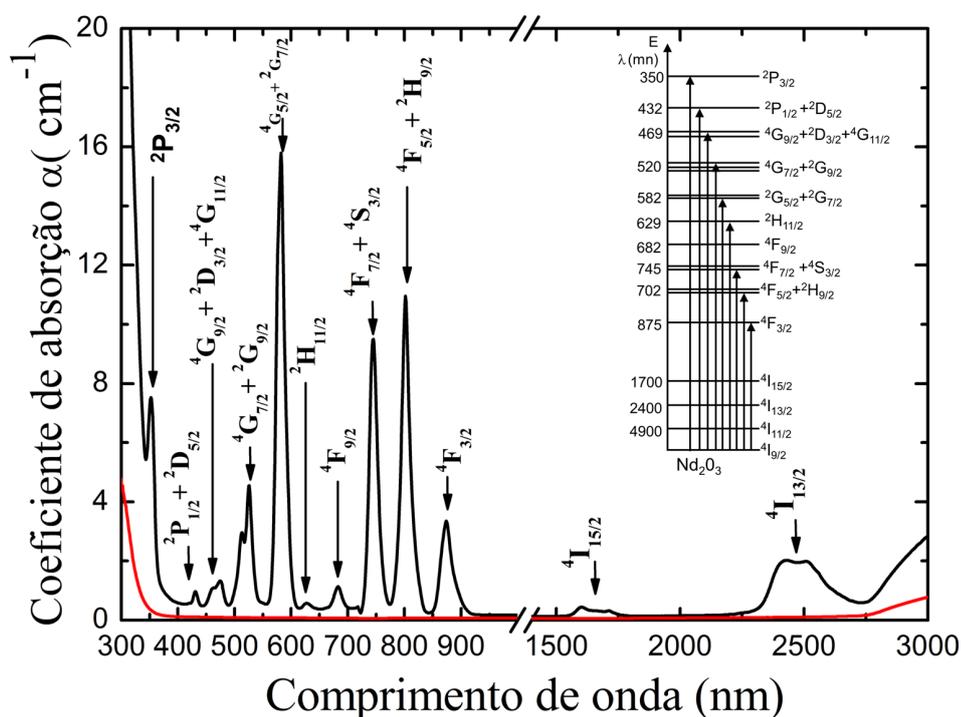
O valor do índice de refração depende dos íons individuais presentes nos vidros e da polarizabilidade dos cátions. O valor do índice de refração aumenta a polarizabilidade dos cátions [126]. A seguinte seção será dedicada as análises das medidas relativas as características eletrônicas da matriz vítrea em estudo.

5.2 Resultados da caracterização eletrônica

5.2.1 Absorção óptica e seção de choque de absorção

As medidas para a obtenção do espectro de absorção óptica foram realizadas em temperatura ambiente e utilizando um espectrofotômetro lambda 1050 UV/Vis/NIR. A figura 5.10 mostra o espectro de absorção do ultravioleta ao visível das amostras vítreas $0\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ e $25\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ na região óptica de 300 a 2750 nm.

Figura 5.10 – Espectro de absorção da matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. A curva em vermelho corresponde a $x = 0$ e a curva em preto $x = 25$ peso%. A figura inserida corresponde ao diagrama de níveis de energia das transições eletrônicas dos íons Nd^{+3} em função do comprimento de onda.



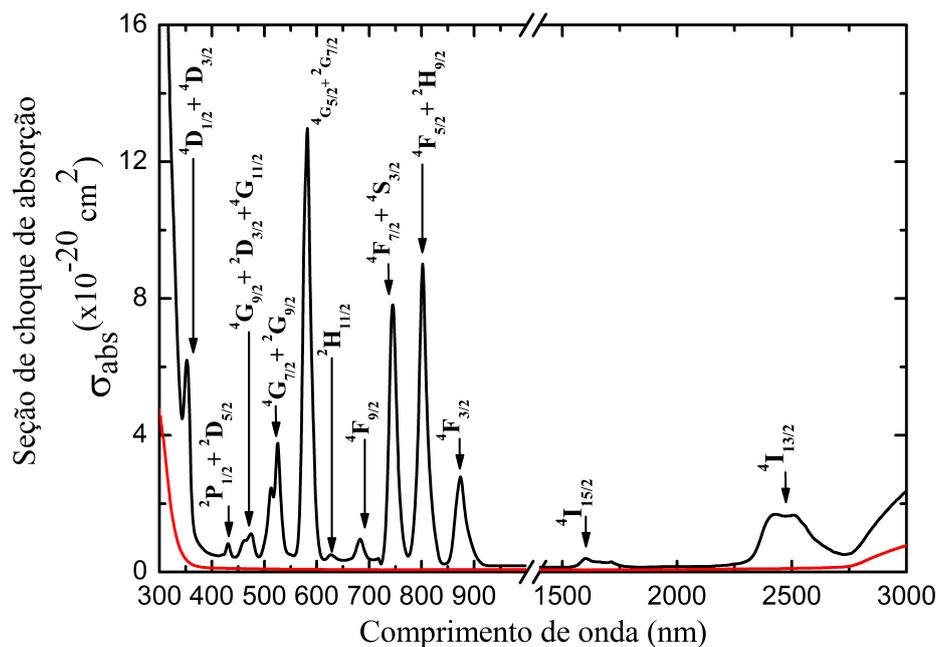
Fonte: Autora, 2015.

A figura 5.10 mostra ainda as transições eletrônicas dos íons Nd^{+3} identificadas a partir do estado fundamental $4\text{I}_{9/2}$ para diferentes estados excitados: $4\text{I}_{13/2}$, $4\text{I}_{15/2}$, $4\text{F}_{3/2}$, $4\text{F}_{5/2}+2\text{H}_{9/2}$, $4\text{F}_{7/2}+4\text{S}_{3/2}$, $4\text{F}_{9/2}$, $2\text{H}_{11/2}$, $4\text{G}_{5/2}+2\text{G}_{7/2}$, $4\text{G}_{7/2}+2\text{G}_{9/2}$, $4\text{G}_{9/2}+2\text{D}_{3/2}+4\text{G}_{11/2}$, $2\text{P}_{1/2}+2\text{D}_{5/2}$, $2\text{P}_{3/2}$. A transição $4\text{I}_{9/2}$, $4\text{F}_{5/2}+2\text{H}_{9/2}$ tem uma forte absorção dos íons de

neodímio Nd^{3+} que compreende o comprimento de onda em torno de 800 nm, permitindo que esta amostra possa ser bombeada por lasers de diodo. As setas no diagrama indicam as diferentes transições eletrônicas que ocorrem nos íons de Nd^{3+} a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$.

De posse dos espectros de absorção óptica em unidades de coeficiente de absorção, cm^{-1} , como mostra a figura 5.10, e conhecendo o valor da concentração de Nd^{3+} , em íons/ cm^3 , é possível descrever a dependência da seção de choque de absorção desses íons terras raras em função do comprimento de onda, utilizando a equação (5.5). A figura 5.11 mostra o espectro da seção de choque de absorção para as amostras $0\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ e $25\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Estão sendo mostrados somente os espectros para duas concentrações, pois o valor da seção choque é constante e independente da concentração de dopante.

Figura 5.11 – Seção de choque de absorção para a amostra $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ dopada com $x = 0$ e 25 peso% de Nd^{3+} .



Fonte: Autora, 2015.

Enquanto a absorção ocorre a partir do estado fundamental do íon absorvente em questão que é o caso do terra rara, a seção de choque de absorção (σ_{abs}) é calculada a partir dos valores do coeficiente absorção (α) [81] de acordo com a seguinte relação:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\alpha}{N_t} \quad (5.5)$$

onde σ_{abs} é expressa em cm^2 e N_t é a concentração de íons dopantes absorvedores na

amostra em cm^{-3} . Portanto, através dos aspectos de absorção óptica obtidos experimentalmente e conhecendo a concentração dos íons terras raras em $\text{íons}/\text{cm}^3$ e das espessuras das amostras determina-se a seção de choque de absorção. Em seguida, serão analisados os resultados obtidos a partir da teoria de Judd-Ofelt.

5.2.2 Teoria de Judd-Ofelt

A partir do espectro de absorção óptica e de suas transições correspondentes foi possível calcular os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ para os íons de Nd^{3+} a partir dos quais se obtêm, a taxa de probabilidade de emissão espontânea e de ramificação, a seção de choque de absorção e de emissão, o tempo de vida radiativo, a eficiência quântica e a largura de linha efetiva. A tabela 5.4 mostra os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt dos íons de Nd^{3+} nas matrizes vítreas $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com concentrações crescentes de Nd^{3+} em peso% e em diferentes sistemas vítreos [133, 134].

Tabela 5.4 – Valores dos parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ dos íons de Nd^{3+} nas matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. Valores dos parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ em diferentes sistemas vítreos encontradas na literatura. Além dos valores do fator de qualidade espectroscópica Ω_4/Ω_6 das matrizes vítreas citadas.

Sistema vítreo	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6 (10^{-20} cm^2)	Ω_4/Ω_6
Fosfatos	2,9-6,7	3,3-6,0	3,8-6,8	0,9-1,1
Silicatos	2,4-7,0	1,7-5,1	1,8-5,9	0,95
Teluritos	3,0-5,7	2,9-5,1	3,4-5,0	0,76
Fluorofosfatos	1,8-2,0	3,6-3,8	4,1-4,4 5,0	0,82
1Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂	0,36	2,01	1,81	1,11
5Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂	0,4	2,01	1,66	1,21
10Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂	0,44	1,71	1,5	1,14
15Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂	0,57	2,16	1,97	1,09
20Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂	0,31	0,78	0,84	0,92
25Nd:Pb ₃ (PO ₄) ₂	0,20	0,79	0,72	0,97

Fonte: Autora, 2013.

Os parâmetros de de Judd-Ofelt são sensíveis à matriz vítrea e refletem a assimetria do campo cristalino local em torno do íon terra rara. Desta maneira a seguir será analisado os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$. O parâmetro Ω_2 está relacionado com as transições hipersensíveis. Tais transições têm sua intensidade dominada pelo parâmetro Ω_2 , obedecem as regras de seleção para dipolo elétrico.

Jorgensen e Reisfeld [135] descreveram a dependência da covalência entre íons

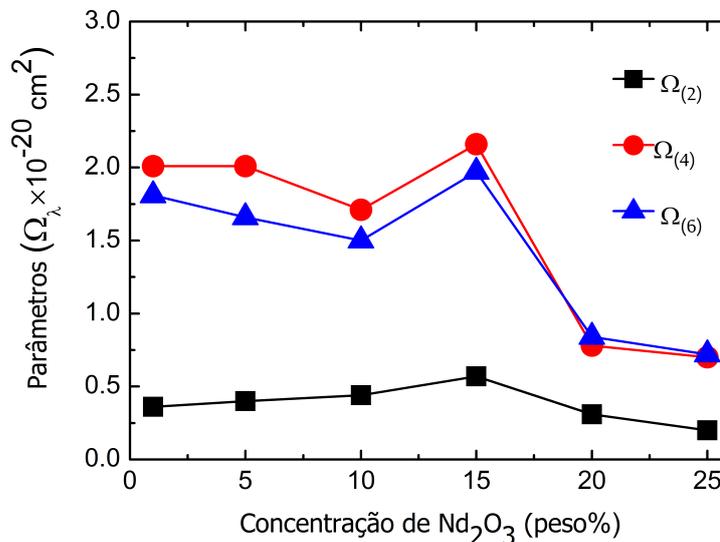
terras raras, os ânions ligantes e à centrossimetria do ambiente local ao redor do íon, o Ω_2 é o mais sensível à estrutura e composição do vidro [136]. Dessa maneira, quanto menor o valor de Ω_2 mais centrossimétrico é o sítio onde o íon está localizado e mais iônica são suas ligações químicas com outros ligantes. Como exemplo, tem-se os vidros fluoretos e os cristais, que apresentam valores de Ω_2 menores devido ao caráter iônico de suas ligações. O vidro fluorofosfato apresenta $\Omega_2 = 1,86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e o cristal LaF_3 possui $\Omega_2 = 0,35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [137]. Já os materiais com ligações altamente covalentes apresentam valores mais elevados para Ω_2 , como por exemplo os vidros calcogenetos onde $\Omega_2 = 9,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [138]. A razão para tal comportamento surge de um grande número de diferentes locais em vidros óxidos e menor simetria em torno de onde o íon terra rara está situado. Em cristais o número de locais diferentes é muito menor, fato que pode ser visto nos espectros de absorção e emissão no qual as linhas são mais estreitas [137].

Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 estão relacionados com a rigidez e a viscosidade do vidro hospedeiro [135]. O parâmetro Ω_4 também está relacionado com o efeito de covalência ao longo do alcance da rede. A intensidade de emissão a partir do nível ${}^4F_{3/2}$ pode ser caracterizada pela relação dos parâmetros de intensidade Ω_4 e Ω_6 , devido ao valor zero dos elementos de matriz reduzida.

As figuras 5.12 mostram os parâmetros fenomenológico de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. Observa-se que enquanto o parâmetro Ω_2 permanece constante indicando que as configurações ${}^4F^N$ e $4F^{N-1}5d^1$ não são afetadas pela dopagem de Nd^{3+} , os parâmetros Ω_4 e Ω_6 reduziram abruptamente em concentrações de Nd^{3+} superiores a 15 peso%. A redução do parâmetro Ω_6 está relacionado com o aumento da ligação de covalência entre os íons ligados de Nd^{3+} . Essa característica pode estar relacionada com uma alteração na estrutura do vidro para altas concentrações de Nd^{3+} . O valor médio de Ω_2 encontrado para os íons de Nd^{3+} imersos no vidro em estudo, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, foi de $\Omega_2 = 0,31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ o que é um valor pequeno quando comparado com os vidros calcogenetos onde $\Omega_2 = 9,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [138]. Isso pode ser explicado pelo fato da matriz vítrea em estudo ser formada por uma cadeia química pequena. Desta forma, o sítio onde o íon está localizado apresenta um caráter mais centrossimétrico e suas ligações são mais covalente com outros ligantes.

Segundo Jacobs e Weber [139], a intensidade de emissão do neodímio pode ser caracterizada exclusivamente pelos parâmetros Ω_4 e Ω_6 . Assim, é comum a utilização do chamado parâmetro de qualidade espectroscópica, comumente denominado de χ , que é igual à razão Ω_4/Ω_6 . Está razão esta relacionada com as transições do Nd^{3+} correspondentes a 880 nm e 1060 nm. Dessa forma, quando o valor de χ é muito menor que a unidade, mais intensa é a transição laser ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (correspondente à emissão em 1060 nm) e quando seu valor apresenta-se maior que a unidade é a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (880 nm) que prevalece. O valor médio obtido deste parâmetro no sistema vítreo inves-

Figura 5.12 – Parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ dos íons de Nd^{3+} inseridos nos vidros $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%.



Fonte: Autora, 2015.

tigado neste trabalho foi 1,07 o que se encontra dentro da faixa de valores para vidros fosfatos reportados na literatura, que costumam variar entre 0,9 à 1,1 [140]. Os valores de χ encontram-se representados na tabela 5.4. Existe também uma relação entre esse parâmetro de qualidade espectroscópica e a razão de ramificação, que será discutido logo mais adiante.

O fator de qualidade espectroscópica $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ das amostras $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ mostrado na figura 5.13 é importante para prever o comportamento de várias transições laser em uma dada matriz e é inicialmente estabelecido apenas para quantificar a emissão no infravermelho do Nd^{3+} [141]. Nos íons de neodímio, por exemplo, os canais de relaxação do estado metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ para estados menos energéticos, incluindo o estado fundamental é subdividido em 4 contribuições distintas. Através dos valores obtidos para o fator de qualidade pode-se prever qual das relaxações será beneficiada em determinada matriz.

A partir do espectro de absorção, calculou-se a força de oscilador experimental f_{exp}^{DE} para cada transição considerando a equação (4.24) e igualando esses resultados a força de oscilador calculada f_{cal}^{DE} . Os valores encontrados para (f_{exp}^{DE}) e (f_{cal}^{DE}) juntamente os valores encontrados para o erro nas diferentes concentrações de Nd^{3+} são mostrados na tabela 5.5 indicam boa concordância entre as linhas de força experimental e calculada o que válida a aplicação da teoria de Judd-Ofelt ao sistema vítreo investigado.

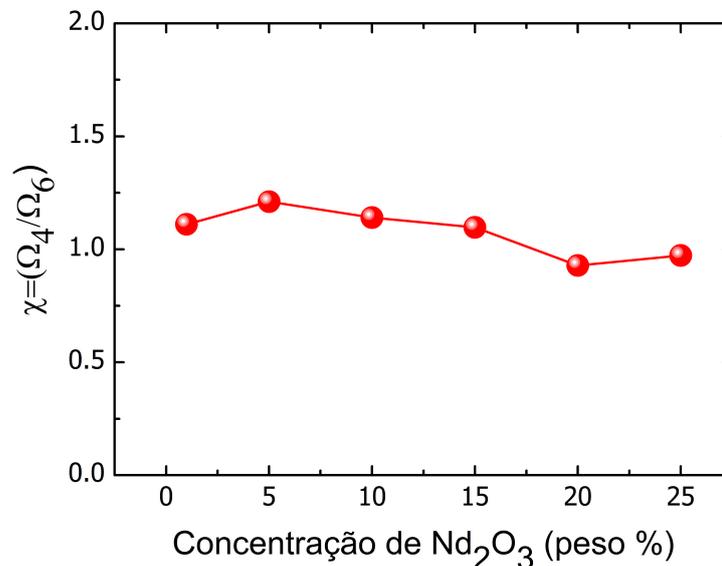
A próxima seção será dedicada ao estudo da banda proibida e da energia de Urbach.

Tabela 5.5 – Valores das forças do oscilador dipolo elétrico experimental (f_{exp}^{DE}) e calculada (f_{cal}^{DE}) utilizando o método de Judd-Ofelt, ambas em (10^{-6}s^{-1}). Além do erro (Δ) e do desvio padrão (σ_{DP}) para as amostras vítreas $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%.

Transição de ${}^4I_{9/2} \rightarrow$	x=1 (peso%)			x=5 (peso%)		
	f_{cal}^{DE}	f_{exp}^{DE}	$\Delta(\%)$	f_{cal}^{DE}	f_{exp}^{DE}	$\Delta(\%)$
${}^4F_{3/2}$	0,97	0,75	22	0,95	0,68	28
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	2,71	2,75	1	2,56	2,64	3
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	2,63	2,61	1	2,43	2,36	3
${}^4F_{9/2}$	0,20	0,18	11	0,19	0,18	6
${}^4H_{11/2}$	0,06	0,05	3	0,05	0,05	6
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	5,97	5,96	~ 0	5,84	5,88	~ 0
${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2}$	1,88	2,06	10	1,84	1,98	8
${}^4G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	0,53	0,43	18	0,51	0,54	6
${}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$	0,29	0,22	24	0,30	0,24	17,39
	$\sigma_{DP} = 10^{-7}$			$\sigma_{DP} = 10^{-7}$		
Transição de ${}^4I_{9/2} \rightarrow$	x=10 (peso%)			x=15 (peso%)		
	f_{cal}^{DE}	f_{exp}^{DE}	$\Delta(\%)$	f_{cal}^{DE}	f_{exp}^{DE}	$\Delta(\%)$
${}^4F_{3/2}$	0,82	0,62	24	1,04	0,81	22
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	2,26	2,26	~ 0	2,94	2,94	~ 0
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	2,18	2,17	~ 0	2,86	2,85	~ 0
${}^4F_{9/2}$	0,17	0,15	7	0,22	0,21	4
${}^4H_{11/2}$	0,05	0,04	10	0,06	0,05	16
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	5,37	5,36	~ 0	6,89	6,89	~ 0
${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2}$	1,60	1,77	10	2,05	2,22	8
${}^4G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	0,44	0,50	13	0,57	0,66	15
${}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$	0,25	0,13	54	0,32	0,25	20,65
	$\sigma_{DP} = 10^{-7}$			$\sigma_{DP} = 10^{-7}$		
Transição de ${}^4I_{9/2} \rightarrow$	x=20 (peso%)			x=25 (peso%)		
	f_{cal}^{DE}	f_{exp}^{DE}	$\Delta(\%)$	f_{cal}^{DE}	f_{exp}^{DE}	$\Delta(\%)$
${}^4F_{3/2}$	0,39	0,34	13	0,38	0,30	20
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	1,19	1,24	3	1,07	1,06	~ 0
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	1,21	1,17	3	1,04	1,04	~ 0
${}^4F_{9/2}$	0,09	0,08	5	0,08	0,07	6
${}^4H_{11/2}$	0,02	0,02	8	0,02	0,02	11
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	2,89	2,89	~ 0	2,50	2,50	~ 0
${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2}$	0,79	0,79	~ 0	0,76	0,83	8
${}^4G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	0,22	0,26	20	0,20	0,24	18
${}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$	0,11	0,08	28	0,11	0,07	37,59
	$\sigma_{DP} = 10^{-7}$			$\sigma_{DP} = 10^{-7}$		

Fonte: Autora, 2015.

Figura 5.13 – Fator de qualidade espectroscópica, $\chi = \Omega_4/\Omega_6$, das amostras vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%



Fonte: Autora, 2015.

5.2.3 Energia da banda proibida e de Urbach

Para os sistemas vítreos $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0$ e 25 peso% obteve-se os valores do coeficientes de absorções α na faixa compreendida entre o ultravioleta e o visível para a determinação da energia de gap e posteriormente energia de Urbach. Foi desenvolvida uma rotina na linguagem de programação Fortran 4.0 para facilitar a análise dos dados. Esta rotina inicialmente transformou os dados dos espectros de absorção de tal forma que permitiu linearizar as respectivas equações. O eixo das ordenadas que representava a absorção foi transformado em $(\alpha E)^{(1/2)}$, onde $E = h\nu$ com $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{m}^2 \cdot \text{kg/s}$ e ν é a frequência. O eixo das abscissas que representava o comprimento de onda foi transformado em energia (eV). Desta maneira, a equação foi linearizada obedecendo a seguinte relação:

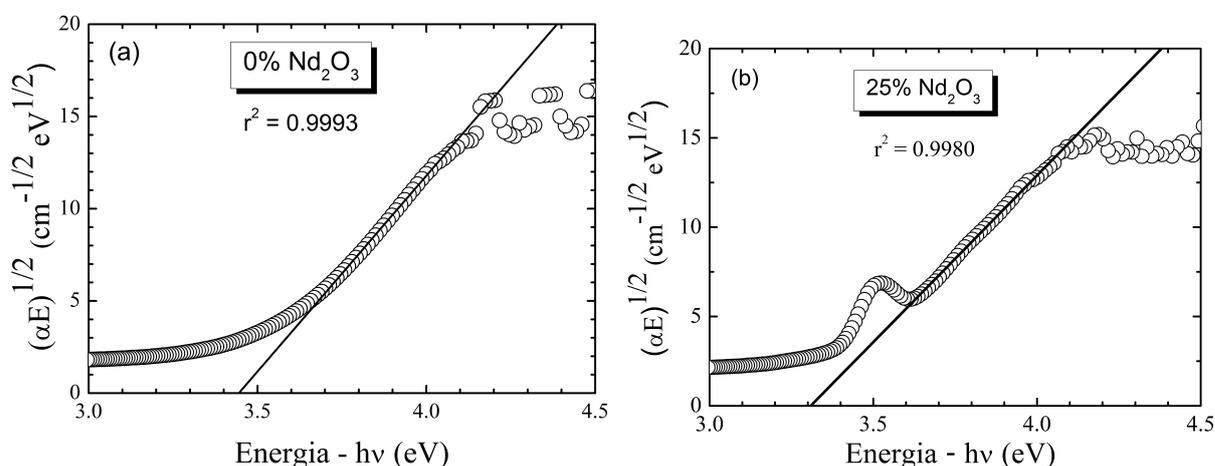
$$\alpha(w) = \frac{D}{\hbar w} (\hbar w - E_{\text{gap}})^{n_i} \quad (5.6)$$

onde $\alpha(w)$ é a absorção de frequência w , e o n_i varia em função das transições eletrônicas inter-bandas. As transições podem ser proibidas devido aos estados localizados com pequenas flutuações em suas distâncias interatômicas, que são consideradas pouco provável em sistemas amorfos. Desconsiderando esta restrição, elas são chamadas de transições permitidas. Além disso, as transições também podem ser consideradas, direta ou indiretamente assistida por fônon. Assim, há quatro possibilidades a serem consideradas que

são as transições permitidas, indireta ($n = 1/2$) ou direta ($n = 2$) e as transições proibidas, indireta ($n = 1/3$) ou direta ($n = 3$).

As figuras 5.14.(a) e 5.14.(b) mostram os espectros de absorção dos vidros $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0$ e 25 peso% onde, α é o coeficiente de absorção dado em (cm^{-1}), h é a constante de Planck e ν é a frequência em (cm^{-1}). As retas das curvas mostradas nas figuras 5.14.(a) e 5.14.(b) foram ajustadas linearmente para minimizar os erros (r^2) mostrados nas figuras citadas. Segundo este método, os valores mais próximos da unidade apresentam o melhor ajuste. Foi realizada a extrapolação da região linear da curva de absorção, ou seja, $(\alpha E)=0$ e assim, a banda de energia proibida, ΔE_{gap} foi determinado.

Figura 5.14 – Relação de $(\alpha E)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para as matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0$ e 25 peso%. Além da representação do ajuste linear da energia de separação óptica.



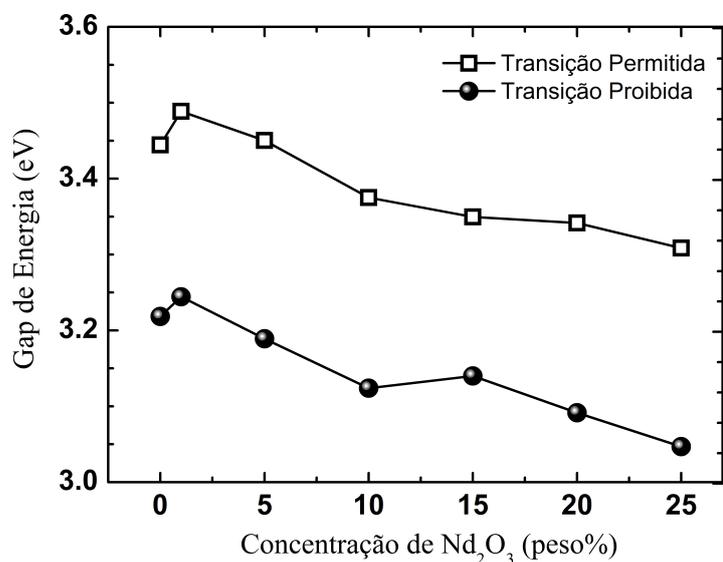
Fonte: Autora, 2015.

A figura 5.15 mostra os resultados encontrados para $n = 1/2$ que indica a ocorrência de uma transição indireta permitida (quadrados abertos), isto ocorre porque o vidro é uma estrutura amorfa, logo há uma transição assistida por fônons da rede. Para $n = 1/3$, ocorre a transição indireta proibida (círculos fechados).

A energia de band gap óptico, ΔE_{gap} é reduzida por causa das cargas negativas dos átomos de oxigênios não ligados que reduz a energia necessária para a excitação dos elétrons. A variação da energia de band gap óptico, ΔE_{gap} , observada na figura 5.15 em função da concentração óxido de neodímio Nd_2O_3 na matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%, pode ser explicada pelas mudanças estruturais causadas na compressão da rede vítrea.

Foi utilizada a mesma rotina do Fortran 4.0 e procedimento semelhante ao usado na obtenção do band gap para determinar a energia dos estados localizados, ou energia

Figura 5.15 – Energia de band gap ΔE_{gap} em função da concentração de óxido de neodímio Nd_2O_3 para a matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso %.



Fonte: Autora, 2015.

de Urbach. Todavia, como o valor da cauda da banda é relacionado com a densidade dos estados localizados na região da separação das bandas e da uma idéia quantitativa dos defeitos nos vidros. Os coeficientes de absorção (α) da absorção óptica próxima da borda de absorção, entre 10 e 10^3 cm^{-1} , em muitos materiais amorfos mostram uma dependência exponencial com a energia do fóton ($\hbar w$) e obedecem a uma relação empírica descoberta por Urbach [92], descrita da seguinte maneira:

$$\alpha(w) = \alpha_0 e^{\frac{\hbar w}{\Delta E}} \quad (5.7)$$

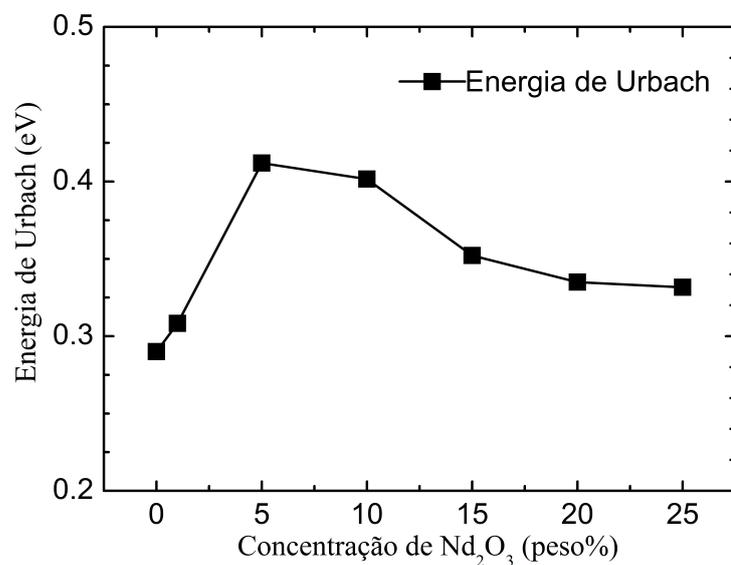
onde α_0 é uma constante, ΔE é assumido, ser no modelo de Davis-Mott, como a largura das caudas das bandas dos estados localizados, w é a frequência angular de radiação, onde h é a constante de Planck.

Conforme o comportamento mostrado na figura 5.16 há uma evidente diminuição dos defeitos na matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. Essa evidência pode está relacionada com a reorientação ou organização dos íons na matriz em estudo.

Segundo [142] a largura da cauda dos espectros de absorção podem ser utilizadas para analisar possíveis alterações na estrutura dos vidros. Já para Anderson [143] a desordem num material amorfo ou vítreo pode ser associada com os valores da energia da cauda de Urbach. Quanto maior a energia da cauda maior é a desordem.

A tabela 5.6 mostra os resultados experimentais da energia de Urbach, ΔE_U e do

Figura 5.16 – Dependência da energia de Urbach com concentrações crescentes de óxido de neodímio Nd_2O_3 das matrizes vítreas $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.



Fonte: Autora, 2015.

Tabela 5.6 – Valores das energias de band gap óptico, ΔE_{gap} e das energias de Urbach, ΔE_U , para as matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%.

Matriz (peso%)	ΔE_{gap} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	ΔE_U (eV)
0 Nd_2O_3	3,44	3,21	0,29
1 Nd_2O_3	3,48	3,24	0,30
5 Nd_2O_3	3,45	3,18	0,41
10 Nd_2O_3	3,37	3,12	0,40
15 Nd_2O_3	3,34	3,13	0,35
20 Nd_2O_3	3,34	3,09	0,33
25 Nd_2O_3	3,30	3,04	0,33

Fonte: Autora, 2013.

band gap óptico, ΔE_{gap} , das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. Na seção seguinte será discutido o efeito nefelauxético.

5.2.4 Efeito nefelauxético

O efeito nefelauxético médio para i trans $\bar{\beta}$ pode ser escrito a partir dos espectros de absorção dos íons terras raras nos vidros, usando a seguinte relação:

$$\bar{\beta}_e = \frac{1}{i} \sum \beta \quad (5.8)$$

Existem muitas abordagens teóricas para descrever o efeito nefelauxético quantitativamente. A partir dos espectros de absorção de íons de terras raras trivalentes nos vidros, o efeito nefelauxético ou deslocamento na posição de nível de energia e o parâmetro de ligação podem ser calculados utilizando as seguintes relações [144]:

$$\beta = \frac{\nu_c}{\nu_a} \quad (5.9)$$

onde, ν_c é a energia correspondente a transição no ambiente complexo e ν_a é a energia correspondente a transição no ambiente aquoso.

O parâmetro $b^{1/2}$, representa a covalência da mistura de orbitais $4f$ –ligante, ele pode ser relacionado com o parâmetro nefelauxético médio através da seguinte relação:

$$b^{1/2} = \left(\frac{1 - \bar{\beta}_e}{2} \right)^{1/2} \quad (5.10)$$

O menor valor do parâmetro nefelauxético médio $\bar{\beta}_e$ indica mais covalência na ligação terra rara-ligante e está relacionado com o parâmetro de ligação covalente $\delta\%$ da seguinte forma:

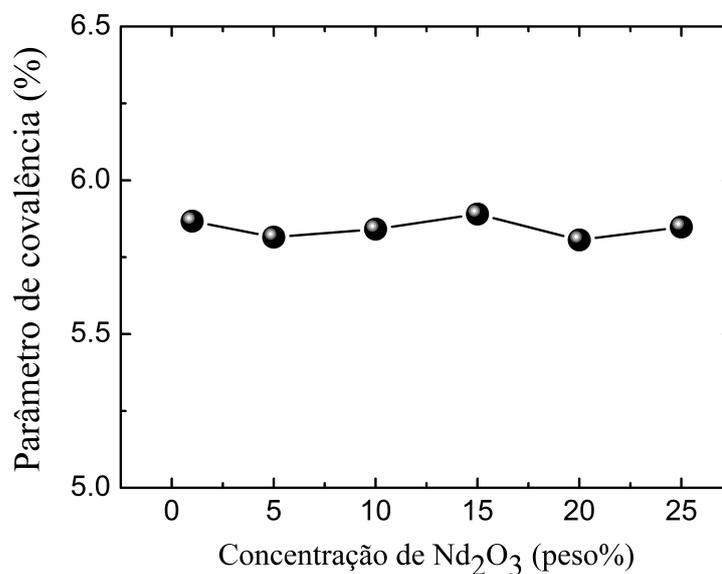
$$\delta = \left(\frac{1 - \bar{\beta}_e}{\bar{\beta}_e} \right) \times 100 \quad (5.11)$$

os valores de $\delta\%$ pode ser positivo ou negativo indicando que a ligação é covalente ou iônica.

A figura 5.18 mostra o parâmetro $b^{1/2}$ em função da concentração. De acordo com a equação (5.10), um aumento em $b^{1/2}$ reflete em reduções no efeito nefelauxético médio. Esta redução é consequência da contração do nível de energia da estrutura vítrea devido à repulsão eletrostática causada por um excesso de carga na camada $4f$.

A figura 5.18 mostra que o parâmetro nefelauxético das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

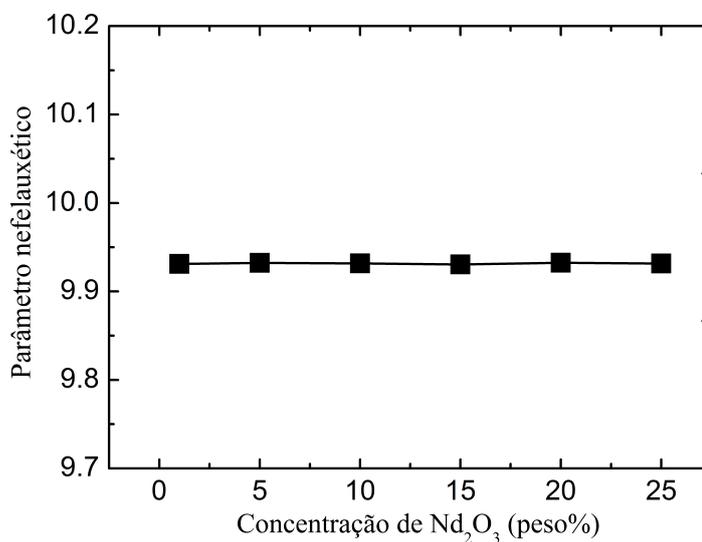
Figura 5.17 – Variação do parâmetro de covalência, $\delta\%$, das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.



Fonte: Autora, 2015.

com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso% permaneceu inalterado.

Figura 5.18 – Parâmetro nefelauxético das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.



Fonte: Autora, 2015.

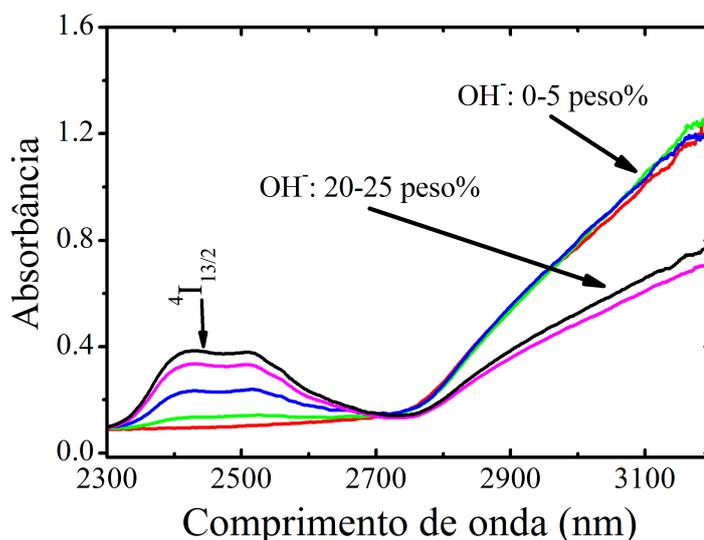
A próxima seção será dedicada as análises das medidas relativas aos espectros de luminescência, aos tempos de vida experimental e radiativo, a razão de ramificação e a taxa de decaimento radiativo, das amostras vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15,$

20, 25 peso%.

5.2.5 Perdas por impurezas e decaimentos radiativos

Vários trabalhos têm sido realizados demonstrando as perdas na eficiência de luminescência relacionadas com a concentração de íons terras raras na matriz hospedeira e a quantidade de impurezas do tipo OH^- contidas nas mesmas. A figura 5.19 mostra a presença do grupo OH^- na matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0, 1, 5, 20$ e 25 peso%. Normalmente caracteriza-se o efeito de OH^- observando o coeficiente de absorção em 3000 cm^{-1} .

Figura 5.19 – Espectro de absorbância da matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=0, 1, 5, 20$ e 25 peso%. A frequência vibracional dos grupos OH^- estão em torno de 2700 a 3300 cm^{-1} . O nível $^4I_{13/2}$ está sendo mostrado como uma referência para o início da frequência vibracional dos grupos OH^- .



Fonte: Autora, 2015.

A frequência vibracional dos grupos OH^- está na faixa de 2700 a 3300 cm^{-1} , que é bem maior que as energias de fônons típicas de matrizes vítreas, que fica na região de 300 a 1500 cm^{-1} . As principais fontes para presença de impurezas de OH^- são a preparação inicial e o processo de fabricação das amostras, como por exemplo, as misturas, o ambiente, entre outras. Como as matrizes vítreas em estudo foram preparados em atmosfera ambiente, acredita-se que a probabilidade de conter radicais OH^- nesta matriz seja elevado. Uma vez que a supressão na luminescência causadas pelos grupos de OH^- podem causar graves perdas em relação a aplicação de materiais dopados com Nd^{3+} , Er^{3+} para dispositivos ópticos, diversos trabalhos tem sido realizados afim de evidenciar esta diminuição na luminescência causados por estes radicais.

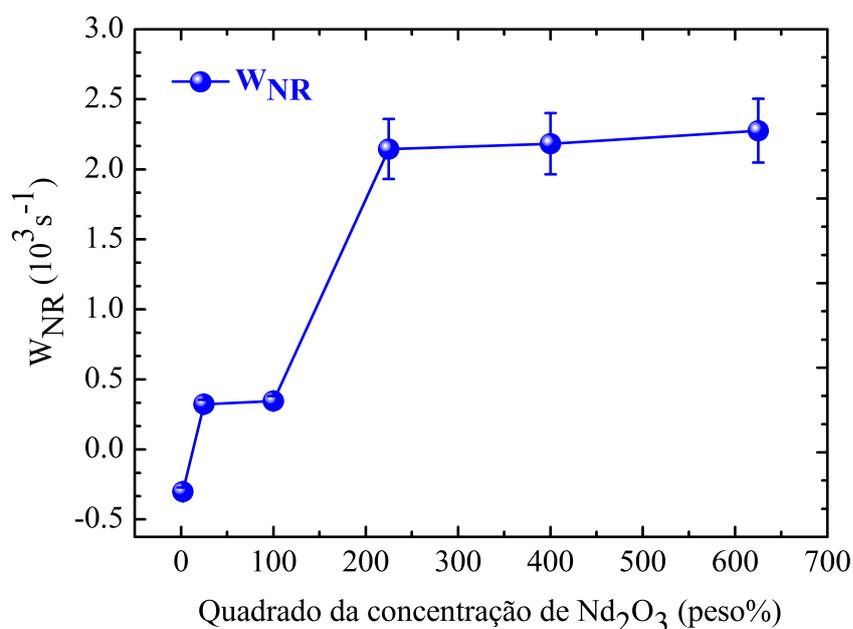
A perda por processos não radiativos através dos radicais OH^- podem ser intensificadas quando se aumenta a concentração de dopante, uma vez que a alta concentração permite a migração de energia entre os íons, o que aumenta a transferência de energia para grupos OH^- , fazendo com que para altas concentrações o efeito seja mais intenso. No entanto, deve notar-se que a migração da energia não provoca a supressão de luminescência, mas acelera processos de transferência de energia entre os íons dopantes ao permitir a circulação de energia de excitação para sítios onde a extinção ocorre de forma mais rápida.

Yan e colaboradores [103] investigou a influência dos radicais de OH^- na supressão de luminescência ao estudar duas amostras vítreas fosfatos, uma com presença de OH^- e a outra livre desses radicais.

Conhecendo os valores da eficiência quântica de luminescência e dos tempos de vida da matriz $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ é possível calcular a taxa de decaimento não radiativo para estas amostras. Desta forma, a equação utilizada para o cálculo do decaimento não radiativo é descrita da seguinte forma:

$$W_{\text{NR}} = \frac{\tau_{\text{rad}}}{\tau_{\text{exp}}} \quad (5.12)$$

Figura 5.20 – Taxa de decaimento não radiativo em função da concentração ao quadrado de neodímio para a matriz $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.



Fonte: Autora, 2015.

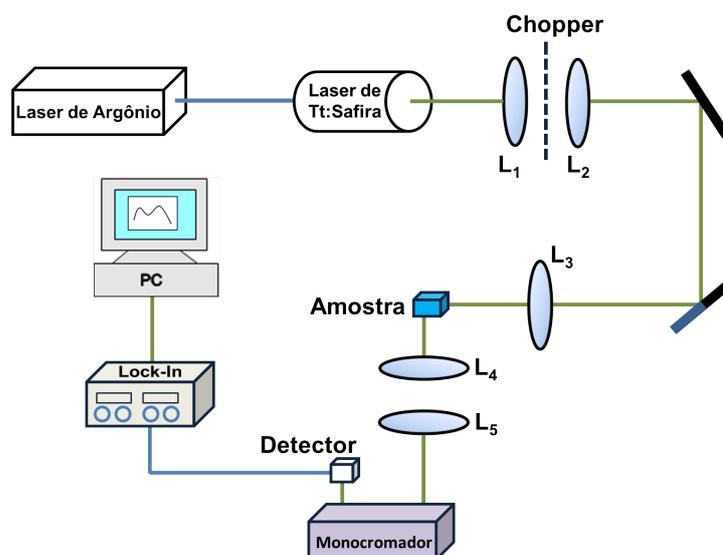
Analisando a figura 5.20 observa-se que há um aumento na taxa de decaimento não

radiativa, W_{NR} , em função do aumento na concentração de Nd^{3+} e que W_{NR} apresenta uma dependência quadrática em função da concentração de Nd^{3+} . Esta característica, no entanto, pode ser analisada utilizando o modelo de Förster-Dexter, que atribui o mecanismo de transferência de energia dominante às interações dipolo-dipolo e é proporcional ao inverso da sexta potência da distância que separa dois íons de Nd^{3+} e consequentemente, com a concentração ao quadrado. Uma maneira de avaliar se a transferência de energia que ocorre entre os íons de Nd^{3+} na matriz fosfato de chumbo é devido às interações dipolo-dipolo, é calculando o raio crítico ou o raio de Förster.

5.2.6 Luminescência e razão de ramificação

As medidas de luminescência foram realizadas por meio de um laser (CW) de Ti:Safira operando em 808 nm, para minimizar a alta divergência do feixe foi utilizada uma lente objetiva de 10 \times . Os sinais de fluorescência no infravermelho próximo foram coletadas perpendicularmente ao feixe laser por um lente telescópico modulados por um chopper mecânico, modelo SR540 com frequência em Hz, focalizados por um monocromador 9057 Sciencetech com resolução menor que 0,1 nm, e resposta espectral na região de 800 a 1500 nm. Um amplificador lock-in SR-530 Stanford Research ligado a um microcomputador foi utilizado para aquisição e armazenamento de dados. Na conversão do sinal luminoso em elétrico, na saída do monocromador, foi utilizado um fotodetector InGaAs no infravermelho próximo, em seguida o sinal foi intensificado por um amplificador lock-in, como mostra a aparato experimental da figura 5.21.

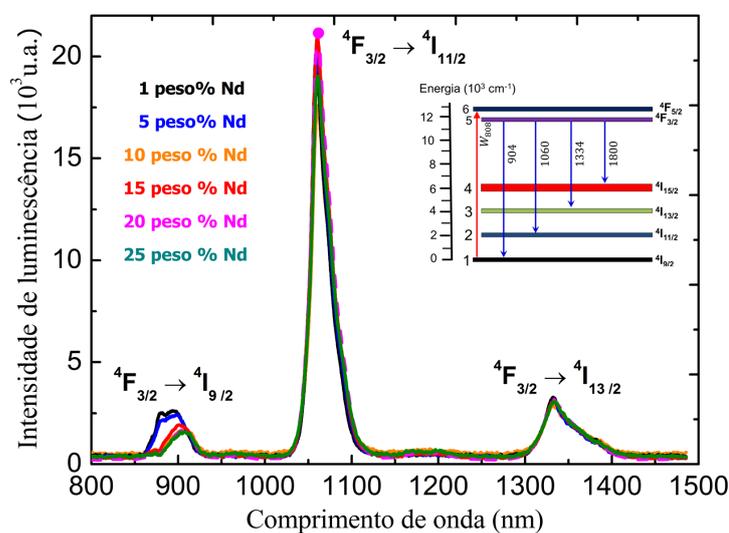
Figura 5.21 – Aparato experimental utilizado para as medidas de luminescência. Os sinais luminescentes foram obtidos em temperatura ambiente.



Fonte: Autora, 2015.

A figura 5.22 mostra o espectro de emissão da amostra $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x=25$ peso% no intervalo de 800 a 1500 nm com os níveis de energia correspondentes ao diagrama de energia do Nd^{3+} que podem ser vistos na figura inserida. Foram detectadas três bandas de luminescência correspondentes aos espectros característicos dos íons de Nd^{3+} em materiais vítreos nas seguintes regiões: ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (904 nm), ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1060 nm), ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (1334 nm). A figura 5.22 foi normalizada pela área total do espectro. A normalização possibilita a observação de possíveis modificações espectroscópicas.

Figura 5.22 – Observa-se o espectro de emissão da amostra $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 25$ peso% da região espectral de 800 a 1500 nm. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda=808$ nm. A figura inserida mostra o diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} , indicando as transições à partir do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$.



Fonte: Autora, 2015.

A tabela 5.7 mostra os resultados obtidos pela teoria de Judd-Ofelt para a probabilidade de transição radiativa A , a probabilidade transição radiativa total A_T , o tempo de vida radiativo τ_R e a razão de ramificação β_R , ou seja, a relação de intensidades das transições eletrônicas que ocorrem a partir do mesmo nível emissor dos vidros $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.

A figura 5.23 mostra as razões de ramificação obtidas experimentalmente (β_{exp}) e razões de ramificação obtidas pelos cálculos de Judd-Ofelt (β_{JO}) para as transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ das amostras.

A seguir será discutido os resultados referentes ao tempo de vida e eficiência quântica de luminescência.

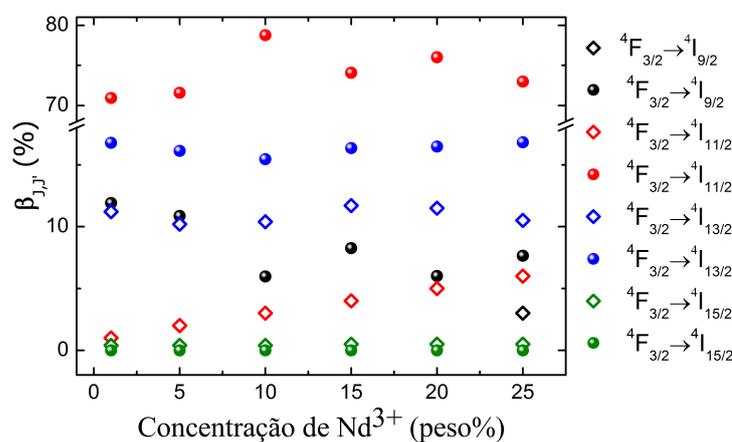
Tabela 5.7 – Probabilidade de transição radiativa, $A(s^{-1})$, probabilidade de transição radiativa total, $A_T(s^{-1})$, tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e a razão de ramificação β_{rad} do estado excitado ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} nas matrizes vítreas.

Transição de ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	1Nd ₂ O ₃		5Nd ₂ O ₃		10Nd ₂ O ₃	
	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$
${}^4I_{15/2}$	59,30	0,4	61,08	0,4	61,76	0,4
${}^4I_{13/2}$	~ 0	11,2	~ 0	10,2	~ 0	10,4
${}^4I_{11/2}$	~ 0	44,7	~ 0	43,1	~ 0	43,4
${}^4I_{9/2}$	~ 0	43,6	~ 0	46,3	~ 0	45,4
$A_T(s^{-1})$	328 μs		344 μs		382 μs	
$\tau(\mu\text{s})$	335 μs		351 μs		391 μs	

Transição de ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	15Nd ₂ O ₃		20Nd ₂ O ₃		25Nd ₂ O ₃	
	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$
${}^4I_{15/2}$	60,30	0,5	61,62	0,5	61,93	0,4
${}^4I_{13/2}$	~ 0	11,7	~ 0	11,5	~ 0	10,5
${}^4I_{11/2}$	~ 0	45,7	~ 0	45,3	~ 0	43,6
${}^4I_{9/2}$	~ 0	42,1	~ 0	42,7	~ 0	45,4
$A_T(s^{-1})$	773 μs		733 μs		787 μs	
$\tau(\mu\text{s})$	810 μs		767 μs		827 μs	

Fonte: Autora, 2015.

Figura 5.23 – Razões de ramificação obtidas experimentalmente (β_{exp}) representadas pelos círculos fechados e as razões de ramificação obtidas pelos cálculos de Judd-Ofelt (β_{JO}) representadas pelos losangos vazados para as amostras vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.



Fonte: Autora, 2015.

5.2.7 Tempo de vida e eficiência quântica de luminescência

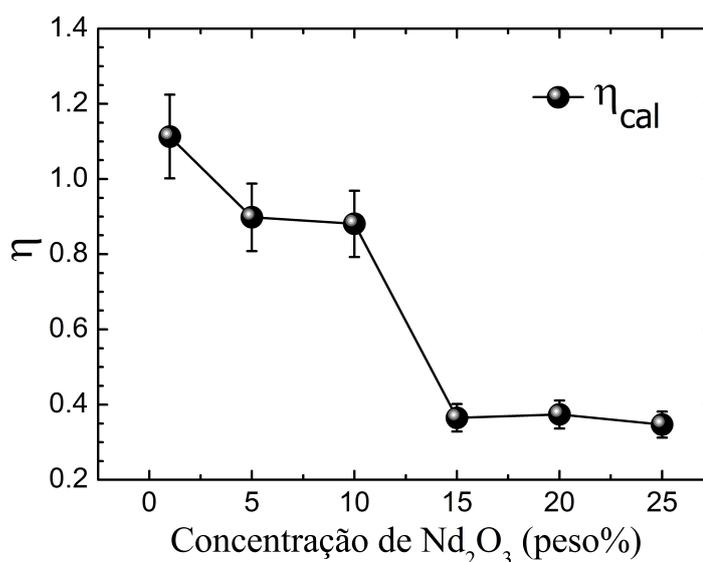
Os valores de τ_{rad} foram obtidos pelos cálculos de Judd-Ofelt. A equação utilizada

para obter a eficiência quântica de luminescência é a seguinte:

$$\eta_{\text{cal}} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (5.13)$$

A figura 5.24 mostra que à medida que aumenta a concentração de neodímio, a eficiência quântica η decresce ou seja, para baixas concentrações o valor de η se aproxima da unidade. Normalmente, espera-se que a eficiência quântica seja favorecida ao aumentar a concentração de íons em um meio hospedeiro, pelo fato de aumentar a concentração do agente absorvedor/emissor provocando, desta forma, uma forte emissão na transição radiativa. A ocorrência das transições não radiativas que são atribuídas às interações entre íons muito próximos, ocorre a inibição das transições radiativas.

Figura 5.24 – Valores das eficiências quântica de luminescência calculadas, η_{cal} , a partir da relação entre os tempos de vida experimentais, τ_{exp} e radiativos, τ_{rad} obtidos através dos cálculos de Judd-Ofelt para a amostra vítrea $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso%.



Fonte: Autora, 2015.

Para a determinação da eficiência quântica de luminescência calculada η_{cal} foi utilizado os valores do tempo de vida experimental τ_{exp} e do tempo de vida radiativo, τ_{rad} , mostrados na tabela 5.8 para as diferentes concentrações de Nd^{3+} imersos na matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Os valores da eficiência quântica de luminescência $\eta=1,1$ e $1,2$, relativos a matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ mostrados na tabela 5.4 podem ser explicados por uma possível imprecisão da medida.

Pode-se mostrar o tempo de vida experimental, τ_{exp} , sem tratamento térmico e com tratamento térmico e o tempo de vida radiativo, τ_{rad} , do estado ${}^4F_{3/2}$ além das respectivas concentrações de Nd_2O_3 . A tabela 5.8 mostra que os valores de τ_{rad} do nível ${}^4F_{3/2}$, sofrem

variações em função da concentração de Nd^{3+} . Esses erros são relativamente pequenos, em torno de 10%. Portanto, as amostras com as concentrações de 1, 5 e 10 peso % de Nd^{3+} possuem um tempo de vida radiativo médio de 359 μs . Já o tempo de vida radiativo médio das amostras com concentrações 15, 20 e 25 peso % de Nd^{3+} é 802 μs .

Tabela 5.8 – Concentrações de Nd_2O_3 , tempo de vida experimental τ_{exp} (com e sem tratamento térmico), tempo de vida radiativo τ_{rad} do estado $^4\text{F}_{3/2}$. Além das respectivas eficiências quântica.

Concentração (peso%)	Sem tratamento τ_{exp} (μs)	Com tratamento τ_{exp} (μs)	Radiativo τ_{rad} (μs)	Eficiência quântica η_{cal} (%)
1	381	455	335	114
5	277	392	351	79
1	219	306	391	56
15	257	326	810	32
20	208	281	767	28
25	200	296	827	24

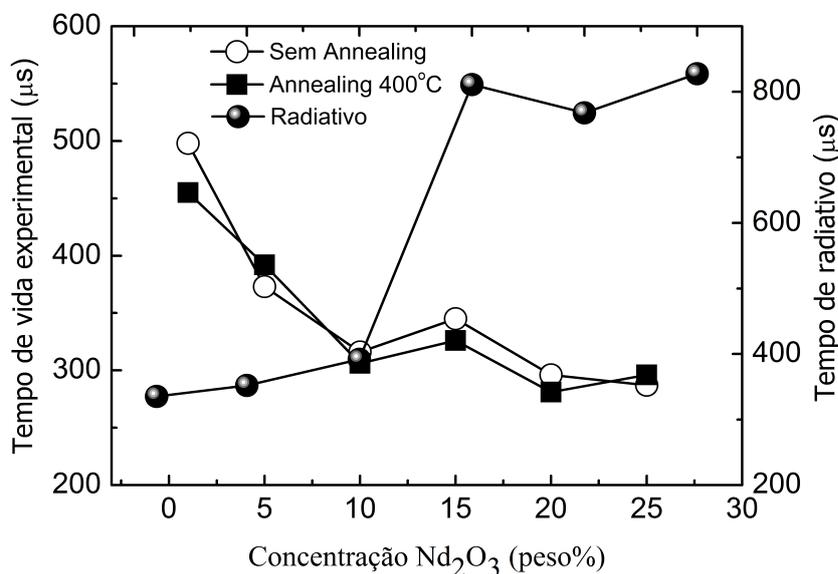
Fonte: Autora, 2015.

A medidas de tempo de vida para as matrizes vítreas foram realizadas utilizando um laser de Ti: Safira (CW) com feixe modulado em aproximadamente 600 Hz com um chopper localizado no foco de uma lente telescópio de 10 cm de distância focal, possibilitando uma cintura de feixe em aproximadamente 20 μm e garantindo um corte na excitação de aproximadamente 50 ns. A frequência do chopper foi escolhida para fornecer o decaimento total dos íons de neodímio do estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$. Os sinais de fluorescência foram coletados perpendicularmente a posição de bombeio de excitação. O sinal foi adquirido por um detector InGaAs-PDA10CF-CE de ganho fixo com sensibilidade na faixa de 700-1800 nm e largura de banda de 150 MHz. Em seguida, os dados do sinal do tempo de vida eram gravados e armazenados em um osciloscópio, antes de serem analisados. Os erros relativos nestas medidas são estimados em $\pm 10\%$.

As medidas de tempo de vida das amostras vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20$ e 25 peso% foram realizadas com matrizes vítreas que não passaram por tratamento térmico e também com matrizes vítreas que passaram por tratamento térmico em 400°C chamado de *annealing*. Esse tratamento pode alterar as propriedades físicas e químicas do material, como por exemplo, aumento ductilidade, alívio das tensões internas, tornando a estrutura mais homogênea.

A figura 5.25 mostra o tempo de vida experimental e radiativo em função da concentração de neodímio e as curvas com tratamento térmico chamado de *annealing* (quadrados fechados) a 400°C, sem *annealing* (círculo aberto) e o tempo de vida radiativo (círculo fechado). A figura 5.25 mostra ainda que, o tempo de vida de fluorescência (sem tratamento térmico) é reduzindo em $\approx 47\%$ nas concentrações de 1 a 10 peso%. Esta observação pode

Figura 5.25 – Tempo de vida experimental e tempo de vida radiativo do estado ${}^4F_{3/2}$ dos íons de Nd_{3+} obtidos utilizando-se a teoria de Judd-Ofelt em função da concentração crescente de Nd_2O_3 . Curva com tratamento térmico chamado de *annealing* (quadrados fechados) a 400°C . Curva sem *annealing* (círculo aberto). Curva com tempo de vida radiativo (círculo fechado).



Fonte: Autora, 2015.

ser explicada a partir da ocorrência de possíveis mudanças estruturais. Esta suposição é apoiada pela mudança brusca observada no tempo de vida radiativo determinado pelos cálculos de Judd-Ofelt e representado na figura 5.25 pelos círculos fechados. Observa-se que os tempos de vida radiativos e luminescentes (sem tratamento térmico) estão em boa concordância ao considerarmos as pequenas dopagens de íons terras raras.

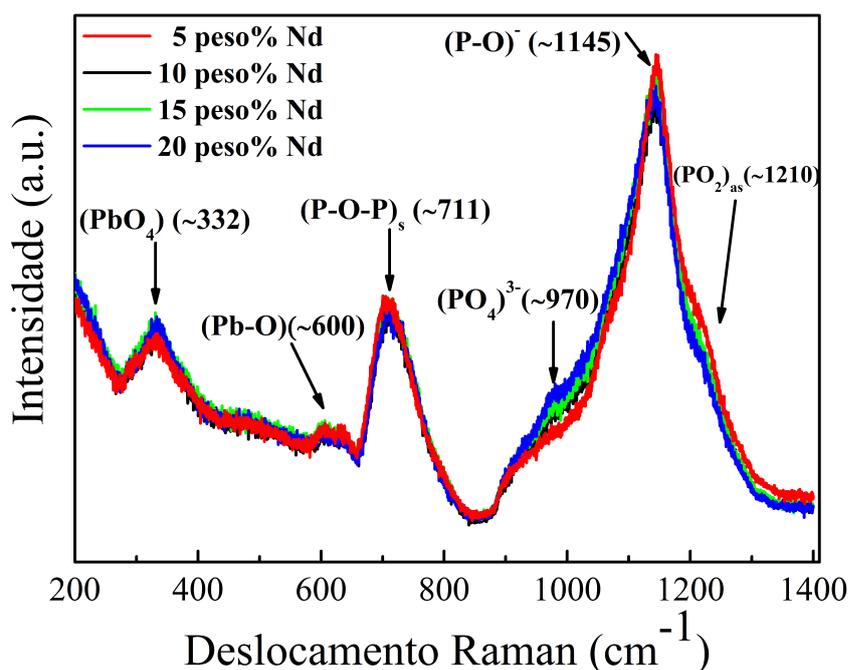
5.3 Resultados da caracterização vibracional

5.3.1 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20$ peso% foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Ceará usando um Micro-Raman LabRam da Jobin-Yvon Horiba. A matriz em estudo pode ser identificada como uma estrutura vítrea. Pois, os espectros obtidos com a espectroscopia Raman revelaram bandas largas em virtude da distribuição de distâncias e ângulos de ligações característicos dos materiais amorfos. Este resultado está de bom acordo com os resultados obtidos com a técnica de difração de raios X. A figura 5.26 mostra o espectro Raman dos vidros $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20$ peso% obtidos a temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos em uma escala de frequência de

200 a 1400 cm^{-1} . Todas as amostras apresentam comportamento típico de vidros a base de $\text{Pb}(\text{PO}_4)$. Nestes espectros foram observadas seis bandas centradas aproximadamente em 332, 600, 711, 70, 1145, 1210 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais da matriz em estudo.

Figura 5.26 – Representação do espectro Raman das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20$ peso%. O espectro típico Raman foi registrado considerando a região de frequência entre 200 a 1400 cm^{-1} . Foram observados a presença de seis grupos funcionais da família do fósforo e do chumbo.



Fonte: Autora, 2015.

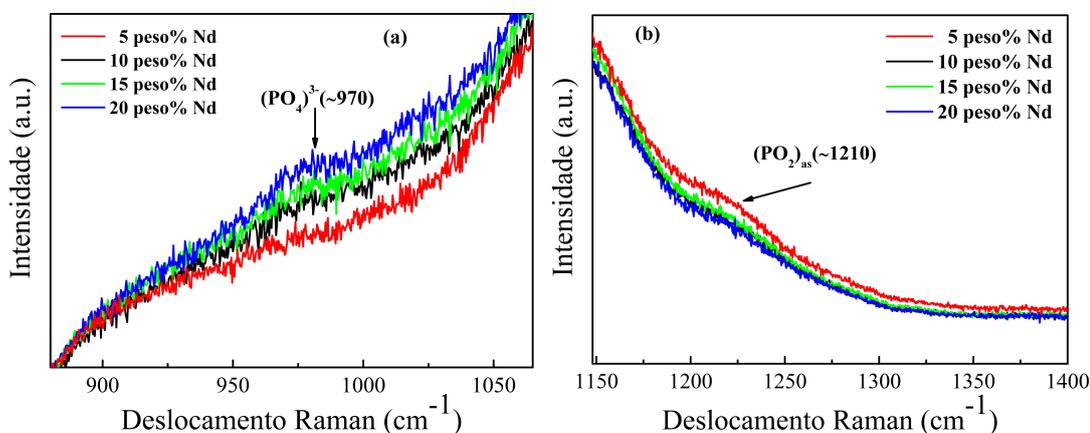
Para melhor compreensão dos espectros utilizada a terminologia Q^i de unidades de tetraedros de fosfatos, onde i representa o número de oxigênios pontes por tetraedros PO_4 . Segue uma breve discussão das vibrações fundamentais. As bandas entre 1000 e 1400 cm^{-1} devem-se aos modos de estiramento simétricos e assimétricos de ligações terminais P, enquanto as bandas entre 620 e 820 cm^{-1} devem-se aos modos de estiramento simétricos e assimétricos de ligações de oxigênios terminais.

Os espectros Raman da matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20$ peso% apresentaram bandas vibracionais características das unidades estruturais do fosfato (PO_4). As bandas foram identificadas de acordo com a literatura, como mostra a tabela 5.9. Algumas as bandas aumentaram a intensidade com o aumento da concentração de Nd^{3+} . As principais mudanças ocorreram naquelas identificadas como sendo devido a vibrações de grupos fosfatos do tipo Q^0 e Q^2 . O aumento de suas intensidades reflete o aumento no número de grupos Q^2 na rede.

As características das bandas identificadas no espectro Raman da matriz vítrea $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20$ peso% são: presença das cadeias lineares de (PbO_4) caracterizando as pirâmides tetragonais em aproximadamente, 332 cm^{-1} ; ligação simples (Pb-O) que representa o modo de curvatura de poliedros de fosfato está presente em aproximadamente, 600 cm^{-1} ; presença dos modos de estiramento simétrico dos grupos $(\text{P-O-P})_s$ das unidades Q^2 em aproximadamente, 711 cm^{-1} ; modos de estiramento $(\text{PO}_4)^{3-}$ das unidades Q^0 em aproximadamente, 970 cm^{-1} , estiramento dos grupos $(\text{P-O})^-$ das unidades Q^1 em aproximadamente, 1145 cm^{-1} e por fim a presença do grupo $(\text{PO}_2)_{as}$ dos modos de estiramento assimétrico das unidades Q^2 em aproximadamente, 1210 cm^{-1} .

As figuras 5.27 (a) e (b) mostram um corte do espectro Raman em duas regiões de frequências distintas 900 a 1100 cm^{-1} e em 1150 a 1400 cm^{-1} as quais apresentaram deslocamentos no espectro. A partir das regiões do espectro Raman entre 900 a 1100 cm^{-1} e 1150 a 1400 cm^{-1} das amostras vítreas $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2x\text{Nd}_2\text{O}_3$ mostradas nos gráficos (a) e (b) da figura 5.27 é possível observar mudanças nos espectros, mostrando que possivelmente a alta dopagem dos íons de Nd^{3+} provocou alterações na estrutura local dos vidros.

Figura 5.27 – Representação do espectro Raman das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20$ peso%. As regiões de frequências de vibrações de 900 a 1100 cm^{-1} e de 1150 a 1400 cm^{-1} mostram deslocamentos no espectro.



Fonte: Autora, 2015.

A tabela 5.9 mostra as regiões de frequências de vibrações Raman que frequentemente são observadas nos sistemas vítreos fosfato, suas atribuições e suas respectivas referências. A presente tabela foi utilizada como guia para a identificação dos grupos funcionais presentes na matriz vítrea em estudo.

Wojciech e colaboradores [153] mostram um espectro Raman para o vidro de fosfato de chumbo, detectado na região de frequência entre 800 a 1400 cm^{-1} . O espectro continha banda não resolvida com dois ombros. A banda com dois máximos a cerca de

Tabela 5.9 – Características Raman frequentemente observadas nos sistemas vítreos de fosfato e suas atribuições.

Frequência em cm^{-1}	Atribuições Raman e referências relevantes
~1280-1380	(P=O) modo de estiramento, unidades Q^3 [145, 146]
~1210-1260	$(\text{PO}_2)_{as}$ modo de estiramento, unidades Q^2 [10, 146, 147]
~1150-1210	$(\text{PO}_2)_s$ modo de estiramento, unidades Q^2 [10, 147]
~1140	$(\text{P-O})^-$ estiramento, grupos terminais Q^1 [10, 146, 147]
~1020-1040	$(\text{PO}_3)_{as}$ unidades de Q^1 , indicação de $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ [10, 30]
~950-970	$(\text{PO}_4)^{3-}$ modo de estiramento, unidades Q^0 [10, 30, 147]
~790	$(\text{P-O-P})_s$ cadeias de fosfato muito curtas [10, 148]
~680-710	$(\text{P-O-P})_s$ modo de estiramento, unidades Q^2 [10, 149]
~400-600	(Pb-O) modo de curvatura de poliedros de fosfato [10]
~250-400 (336)	(PbO_4) pirâmide tetragonal [150, 151]
~110	(Pb-O) ligação iônica [151, 152]

Fonte: Schwarz, 2004.

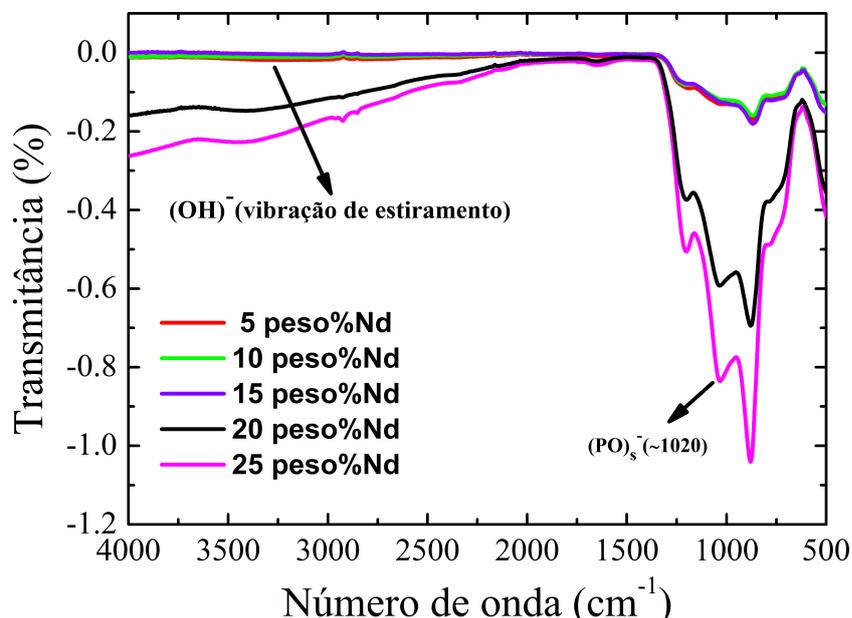
1050 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico da vibração difosfatos nas unidades Q^1 . Dois ombros próximos 900 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento simétrico do grupo PO_4 nas unidades Q^0 e vibração assimétrica de alongamento do grupo PO_2 nas unidades Q^2 , respectivamente. No entanto, a informação mais importante é que a banda mais intensa com frequência em cerca de 1120 cm^{-1} é a que está relacionada com energia fônon do vidro de fosfato de chumbo. A energia fônon é ligeiramente reduzida, quando o PbO é substituído pelos componentes PbF_2 em um vidro de fosfato de chumbo [66]. A seção seguinte será dedicada as discussões dos resultados obtidos com a espectroscopia no infravermelho.

5.3.2 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20$ peso% foram obtidos no Instituto de Física da Universidade Federal do Ceará utilizando um espectrômetro FTIR Bruker VERTEX 70 de resolução de 4 cm^{-1} , através da técnica de pastilhas de KBr, o sinal foi adquirido usando um detector DLaTGS DigiTect com um pré-amplificador integrado. O espectro típico FTIR foi registrado considerando a região de frequência entre 500 a 4000 cm^{-1} , como mostra a figura 5.28 que descreve os modos de vibração no infravermelho através da transmitância em função do número de onda.

A figura 5.28 mostra a presença de OH^- na estrutura vítrea. Este resultado foi atribuído ao aumento do caráter higroscópico da amostra, este resultado corrobora com os resultados obtidos com as medidas de espectroscopia que mostrou a presença do grupo

Figura 5.28 – Representação dos modos de vibração no infravermelho das matrizes vítreas $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. O espectro típico de FTIR foi registrado considerando a região de frequência entre 500 a 4000 cm^{-1}



Fonte: Autora, 2015.

OH⁻ em torno da região espectral de 2700-3300 nm.

A formação de hidróxido de chumbo também foi confirmada através da utilização da técnica de espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR). Foram observadas quatro bandas, mas só foi possível identificar a banda em aproximadamente 990-1020 cm^{-1} correspondente a vibração simétrica de estiramento do PO⁻ em unidades Q¹ segundo os valores da tabela 5.10.

A tabela 5.10 mostra as atribuições das regiões das bandas no infravermelho que estão relacionadas com os modos de estiramento das ligações PO dependem fortemente da proporção relativa de PbO e das componentes de P₂O₅. Essa dependência com a proporção relativa a PbO e as componentes de P₂O₅ também foram observadas nos vidros PbO-B₂O₃ contendo diferentes unidades estruturais de fosfatos.

Segundo Wojciech et.al [153] ao caracterizar um vidro fosfato de chumbo PbOP₂O₅ por meio da técnica espectroscópica FTIR foi registrado um típico espectro na região de frequência 400-1600 cm^{-1} . A banda, na região da frequência de 400-600 cm^{-1} , corresponde ao PbO estiramento de vibrações das unidades estruturais PbO₄ ao longo dos modos de deformação PO do vidro. As bandas correspondentes aos modos de estiramento vibracional de tetraedros de fosfato estão localizadas na região de frequência 700-1250 cm^{-1} .

Tabela 5.10 – Atribuições das bandas no infravermelho para vidro fosfato de chumbo.

Frequência em cm^{-1}	Atribuições das bandas no infravermelho
400-600	Vibração de estiramento Pb-O das unidades estruturais PbO_4
720	Estiramento simétrico dos grupos P-O-P
910	Vibração assimétrica de estiramento da ligação P-O-P
990-1020	Vibração simétrica de estiramento do PO^- em unidades Q^1
1090-1120	Vibração assimétrica de estiramento do PO^- em unidades Q^2
1250	Vibração assimétrica de estiramento do PO.

Fonte: Schwarz, 2004.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram utilizadas diferentes técnicas, como por exemplo, difração de raios X, espectroscopia Raman, para investigar das propriedades espectroscópicas da matriz vítrea fosfato de chumbo com crescentes concentrações de neodímio $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. As análises dos dados experimentais e os cálculos teóricos foram realizados com o objetivo de estudar as propriedades estruturais e ópticas desses materiais luminescentes.

Neste contexto, foram realizadas medidas de difração de raios X que revelaram a característica amorfa da estrutura para concentrações de 0Nd até 25Nd em peso%, isto é, ausência completa de picos de cristalização. Confirmando assim, que a fase vítrea da estrutura $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com concentrações crescentes de Nd^{3+} foi mantida.

A alta concentração de Nd^{3+} na matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ não alterou o índice de refração linear indicando assim que não houve mudanças na sua estrutura. Isto pode ter ocorrido por que o líquido utilizado para aderir a amostra na superfície do prisma (monobromonaphthalene) possui $n_D=1,63$. Mas, o valor médio do índice de refração encontrado nesta tese que foi de $n=1,65$ está de bom acordo com resultados encontrados na literatura.

Dos resultados obtidos com os espectros de absorção óptica foi possível concluir que o Nd^{3+} incorporou-se de forma homogênea na matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ uma vez que as transições eletrônicas características desse íon foram observadas. Também, foi observado nas medidas de absorção a presença da hidroxila OH^- o que justifica a caráter higroscópico da matriz.

Os valores dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ obtidos a partir dos espectros de absorção evidenciaram pouca alteração na estrutura cristalina da rede vítrea. O valor de Ω_2 foi o mais sensível à estrutura e composição do vidro em estudo. Pois, o valor médio de Ω_2 encontrado foi igual a $1,3 \times 10^{-20}$ o que é considerado desprezível quando

comparado aos encontrados na literatura. Pode-se concluir que mais centrossimétrico é o sítio onde o Nd^{3+} está localizado e mais iônica são suas ligações químicas com outros ligantes.

Os resultados obtidos com os espectros de luminescência para diferentes concentrações de Nd^{3+} não revelaram evidências de efeito de conversão ascendente de energia. No entanto, observou-se o efeito de reabsorção na banda de 890 nm, atribuída a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

Os valores obtidos através das medidas de tempo de vida experimental das matrizes $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com e sem tratamento térmico foram próximos, indicando que não houve alteração na estrutura. Mas, ao comparar as medidas relativas entre o tempo de vida experimental (sem ou com tratamento térmico) com o tempo de vida radiativo (obtidos através da teoria de Judd-Ofelt) foi encontrado um aumento de três vezes do tempo de vida radiativo calculado, causando uma brusca variação entre esses dois parâmetros o que indica uma possível alteração na estrutura da matriz. Este fato pode ser justificado com alteração na matriz vítrea.

Os resultados obtidos com a espectroscopia Raman mostrou deslocamentos espectral nas regiões entre $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ e $1150 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ sugerindo alterações nas ligações da rede fosfato $(\text{PO}_4)_3$ e $(\text{PO}_2)_{as}$, respectivamente.

Apoiado por diferentes técnicas espectroscópicas como: espectroscopia óptica de absorção através do estudo do tempo de vida radiativo e FTIR, foi observado que a matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ sofreu uma possível alteração em sua composição devido a alta dopagem de Nd^{3+} , resultando em quantidades substanciais de compostos fosfato de neodímio- NdO_4P e hidróxido de chumbo- $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

O vidro fosfato chumbo $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ apresentou uma boa solubilidade de íons terras raras observada com a alta dopagem de Nd^{3+} . Portanto, a escolha do íon terra rara como dopante depende das características requeridas para cada aplicação. Alguns parâmetros espectroscópicos dos íons de Nd^{3+} na matriz $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ foram comparados com os de outras matrizes fosfato. Concluindo assim, que há um bom acordo entre os resultados encontrados na literatura e os obtidos neste trabalho.

Os resultados obtidos com o estudo da matriz vítrea fosfato de chumbo dopada com neodímio $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso% indicaram que essa matriz é uma opção interessante para ser utilizada como dispositivo óptico. Além disso, o estudo da composição vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ apresentada neste trabalho servirá como um guia para trabalhos futuros utilizando essa matriz com diferentes íons terras raras. Desta maneira, as perspectivas de futuros trabalhos que podem ser realizados baseados nesta tese são:

Aperfeiçoar a composição e o processo experimental de síntese dos vidros fosfatos de

chumbo $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ para obter matrizes vítreas com melhor qualidade óptica. Determinar a estabilidade térmica das amostras preparadas frente à cristalização.

Confeccionar matriz vítrea $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com altas dopagens de íon de Er^{3+} , Pr^{3+} , Y^{3+} entre outros íons terras raras para a realização de medidas e análise das suas propriedades ópticas e assim direcionar para a utilização em áreas ligadas a tecnologia, a medicina a indústria, entre outras.

Realizar medidas experimentais de cavidade laser nos vidros $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ dopados com Nd^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} , afim de verificar o potencial de emissão laser destes materiais.

Adicionar óxidos de metais nas matrizes vítreas $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ tais como, Al_2O_3 e Bi_2O_3 com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica, a resistência mecânica e a durabilidade química dos vidros fosfato de chumbo $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ além de aumentar as taxas de transição radiativa dos íons terras raras.

Investigar a influência da incorporação de metais de transição e metais pesados, formadores de rede, na estrutura do vidro fosfato de chumbo $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com altas dopagens de íons terras raras. Desta forma, deve-se determinar se os óxidos incorporados agem como modificadores de rede ou intermediários.

Referências Bibliográficas

- [1] Weissenburger, S. Roth, G. Vitrification of high-level liquid waste: glass chemistry, process chemistry and process technology. *Nucl. Eng. Des*, 202:197–207, 2000. 1
- [2] Piscela, P. et. al. . Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. *Waste Manage*, 21:1–9, 2001.
- [3] Cheng, T. W. et. al. Production of glassceramic from incinerator fly ash. *Ceram. Int.*, 28:779–783, 2002. 1
- [4] Messias, D. N. et al. Thermal and optical properties of Yb³⁺- and Nd³⁺- doped phosphate glasses determined by thermal lens technique. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 43(9):751–757, September 2007. 1
- [5] Batalioto, F. *Caracterização espectroscópica de vidros fluoroindogalatos dopados com Nd³⁺ e com Nd³⁺ e Yb³⁺*. Dissertação de mestrado, Instituto de Física - USP, São Carlos, 2000. 1
- [6] Miazato, K. et al. Upconversion mechanisms in Tm³⁺ doped lead fluoroindogallate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273(1-3):246 – 251, 2000. 1
- [7] Manzani, D. *Vidros Óxidos Contendo Átomos Pesados para Aplicações em Óptica não linear e Fotônica na Região do Infravermelho*. Doutorado em química, Universidade Estadual Paulista de Araraquara, Abril 2011. 3, 45, 50
- [8] Tammann, G. Der glaszustand, leopold voss verl. 1933. 3
- [9] Standards definition of terms relating to glass and glass products. *ASTM committee C14*, 1955. 3
- [10] T. S. Chin H. S. Liu, P. Y. Shih. Phosphorus and its compounds. 4, 20, 117
- [11] C. A. Angell J. Wong. Glass structure by spectroscopy. 4
- [12] Zarzycki, J. *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge solid state science series. Cambridge University, Cambridge, 1991. 4, 6, 10, 12
- [13] Nascimento, M. L. F. *Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Silico-Sulfatos de Íons Alcalinos*. Mestrado em física, universidade de São Paulo - Instituto de Física. 6
- [14] Goldschmidt, V.; Norsk, M.; Akriffer, M. *Vindenskaps Akad I. Math-Naturwiss*, 8(7), 1969. 6

- [15] Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841–3851, 1932. 7
- [16] Mehrer, H. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, 2007. 7
- [17] Ibach, H.; Lüth, H. *Solid-State Physics: an introduction to theory and experiment*. Springer-Verlag, Berlin, 1991. 8
- [18] Akerman, M. *Natureza, estrutura e propriedades do vidro*. Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Saint-Gobain - Vidros Brasil, Novembro 2000. 9
- [19] Zanotto, E. D. *Notas de aula da disciplina Estado Vítreo*. Universidade Federal de São Carlos, PPG-CEM, DEMA, São Carlos, 1983. 9
- [20] Pasqua, N. H. *Sobre o Fenômeno da Nucleação*. Dissertação de mestrado, Instituto de Física - USP, 2003. 10
- [21] Shelby, J. E. *Introduction to Glass Science and Technology*. RSC advancing the chemical sciences. Royal Society of Chemistry, 2005. 10, 93
- [22] Fokin, V. M. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 352(26-27):2681–2714, 2006. 11, 14
- [23] Campos, A. L. *Cinética de Cristalização de Mulita pelo Método de Avrami, utilizando nucleação controlada*. Mestrado em física e química dos materiais aeroespaciais, Engenharia Aeronáutica e Mecânica - ITA, São José dos Campos, Março 2002. 12
- [24] Varshneya, A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, New York, 1994. 12
- [25] Strnad, Z. *Glass-ceramic materials: liquid phase separation, nucleation, and crystallization in glasses*. Glass science and technology. Elsevier, Czechoslovakia, 1986. 14
- [26] Guimarães, L. M.; Zanotto, E. D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli (sebacato de decametileno). *Química Nova*, 26(2):202–207, 2003. 14
- [27] Turnbull, D. *Solid State Physics*, volume 3. Academic Press, New York, second edition, 1956. 15
- [28] Stewart, D. E. *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*. American Ceramic Society, New York, 1971. 16
- [29] Rawson, H. *Inorganic Glass-Forming Systems*. Academic Press. 16, 17
- [30] Brow, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263-264(0):1–28, 2000. 17, 18, 117
- [31] Sene, F. *Síntese e caracterização de vidros niobofosfatos de bário e potássio para aplicação como matriz hospedeira de íons terras raras*. Doutorado em materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares - USP, 2002. 17

- [32] Vlack, L. H. V. *Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais*. Elsevier Acadêmico, Rio de Janeiro, RJ, 1984. 17, 43
- [33] Knowles, J. C. Phosphate based glasses for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 13:2395–2401, 2003. 18
- [34] T.M. Alam Brow, R.K., C.A. Click,. Modifier coordination and phosphate glass networks. 18
- [35] Hoppe, U.et. al. Structure of zinc phosphate glasses probed by neutron and x-ray diffraction of high resolving power and by reverse. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2005. 18
- [36] Hoppe, U. A structural model for phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195:10, 1996. 19
- [37] Van Wazer, J. R. *Phosphorus and its Compounds*. Interscience Publishers, New York, 1958. 19
- [38] Sales, B. C.; Boatner, L. A. Phosphorus and its compounds. *Materials Letters*, 2, 1984. 20
- [39] J. Lousteau et al. Photonic glasses for ir and mid-ir spectral range. *International Conference on Space Optics, Ajaccio (France), October 9th-12th.*, 2012. 20
- [40] Ledemi, Y. *Verres et vitrocéramiques à base de chalco-halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible*. Doutorado em química, Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química, Universidade de Rennes, Rennes, 2008. 21
- [41] Dumbaugh, W. R. Heavy metal oxides glasses containing Bi_2O_3 . *Physics and Chemistry of Glasses*, 27(3):119–123, 1986. 21
- [42] Mohan, S. et al. Optical properties of alkali and alkaline-earth lead borate glasses doped with Nd^{3+} ions. *Glass Physics and Chemistry*, 34:265–273, 2008. 22
- [43] Balda, R. et al. Spectroscopy and concentration quenching of the infrared emissions in tm^{3+} -doped $\text{teo}_2\text{-tio}_2\text{-nb}_2\text{o}_5$ glass. *Optics Express*, 15(11):6750–6761, 2007. 22
- [44] Abdel-Baki, M.; Ei-Diasty, F. Optical properties of oxide glasses containing transition metals: Case of titanium- and chromium-containing glasses. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 10:217–229, 2006. 22
- [45] Wang, J. S. et al. 1.3 μm emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 178, 1994. Proceeding of the First {PAC} {RIM} Metting on Glass and Optical Materials. 23
- [46] Digonnet, M. J. F. *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded*. Optical Science and Engineering. Taylor & Francis, New York, 2001. 28, 66, 67
- [47] Yang, G. F. et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(1):41 – 48, 2008.

- [48] Xu, B. et al. Visible laser operation of Pr³⁺-doped fluoride crystals pumped by a 469 nm blue laser. *Optics Express*, 19(2):1191–1197, January 2011.
- [49] Serrano, D. et al. Ytterbium sensitization in KY₃F₁₀:Pr³⁺, Yb³⁺ for silicon solar cells efficiency enhancement. *Optical Materials*, 33(7):1028 – 1031, 2011. Rare earth doped materials for optical based technologies Symposium K of the 2010 {EMRS} Spring Meeting. 23
- [50] Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. Edgard Blucher, 1999. 23
- [51] Hasegawa, Y.; Wada, Y.; Yanagida, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide (iii) complexes and their photonic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 5(3), 2004. 24
- [52] Pecoraro, E. *Estudo espectroscópico de vidros à base de aluminato de cálcio dopados com N*. PhD thesis. 28
- [53] Powell, R. C. *Physics of Solid-State Laser Materials*. Springer-Verlag, New York, 1998. 28, 29, 33, 56, 67
- [54] Moncorgé, E. et al. Nd doped crystals for medical laser applications. *Optical Materials*, 08(1-2):109–119, 1997. Proceedings of the Third French-Israeli Workshop on Apatites and Laser. 28
- [55] Weber M. J. Glass for neodymium fusion lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42(1-3):189 – 196, 1980. 29, 56
- [56] Weber, M. J.; Boatner, L. A.; Sales, B. C. Optical properties of Nd³⁺ in lead phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 74(1):167 – 170, 1985. 29
- [57] Jagosich, F. H. *Estudos espectroscópicos para o desenvolvimento dos meios laser ativo de Ho³⁺ e Er³⁺ no YLF que operam na região de 3 microns*. Mestrado em física, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000. 30
- [58] Auzel, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical Reviews*, 104(1):139–174, 2004. PMID: 14719973. 30, 31
- [59] Monte, A. F. G. *Estudo dos Processos de Transporte em Semicondutores usando a Imagem da Microluminescência*. Doutorado em física, Instituto de Física - UnB, Brasília, 2000. 30
- [60] Yen, W. M. ; Selzer, P. M. High resolution laser spectroscopy of ions in crystals. In *Laser Spectroscopy of Solids*, volume 49 of *Topics in Applied Physics*, pages 141–188. Springer Berlin Heidelberg, 1986. 30, 31, 32
- [61] Auzel, F. Up-conversion and excited state absorption in laser crystals and glasses: Advantages and disadvantages. In Baldassare Di Bartolo, editor, *Nonlinear Spectroscopy of Solids*, volume 339 of *NATO ASI Series*, pages 531–553. Springer, 1994. 32
- [62] Förster, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 437(1-2):55–75, 1948. 33, 37

- [63] Dexter, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5):836–850, 1953. 33, 37
- [64] Alves, O. L.; Gimenez, I. F.; Mazali, I. O. Vidros. *Química nova na Escola - cadernos temáticos*, Edição especial(2):9–20, Fevereiro 2001. 34
- [65] Svelto, O. *Principles of Lasers*. Springer, New York, 5 th edition, 2010. 34
- [66] Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company, California, 2 nd edition, 2011. 35
- [67] Di Bartolo, B. *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, volume 114. Plenum Press, New York, 1984. 36
- [68] Jörgensen, C. K.; Judd, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*, 8(3):281–290, 1964. 37, 62
- [69] Caird, J. A.; Ramponi, A. J.; Staver, P. R. Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses. *Journal of the Optical Society of America B*, 8(7):1391–1403, July 1991. 37
- [70] Payne, S. A. et al. The mechanism of Tm to Ho energy transfer in LiYF₄. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4:8525, 1992. 37
- [71] Kushida, T. Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. I. Transition probability calculation. *Journal of the Physical Society of Japan*, 34(5):1318–1326, 1973. 37
- [72] Dexter, D. L.; Shumam, J.H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. *The Journal of Chemical Physics*, 22(6):1063–1070, 1954. 37, 39, 40
- [73] Pátek, K. *Glass lasers*. Iliffe Books, Cleveland, first edition, 1970. 38, 89
- [74] Kao, K. C. In *Dielectric Phenomena in Solids*. Academic Press, San Diego, 2004. 41, 47
- [75] Roberto, A. M. . A descoberta dos raios-X: O primeiro comunicado de röntgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 20(4):373, Dezembro 1998. 43
- [76] Bleicher, L.; Sasaki, J. M. Introdução à difração de raios-X em cristais. *Universidade Federal do Ceará*, Setembro 2000. 43, 44
- [77] Costa Junior, P. R. C. *Caracterização de propriedades de vidros polarizados do sistema P₂O₅ – B₂O₃ – CaO – TiO₂*. Mestrado em ciência dos materiais, Departamento de Física e Química - UNESP, Ilha Solteira, Fevereiro 2009. 47
- [78] Yamane, M.; Asahara, Y. *Glasses for Photonics*. Cambridge University, Cambridge, second edition, 2004. 48
- [79] Erskine, S. R.; Foley, C.M.; Bobbitt, D. R. Single-laser, single-beam pump/probe thermal lens spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 41(7):1189 – 1193, September 1987. 50
- [80] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. Wiley, Berkeley, 3 edition, 1998. 51

- [81] Bausá, L. E.; Jaque, D. Solé, J. G. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Wiley, 2005. 52, 70, 96
- [82] Payne, S. A. et al. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} . *Journal Quantum Electronics*, 28, 1992. 53
- [83] McCumber, D. E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Phys. Rev.*, 136:A954–A957, November 1964. 53, 68, 71
- [84] Furthner, J.; Penzkofer, A. Emission spectra and cross-section spectra of neodymium laser glasses. *Optical and Quantum Electronics*, 24(5):591–601, 1992. 53
- [85] Fowler, W. B.; Dexter, D. L. Relation between absorption and emission probabilities in luminescent centers in ionic solids. *Physical Review*, 128:2154–2165, December 1962. 53, 71
- [86] Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 127:750–761, Aug 1962. 53
- [87] Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, 37(3):511–520, 1962. 53
- [88] Dantas, N. O. et al. High quantum efficiency of Nd^{3+} ions in a phosphate glass system using the judd-ofelt theory. *Brazilian Journal of Physics*, 43(4):230–238, 2013. 53, 54, 55
- [89] Walsh, B. M. Judd-ofelt, principles and practices. In *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, pages 403–433. Springer, 2006. 56, 70, 71
- [90] Reisfeld, R.; Eckestein, Y. Intensities of electronic transitions and quantum efficiencies of the green luminescence of Er^{3+} in tellurite glasses. *Solid State Communications*, 13(7):741–744, 1973. 56, 91
- [91] Tanabe, S. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 259(1-3):1–9, 1999. 56
- [92] Davis, E. A.; Mott, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 22(179):0903–0922, 1970. 57, 58, 59, 103
- [93] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, Printed in the University States of America, eighth edition, 2005. 57, 58
- [94] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline systems IV. anderson localization in a disordered lattice. *Philosophical Magazine*, 22:7–29, 1970. 58, 59, 60
- [95] Beyer, W. and Stuke, J. Thermoelectric power of amorphous semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10(0):321 – 325, 1972. Amorphous and Liquid Semiconductors. 59
- [96] Stuke, J. Review of optical and electrical properties of amorphous semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 4(0):1 – 26, 1970. International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors. 59

- [97] Urbach, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, 92:1324–1324, Dec 1953. 61
- [98] Fox, M. *Optical Properties of Solids*. Oxford Press, 2010. 61
- [99] Jørgensen, C. H.; klixbull, R. *The Nephelauxetic Series*. Cyanamid European Research Institute, Cologny. 61
- [100] Dominiak-Dzik, G. et al. Spectral properties and dynamics of luminescent states of Pr^{3+} and Tm^{3+} in lead borate glasses modified by PbF_2 . *Journal of Luminescence*, 122-123(0):62–65, 2007. 62
- [101] Sinha, S. P. Spectroscopic investigations of some neodymium complexes. *Spectrochimica Acta*, 22(1):57 – 62, 1966. 63
- [102] Campbell, J. H.; Suratwala, T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263-264, 2000. 64, 66
- [103] H. d. Waal Y. Yan, A. J. Faber. Luminescence quenching by oh groups in highly Er-doped phosphate glasses, journal of non-crystalline solids. 65, 108
- [104] Y. Xu et al. Effect of copper impurity on the optical loss and Nd^{3+} nonradiative energy loss of Nd-doped phosphate laser glass. *Journal of Rare Earths*, 29(6):614 – 617, 2011.
- [105] Y. Xu et al. Effect of fe impurity on the optical loss of nd-doped phosphate laser glass. *Chinese Optics Letters*, 3(12), 2005.
- [106] Ehrmann, P. R.; Campbell, J. H. Nonradiative energy losses and radiation trapping in neodymium-doped phosphate laser glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 85, 2002. 65
- [107] Silva, C. J. *Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica*. Tese de doutorado, Instituto de Física - USP, São Carlos, 2006. 66
- [108] McCumber, D. E. Theory of phonon-terminated optical masers. *Physical Review*, 134:A299–A306, April 1964. 68
- [109] Miniscalco, W. J.; Quimby, R. S. General procedure for the analysis of Er^{3+} cross sections. *Optics Letters*, 16(4):258–260, Feb 1991. 68, 69, 70
- [110] Koechner, W. *Solid-State Laser Engineering*. Springer, New York, 2006. 68
- [111] Krupke, W. F. et al. Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet. *Journal Optical Society of American B*, 3(1):102–114, Jan 1986. 69
- [112] Kaminskii, A. A. *Laser crystals: their physics and properties*. Springer series in optical sciences. Springer, Berlin, 1990. 70, 71
- [113] Weber, M. J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate. *Physical Review B*, 8:54–64, July 1973. 70, 71

- [114] Dias, J. J. C. T. . *Espectroscopia Molecular: fundamentos, métodos e aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986. 72
- [115] Leite, C. F. *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*. Doutorado em física, Departamento de Física - UFMG, Belo Horizonte, 2005. 72, 79
- [116] Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. In Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W., editor, *Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)*. Academic Press, San Diego, second edition edition, 2003. 72
- [117] Freitas-Neto, E. S. *Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores e Semimagnéticos*. Tese de doutorado em física, Universidade Federal de Uberlândia - Instituto de Física, Uberlândia, Janeiro 2013. 74, 78
- [118] Loudon, R. The raman effect in crystals. *Advances in Physics*, 50(7):813–864, 2001. 75
- [119] Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6ª Edição. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2000. 81, 82
- [120] Tanaka, K. Glass transition of covalent glasses. *Solid State Commun.*, 54:867–869, 1985. 88
- [121] Kerner, R.; Micoulaut, M. A model of glass transition in binary and ternary glasses. *Journal of Molecular Liquids*, 71:175–186, 1997. 88
- [122] Koo, J.; Bae, B. S.; Na, H. K. Classification of simple oxides: A polarizability approach. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 212:173–179, 1997. 89
- [123] Magdas, D. A. et al. The structural dual role of Fe₂O₃ in some lead-phosphate glasses. *Vibrational Spectroscopy*, 48(2):251 – 254, 2008. A Collection of Papers Presented at the 4th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-4). 89
- [124] Mauro, J. *Glass Properties And Their Relationships To Network Forming And Modifying Agents*. Glass Laboratory, New York State College Of Ceramics - New York, 2000. 89
- [125] Kaur, K; Singh, K. J.; Anand, V. Correlation of gamma ray shielding and structural properties of PbO-BaO-P₂O₅ glass system. *Nuclear Engineering and Design*, 285:31–38, 2015. 90
- [126] Dimitrov, V.; Komatsu, T. Classification of simple oxides: A polarizability approach. *Journal of Solid State Chemistry*, 163(1):100 – 112, 2002. 90, 95
- [127] Hager, I. Z.; El-Mallawany, R.; Bulou, A. Luminescence spectra and optical properties of TeO₂ – WO₃ – Li₂O glasses doped with Nd, Sm and Er rare earth ions. *Physica B Condensed Matter*, 406(9):1844, April 2011. 91, 94
- [128] Fanderlik, I. *Optical Properties of Glass*, volume 5. Elsevier, second edition. 92

- [129] Komatsu, T.; Dimitrov, V. An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45(3), 2010. 92
- [130] J. Schwarz et al. Physical properties of PbO-ZnO-P₂O₅ glasses I. infrared and raman spectra. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 6(3):737–746, 2004. 93
- [131] Saddeek, Y. B. Structural and acoustical studies of lead sodium borate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 1-2:14–21, 2009. 93
- [132] Yoshiyuki, A. Masayuki, Y. *Glasses for Photonics*. Cambridge University Press, 2000. 94
- [133] Ajroud, M. et al. Investigation of the spectroscopic properties of Nd³⁺-doped phosphate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(13):3181, 2000. 97
- [134] C. A. Angell M. J. Weber, D. C. Ziegler. Tailoring stimulated emission cross sections of nd³⁺ laser glass: Observation of large cross sections for BiCl₃ glasses. 97
- [135] Jorgensen, C. K.; Reisfeld, R. Judd-ofelt parameters and chemical bonding. *Journal of the Less Common Metals*, 93(1), 1983. 97, 98
- [136] Linganna, K. et al. 1.53 μm luminescence properties of Er³⁺-doped K-Sr-Al phosphate glasses. *Ceramics International*, 41(4):5765 – 5771, 2015. 98
- [137] Reisfeld, R. Luminescence and prediction of transition probabilities for solar energy and lasers. *Journal of the Less Common Metals*, 112(1-2):9 – 18, 1985. Proceedings of the International Rare Earth Conference. 98
- [138] Camargo, A. S. S. *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺*. Tese de doutorado, Instituto de Física - USP, São Carlos, 2003. 98
- [139] Jacobs, R. R.; Weber, M. J. Dependence of the ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} induced-emission cross section for Nd³⁺ on glass composition. *Journal of Quantum Electronics*, 12, 1976. 98
- [140] Tesar, A. et al. Optical properties and laser parameters of Nd³⁺-doped fluoride glasses. 99
- [141] X. Qiao; X. Fan; M. Wang; X. Zhang. Up-conversion luminescence and near infrared luminescence of Er³⁺ in transparent oxyfluoride glass-ceramics. *Optical Materials*, 27:597–603, 2004. 99
- [142] Davis, E. A.; Mott, N.F. Conduction in non-crystalline systems. *Philosophical Magazine*, 17(150):1269–1284, 1968. 103
- [143] Anderson, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, 109:1492, 1958, March 1858. 103
- [144] B.C. Jamalalaih et al. Structural and luminescence properties of Nd³⁺-doped PbO-B₂O₃-TiO₂-AlF₃ glass for 1.07 μm laser applications. *Journal of Luminescence*, 132(5):1144 – 1149, 2012. 105

- [145] Mierzejewski, A. et al. Vibrational properties of samarium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 104(2-3):323 – 332, 1988. 117
- [146] Meyer, K. Characterization of the structure of binary zinc ultraphosphate glasses by infrared and raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 209(3):227 – 239, 1997. 117
- [147] Le Saout, G. et al. A multispectroscopic study of $\text{PbO}_x\text{ZnO}_{0.6-x}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295(0):657 – 662, 2001. 8th Int. Conf. on Non-Crystalline Materials. 117
- [148] Pemberton, J. E. et al. Raman spectroscopy of calcium phosphate glasses with varying calcium oxide modifier concentrations. *Chemistry of Materials*, 3(1):195–200, 1991. 117
- [149] Yifen, J. et al. Raman spectrum studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80(1-3):147 – 151, 1986. International Symposium on Glass Proceedings of the Second Beijing Symposium on Glass. 117
- [150] Donaldson, J. D.; Donoghue, M. T.; Ross, S. D. The vibrational spectra of tetragonal and orthorhombic PbO . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 30(10):1967 – 1975, 1974. 117
- [151] El-Egili, K. et al. Structure and some physical properties of $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 339(4):237–245, 2003. 117
- [152] Furukawa, T; Brawer, S. A; White, W. B. The structure of lead silicate glasses determined by vibrational spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 13(2):268–282, 1978. 117
- [153] Pisarski, W. A. et al. Structure and spectroscopy of rare earth-doped lead phosphate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 587(28):90 – 98, February 2014. 116, 118

Apêndice A

Técnicas alternativas e resultados extras

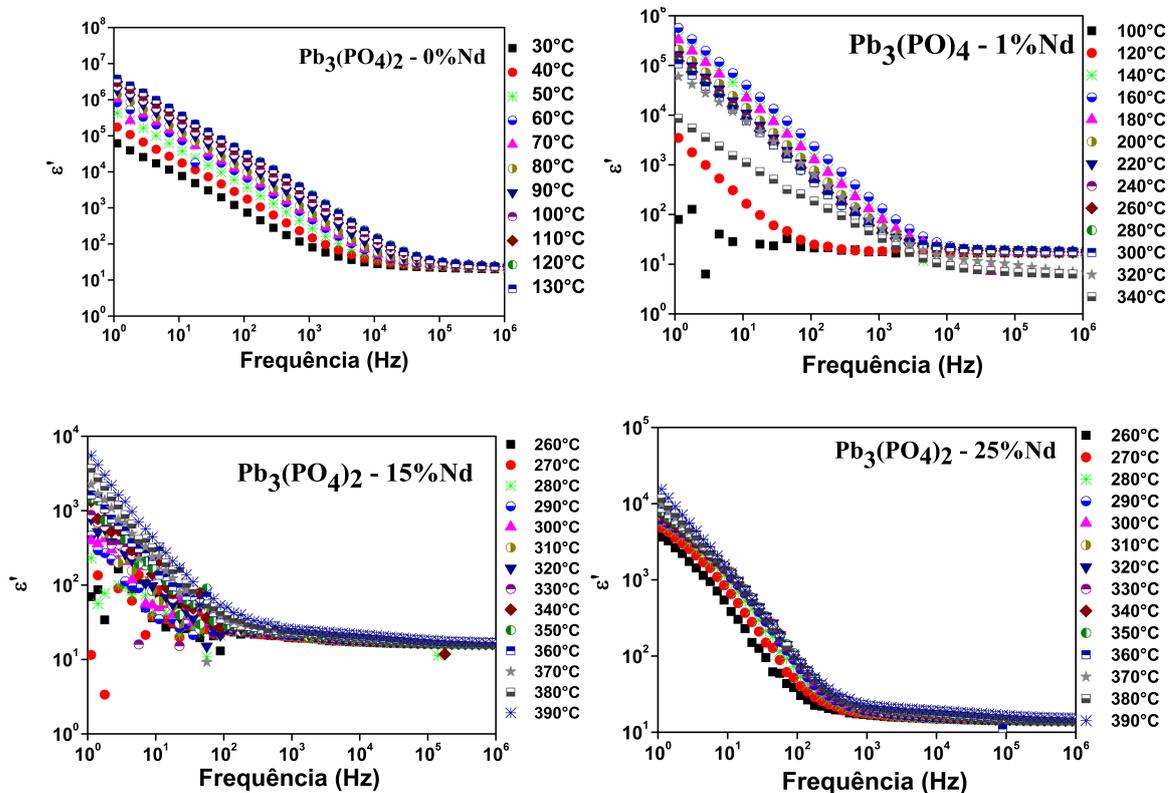
A.1 Espectroscopia de impedância

Nesta seção serão mostrados alguns resultados obtidos com a caracterização elétrica das matrizes vítreas fosfato de chumbo com crescentes concentrações de neodímio $x\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. A técnica utilizada para esse estudo foi à espectroscopia de impedância complexa. No entanto, esses resultados são iniciais e ainda não foram completamente analisados.

Nas curvas da condutividade, nota-se que a dispersão da condutividade se desloca para maiores frequências com o aumento da temperatura, devido a maior facilidade de movimentação dos íons Nd^{3+} na matriz vítrea, pois adquirem energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira de energia com mais facilidade.

A partir do módulo elétrico imaginário (M''), observa-se claramente a presença de picos de relaxação que se deslocam para maiores frequências com aumento da temperatura em todas as amostras vítreas, evidenciando que o processo de relaxação é termicamente ativado. As curvas apresentam o mesmo perfil para diferentes concentrações de íons Nd^{3+} , de maneira que os mecanismos de relaxação são bem definidos e fornecem informações importantes sobre os processos de transporte de carga e mecanismos de transporte elétrico em razão da frequência e da temperatura.

Figura A.1 – Espectros de (ϵ') em função da frequência para diferentes temperaturas. (a) e (b) 0 peso% de Nd_2O_3 . (c) e (d) 1 peso% de Nd_2O_3 . (e) e (f) 0 peso% de Nd_2O_3 . (g) e (h) 15 peso% de Nd_2O_3 ; (i) e (j) 20 peso% de Nd_2O_3 l) e m) 25 peso% de Nd_2O_3 .



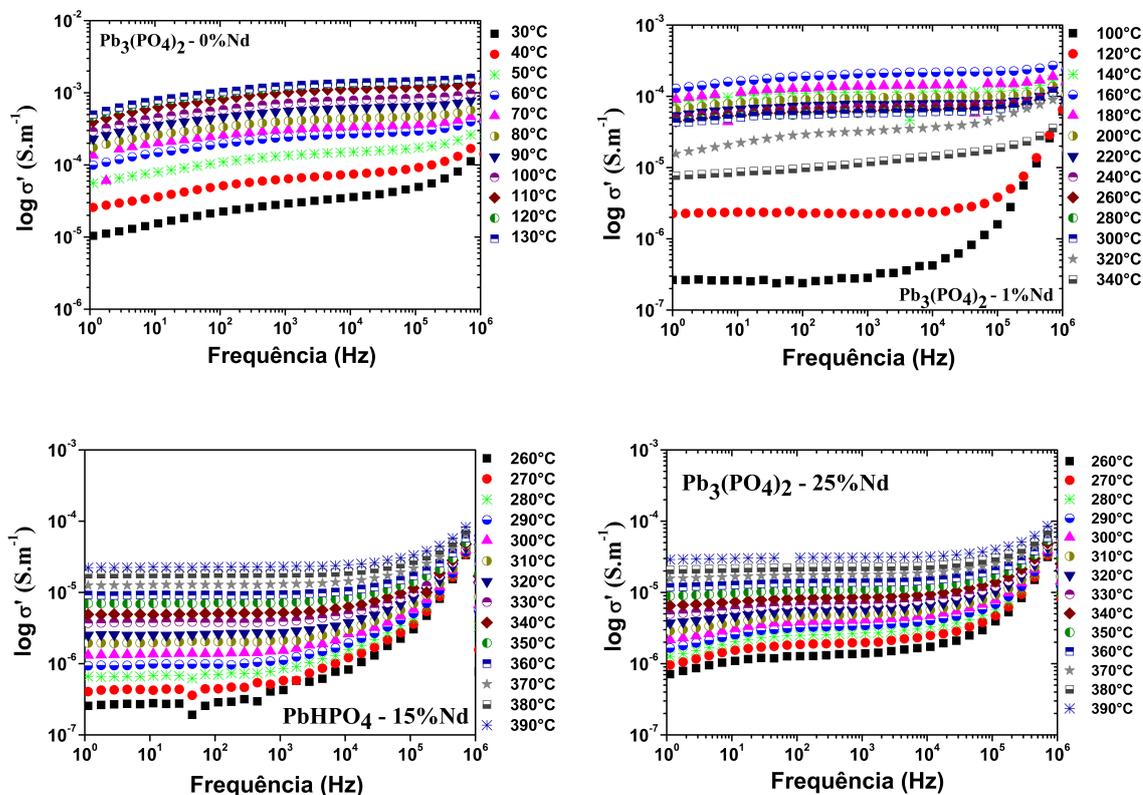
Fonte: Autora, 2015.

A.2 Microscopia eletrônica de varredura

Os raios X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, Silício dopado com Lítio. O detector de raios X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a uma técnica de caracterização microestrutural mais versátil, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente nas engenharias, nas ciências de materiais, nas geociências e ciências biológicas, dentre outros. O feixe primário de elétrons, interage com a amostra resultando, entre outros efeitos, emissão de elétrons secundários, uma corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e, frequentemente, catodoluminescência. Cada um destes sinais podem ser coletados, amplificados e codificados para serem vistos num computador acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Os sinais de maior interesse referem-se

Figura A.2 – Variação da condutividade em diferentes temperaturas nas amostras vítreas. (a) 0 peso% de Nd_2O_3 . (b) 1 peso% de Nd_2O_3 . (c) 15 peso% de Nd_2O_3 . (d) 20 peso% de Nd_2O_3 . (e) 25 peso% de Nd_2O_3 .



Fonte: Autora, 2015.

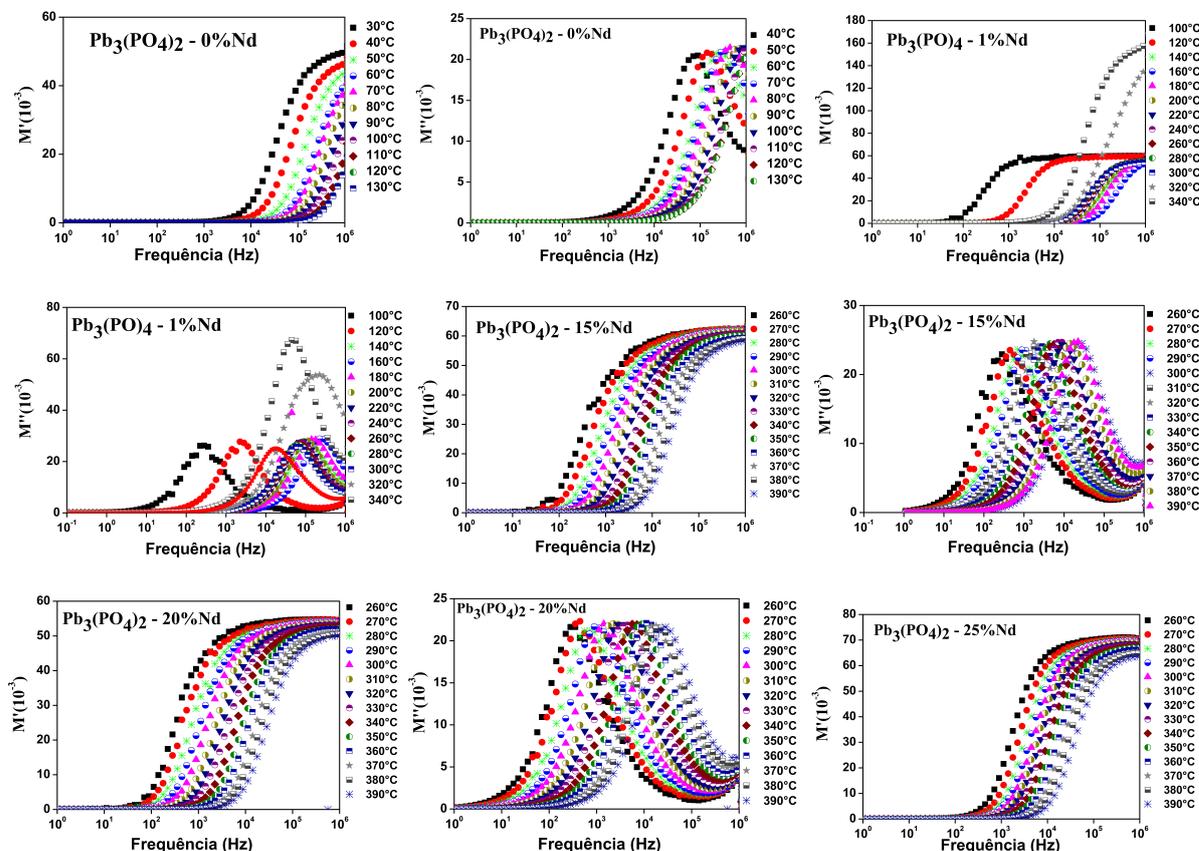
às imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, permitindo a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume.

A descrição do funcionamento básico de um microscópio eletrônico de varredura é feita subdividindo-se o aparelho basicamente em três grupos: a coluna optoeletrônica que é um acelerador de elétrons e duas, três ou quatro lentes magnéticas, dependendo do modelo; o sistema de vácuo, incluindo a câmara o porta-amostras; e o sistema de detecção do sinal e de exibição.

Além da visualização da microestrutura em escala nanométrica, é possível realizar a análise química das amostras utilizando a técnica de espectrometria de energia dispersiva, do inglês energy dispersive spectrometry (EDS), para isto, um equipamento de (EDS) é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Com este acessório é possível identificar os elementos constituintes e quantificá-los.

A técnica de espectrometria de energia dispersiva (EDS) baseia-se na detecção dos raios-X característicos dos átomos que compõem uma amostra. Como os raios-X característicos emitidos são uma identidade dos seus elementos constituintes, um material

Figura A.3 – Espectros de (M') e (M'') em função da frequência para diferentes temperaturas. (a) e (b) 0 peso% de Nd_2O_3 . (c) e (d) 1 peso% de Nd_2O_3 . (e) e (f) 0 peso% de Nd_2O_3 . (g) e (h) 15 peso% de Nd_2O_3 . (i) e (j) 20 peso% de Nd_2O_3 . (l) e (m) 25 peso% de Nd_2O_3 .

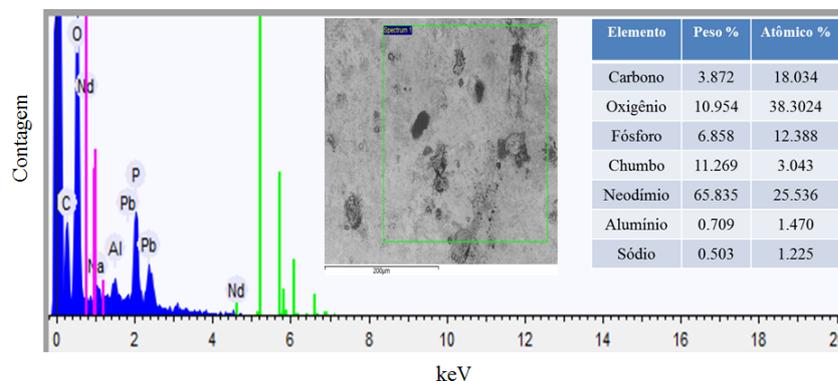


Fonte: Autora, 2015.

pode ter sua composição elemental determinada. A análise por (EDS) é vantajosa com relação a algumas outras técnicas utilizadas pelo fato de ser não destrutiva, porém é uma análise semiquantitativa e é sensível para elementos com número atômico maiores que o do boro. Há dificuldades também para a detecção do oxigênio e do flúor. Os fótons oriundos das emissões eletrônicas são detectados por um contador e o sinal processado resulta num espectro cujas posições dos picos representam o número atômico através do valor da sua energia.

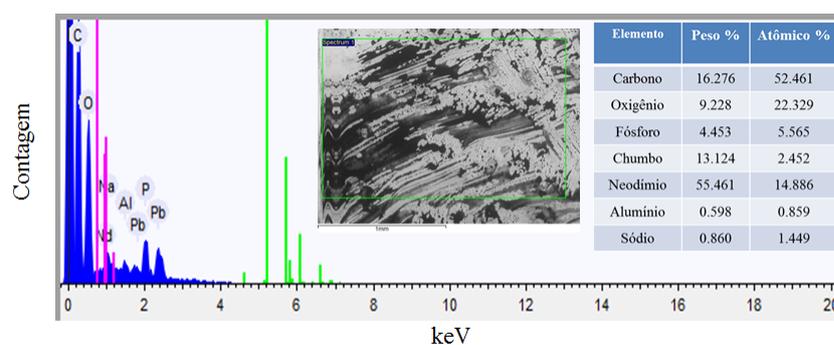
As figuras a seguir mostram os espectro EDS da matriz vítrea fosfato de chumbo com crescentes concentrações de neodímio $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ com $x = 1, 5, 10, 15, 20, 25$ peso%. Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.

Figura A.4: Espectro EDS do vidro $1\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.



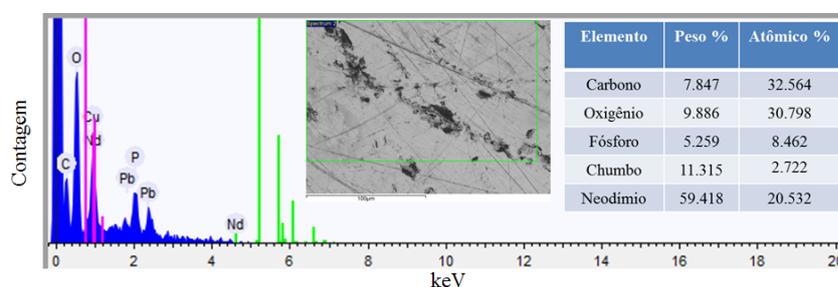
Fonte: Autora, 2015.

Figura A.5: Espectro EDS do vidro $5\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.



Fonte: Autora, 2015.

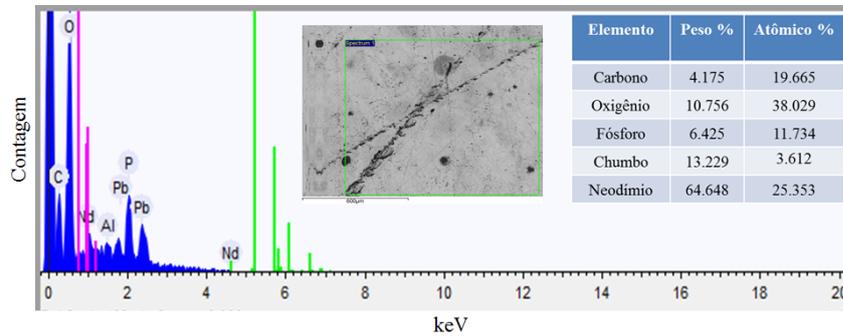
Figura A.6: Espectro EDS do vidro $10\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.



Fonte: Autora, 2015.

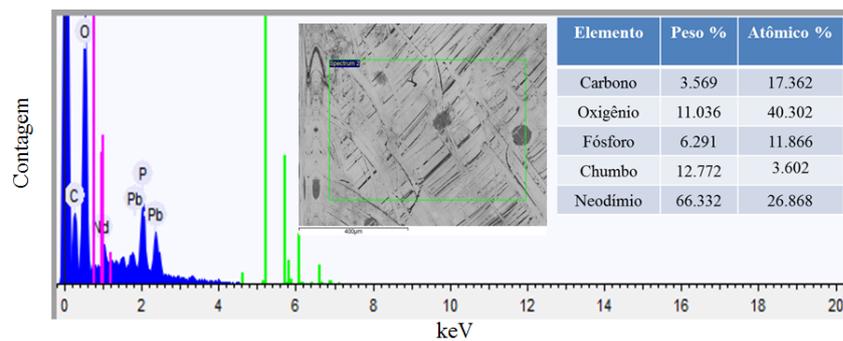
A.3 Resultados dos parâmetros de Judd-Ofelt

Figura A.7: Espectro EDS do vidro 15Nd:Pb₃(PO₄)₂. Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.



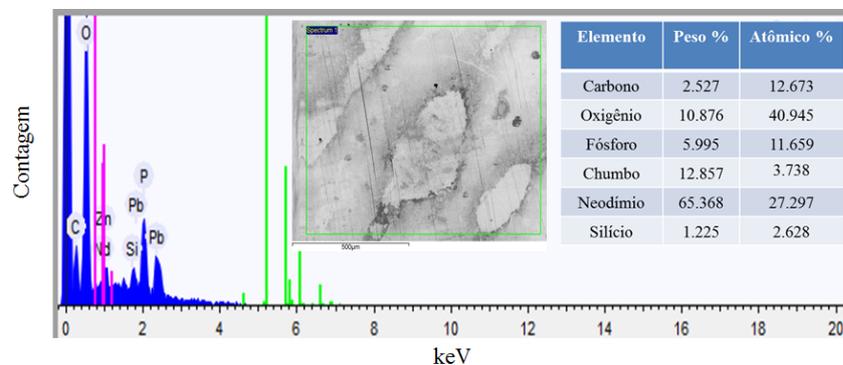
Fonte: Autora, 2015.

Figura A.8: Espectro EDS do vidro 20Nd:Pb₃(PO₄)₂. Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.



Fonte: Autora, 2015.

Figura A.9: Espectro EDS do vidro 25Nd:Pb₃(PO₄)₂. Imagem da estrutura vítrea obtidas no MEV e a porcentagem atômica dos elementos presentes na matriz.



Fonte: Autora, 2015.

As seis tabelas apresentadas a seguir mostram as transições eletrônicas, as energias relacionadas a cada transição, os valores relativos as transições radiativas de dipolo elétrico A_{DE} e magnético A_{DM} , as contribuições das transições não radiativas W_{NR} , a razão de ramificação β e a eficiência quântica de luminescência η . Os valores desses parâmetros foram obtidos a partir do código computacional Fortran 4.0 desenvolvido para o cálculo dos parâmetros relacionados ao estudo da teoria de Judd-Ofelt.

A.3.1 Tabelas relativas aos valores obtidos a partir do código computacional Fortran 4.0 para o cálculo dos parâmetros relacionados ao estudo da teoria de Judd-Ofelt.

Tabela A.1 – Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $1\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Transição	Energia	A_{DE}	A_{DM}	W_{NR}	β	η
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	2193	12,13	1,14	$1,8 \times 10^8$	100	0
Tempo de vida 2 \rightarrow 1				$\tau_{\text{rad}} = 75367 \mu\text{s}$		
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1208	0,59	0,067	$1,8 \times 10^{10}$	3,7	0
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	3401	15,1	0	$6,1 \times 10^5$	96,3	0
Tempo de vida 3 \rightarrow 1				$\tau_{\text{rad}} = 63539 \mu\text{s}$		
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2659	21,13	2,65	$2,0 \times 10^7$	46,2	0
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	3868	17,87	0	$6,8 \times 10^4$	39,1	0
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	6060	6,74	0	2,3	14,7	0
Tempo de vida 4 \rightarrow 1				$\tau^{\text{rad}} = 20669 \mu\text{s}$		
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	5368	13,16	0	$5,93 \times 10^1$	0,4	0,4
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	8027	333,12	0	$2,2 \times 10^{-04}$	11,2	10,9
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	9235	1335	0	$7,63 \times 10^{-7}$	44,7	43,9
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	11428	1302	0	$2,56 \times 10^{-11}$	43,6	42,8
Tempo de vida 5 \rightarrow 1				$\tau_{\text{rad}} = 335 \mu\text{s}$		
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$	805	0,21	0,21	$1,2 \times 10^{11}$	0	0
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	6173	95,80	0	1,6	3,0	0
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	8832	1403,85	0	$5,1 \times 10^{-6}$	44,1	0
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	10040	643,78	0	$1,7 \times 10^{-8}$	20,2	0
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	12233	1037,62	0	$5,8 \times 10^{-13}$	32,6	0
Tempo de vida 6 \rightarrow 1				$\tau_{\text{rad}} = 314 \mu\text{s}$		

Tabela A.2 – Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea 5Nd:Pb₃(PO₄)₂.

Transição	Energia	A _{DE}	A _{DM}	W _{NR}	β	η
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{9/2}	2192	10,81	1,14	1,8 × 10 ⁸	100	0
Tempo de vida 2→1				$\tau_{\text{rad}} = 83704 \mu\text{s}$		
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{11/2}	1208	0,52	0,067	1,82 × 10 ¹⁰	3,8	0
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{9/2}	3401	13,30	0	6,1 × 10 ⁵	96,2	0
Tempo de vida 3→1				$\tau_{\text{rad}} = 71988 \mu\text{s}$		
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2}	2659	18,8	2,6450	2,0 × 10 ⁷	46,5	0
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2}	3867	15,75	0	6,82 × 10 ⁴	38,9	0
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{9/2}	6060	6	0	2,291	14,6	0
Tempo de vida 4→1				$\tau_{\text{rad}} = 23197 \mu\text{s}$		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	5361	11,5	0	6,11 × 10 ¹	0,4	0,4
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	8020	291,24	0	2,3 × 10 ⁻⁴	10,2	10
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	9229	1224,83	0	7,9 × 10 ⁻⁷	43,1	42,2
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	11422	1314,66	0	2,6 × 10 ⁻¹¹	46,3	45,3
Tempo de vida 5→1				$\tau_{\text{rad}} = 351 \mu\text{s}$		
⁴ F _{5/2} → ⁴ F _{3/2}	1032	19,80	6,03	4,14 × 10 ¹⁰	0,6	0
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{15/2}	6393	107,12	0	0,48	3,3	0
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{13/2}	9052	1376,38	0	1,80 × 10 ⁻⁶	41,8	0
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{11/2}	10261	667,56	0	6,16 × 10 ⁻⁹	20,3	0
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	12454	1122,23	0	2,07 × 10 ⁻¹³	34,1	0
Tempo de vida 6→1				$\tau^{\text{rad}} = 303 \mu\text{s}$		

Fonte: Autora, 2015.

Tabela A.3 – Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea 10Nd:Pb₃(PO₄)₂.

Transição	Energia	A _{DE}	A _{DM}	W _{NR}	β	η
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{9/2}	2193	9,84	1,1403	1,78 × 10 ⁸	100	0
Tempo de vida 2→1				$\tau_{\text{rad}} = 91087 \mu\text{s}$		
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{11/2}	1208	0,48	0,0665	1,82 × 10 ¹⁰	3,8	0
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{9/2}	3401	12,13	0	6,1 × 10 ⁵	96,2	0
Tempo de vida 3→1				$\tau^{\text{rad}} = 78926 \mu\text{s}$		
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2}	2659	17,2	2,65	2,0 × 10 ⁷	46,4	0
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2}	3868	14,4	0	6,8 × 10 ⁴	38,9	0
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{9/2}	6061	5,4	0	2,30	14,6	0
Tempo de vida 4→1				$\tau_{\text{rad}} = 25303 \mu\text{s}$		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	5360	10,5	0	62	0,4	0,4
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	8018	265,6	0	2,32 × 10 ⁻⁴	10,4	10,2
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	9226	1107,31	0	8,0 × 10 ⁻⁷	43,4	42,4
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	11419	1169,24	0	2,67 × 10 ⁻¹¹	45,8	44,7
Tempo de vida 5→1				$\tau_{\text{rad}} = 391 \mu\text{s}$		
⁴ F _{5/2} → ⁴ F _{3/2}	1035	9,9	4,15	4,1 × 10 ¹⁰	0,3	0
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{15/2}	6394	95,46	0	0,48	3,2	0
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{13/2}	9053	1249,16	0	1,8 × 10 ⁻⁶	42,3	0
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{11/2}	10261	598,56	0	6,5 × 10 ⁻⁹	20,3	0
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	12454	997,60	0	2,1 × 10 ⁻¹³	33,8	0
Tempo de vida 6→1				$\tau_{\text{rad}} = 338 \mu\text{s}$		

Fonte: Autora, 2015.

Tabela A.4 – Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $15\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Transição	Energia	A _{DE}	A _{DM}	W _{NR}	β	η
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	2192	4,82	1,14	$1,80 \times 10^8$	100	0
Tempo de vida 2→1		$\tau_{\text{rad}} = 167749 \mu\text{s}$				
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1208	0,234	0,067	$1,82 \times 10^{10}$	3,8	0
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	3401	6	0	$6,10 \times 10^5$	96,2	0
Tempo de vida 3→1		$\tau_{\text{rad}} = 159846 \mu\text{s}$				
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	2659	8,40	2,65	$2,0 \times 10^7$	46,4	0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	3867	7,1	0	$6,82 \times 10^4$	39,0	0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	6060	2,65	0	2,3	14,7	0
Tempo de vida 4→1		$\tau_{\text{rad}} = 48210 \mu\text{s}$				
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	5364	5,17	0	60	0,4	0,4
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	8023	130,88	0	$2,2 \times 10^{-4}$	10,6	10,1
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	9231	539,54	0	$7,7 \times 10^{-7}$	43,8	41,7
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	11424	557,54	0	$2,6 \times 10^{-11}$	45,2	43,1
Tempo de vida 5→1		$\tau_{\text{rad}} = 811 \mu\text{s}$				
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	1032	8,3	5,9	$4,14 \times 10^{10}$	0,6	0
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	6396	45,56	0	0,47	3,2	0
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	9055	609,71	0	$1,77 \times 10^{-6}$	42,8	0
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	10264	287,84	0	$6,10 \times 10^{-9}$	20,2	0
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	12457	474,13	0	$2,04 \times 10^{-13}$	33,3	0
Tempo de vida 6→1		$\tau_{\text{rad}} = 698 \mu\text{s}$				

Fonte: Autora, 2015.

Tabela A.5 – Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $20\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Transição	Energia	A _{DE}	A _{DM}	W _{NR}	β	η
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	2193	5	1	$1,8 \times 10^8$	100	0
Tempo de vida 2→1		$\tau_{\text{rad}} = 151741 \mu\text{s}$				
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1208	0,3	0,06	$1,8 \times 10^{10}$	3,7	0
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	3401	6,8	0	$6,1 \times 10^5$	96	0
Tempo de vida 3→1		$\tau_{\text{rad}} = 140590 \mu\text{s}$				
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	2659	9	3	$2,0 \times 10^7$	46	0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	3867	8	0	$6,8 \times 10^4$	39	0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	6060	3	0	2	15	0
Tempo de vida 4→1		$\tau_{\text{rad}} = 43088 \mu\text{s}$				
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	5359	6	0	$6,2 \times 10^1$	0,5	0,4
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	8018	149,6	0	$2,31 \times 10^{-4}$	11,5	11,0
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	9227	590,3	0	$7,93 \times 10^{-7}$	45,3	43,3
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	11420	556,4	0	$2,66 \times 10^{-11}$	42,7	40,8
Tempo de vida 5→1		$\tau_{\text{rad}} = 768 \mu\text{s}$				
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	1033	7	5,3	$4,2 \times 10^{10}$	0,5	0
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	6392	45	0	0,5	3	0
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	9051	676	0	~ 0	45	0
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	10260	299	0	~ 0	20	0
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	12453	469	0	~ 0	31	0
Tempo de vida 6→1		$\tau_{\text{rad}} = 664 \mu\text{s}$				

Fonte: Autora, 2015.

Tabela A.6 – Valores das energias, transições radiativas e não radiativas, razão de ramificação e eficiência quântica de luminescência da amostra vítrea $25\text{Nd:Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Transição	Energia	A_{DE}	A_{DM}	W_{NR}	β	η
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	2193	5	1	$1,8 \times 10^8$	100	0
Tempo de vida 2→1				$\tau_{\text{rad}} = 170946 \mu\text{s}$		
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1208	0,2	0,07	$1,82 \times 10^{10}$	4	0
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	3401	5,8	0	$6,10 \times 10^5$	96	0
Tempo de vida 3→1				$\tau_{\text{rad}} = 163667 \mu\text{s}$		
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2660	8,2	2,65	$2,0 \times 10^6$	46	0
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	3867	7	0	$6,8 \times 10^4$	39	0
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	6060	3	0	2,3	14	0
Tempo de vida 4→1				$\tau_{\text{rad}} = 49217 \mu\text{s}$		
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	5358	5	0	62	0,4	0,4
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	8017	127	0	~ 0	10	10
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	9226	527	0	~ 0	43	41
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	11419	548	0	~ 0	45	43
Tempo de vida 5→1				$\tau_{\text{rad}} = 827 \mu\text{s}$		
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$	1036	3	3,5	$4,1 \times 10^{10}$	0,3	0
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	6395	44	0	0,5	3	0
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	9054	596	0	~ 0	42	0
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	10262	282	0	~ 0	20	0
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	12455	467	0	~ 0	33	0
Tempo de vida 6→1				$\tau_{\text{rad}} = 715 \mu\text{s}$		

Fonte: Autora, 2015.

Apêndice B

Artigo Publicado para a Tese de Doutorado

Segue o artigo publicado em periódico especializado com conteúdo relativo a presente tese de doutorado, para a obtenção do título de Doutora em Física.

A.de L.F. Novais, N.O. Dantas, I. Guedes, M.V.D. Vermelho; *Spectroscopic properties of highly Nd-doped lead phosphate glass*, Journal of Alloys and Compounds (2015), doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.148.

- dopants on the mechanical properties, solubility, and bioactivity in vitro of a Sr-containing phosphate based glass, *J. Non-Crystalline Solids* 386 (2014) 34–38.
- [16] J. Zhang, L. Xu, H. Wang, F. Huang, X. Sun, H. Zhao, X. Chen, Random lasing and weak localization of light in transparent Nd³⁺ doped phosphate glass, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013).
- [17] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511.
- [18] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127 (1962).
- [19] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne, Spectral intensities of trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, and Yb³⁺, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3797.
- [20] W.F. Krupke, Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y₂O₃ and LaB₃ single crystals, *Phys. Rev.* 145 (1966) 325.
- [21] O.L. Malta, G.F. Desa, Hypersensitivity of the I-4(9/2)-JG-4(5/2),G-2(7/2) transition of Nd³⁺ in the Y₂O₃ and CaWO₄ Hosts, *Chem. Phys. Lett.* 74 (1980) 101–104.
- [22] R.C. Powell, *Physics of Solid-state Laser Materials*, AIP Press/Springer, New York, 1998.
- [23] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehr, M. Bettinelli, A. Speghini, Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er³⁺ fluoride phosphate and phosphate glasses, *J. Non-Crystalline Solids* 240 (1998) 66–78.
- [24] S. Tanabe, T. Hanada, T. Ohyagi, N. Soga, Correlation between Eu-151 Mossbauer isomer-shift and Judd-Ofelt Omega(6) parameters of Nd³⁺ ions in phosphate and silicate laser glasses, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 10591–10594.
- [25] E.A. Davis, N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems .5. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philos. Mag.* 22 (1970) 903.
- [26] F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [27] Y.M. Lai, X.F. Liang, S.Y. Yang, P. Liu, Y.M. Zeng, C.Y. Hu, Raman and FTIR spectra of CeO₂ and Gd₂O₃ in iron phosphate glasses, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 597–601.
- [28] H. Shinozaki, S. Nakashima, S. Takahashi, A. Hanada, Y. Yamamoto, Water resistance of cerium phosphate glasses as studied by in situ high temperature IR microspectroscopy, *J. Non-Crystalline Solids* 378 (2013) 55–60.
- [29] P.F. Mcmillan, R.L. Remmele, Hydroxyl sites in SiO₂ glass – a note on infrared and Raman-spectra, *Am. Mineral.* 71 (1986) 772–778.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

Spectroscopic properties of highly Nd-doped lead phosphate glass

A.L.F. Novais^a, N.O. Dantas^b, I. Guedes^c, M.V.D. Vermelho^{a,*}^a Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos, 57072-970 Maceió, AL, Brazil^b Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMS), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil^c Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do PICI, Caixa Postal 6030, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 April 2015

Received in revised form

5 June 2015

Accepted 17 June 2015

Available online 30 June 2015

Keywords:

Optical materials

Oxide materials

Optical properties

Radiation effects

Optical spectroscopy

Luminescence

ABSTRACT

The spectroscopic characteristics of highly Nd³⁺-doped lead phosphate glasses (xNd:Pb₃(PO₄)₂) have been investigated. The X-ray spectra show that the matrices are glassy up to 25 wt% of Nd³⁺ doping. From the Judd–Ofelt analysis we observe that while the $\Omega_{(2)}$ parameter remains constant indicating that the 4f^N and 4f^{N-15} d¹ configurations are not affected by the Nd³⁺ doping, the behavior of both $\Omega_{(4)}$ and $\Omega_{(6)}$ changes for 15 wt% of Nd³⁺ doping. The reduction of the $\Omega_{(6)}$ parameter is related to the increase of the covalence bonding between the ligands and the Nd³⁺ ions. At this particular concentration, the radiative lifetime has a four-fold enhancement. Such behaviors are likely to be related to a modification in the glass structure for high Nd³⁺ concentrations.

© 2015 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Rare earth (RE) doped glasses have promising properties for various technological applications such as amorphous thin-film technology [1–3], bioactive glasses [4] and nuclear waste engineering [5], to mention a few. Although, the luminescent properties of the RE ions do not depend on the environment they are embedded, their spectroscopic properties depend on the glass network composition through the matrix nonradioactive parameters [6–8].

The low glass melting temperature and the optical fiber development compatibility makes the phosphate glasses suitable candidates for photonic applications [9,10]. The Nd³⁺-doped phosphate glasses are the most common and largest volume of laser glass produced today [11]. The 4-level Nd³⁺:Glass lasers usually exhibit very low pump threshold and are particularly interesting for operation with low pump power levels. Furthermore, among all the laser glasses, phosphate glasses have better thermal properties and higher cross-section, which are essential characteristics for lower pump power requirements. The low nonlinear dispersion of the highly RE-doped phosphate glasses

enables their use in high power applications.

Usually the optical and magnetic properties of the RE-doped glasses are investigated on low or moderate RE concentrations. At low concentrations, the RE acts as a dopant and practically does not affect the physical and chemical properties of the glass. However, at high RE concentrations they can act as a network modifier [11]. The crystal field interaction of the RE ions with their surrounding environment lightly affects the optically active 4f orbitals, which are shielded by the 5s² and 5p⁶ orbitals. Nevertheless, their optical spectroscopic characteristics are strongly affected by the ion-matrix nonradiative interactions. The excited electronic levels of the RE in solids decay nonradiatively by phonons. When the energy gap between the excited level and the next electronic level is larger than the phonon energy, several lattice phonons are excited in order to bridge the energy gap. The high RE solubility is also a parameter to be improved tailoring the glass composition [12,13]. High RE concentrations can give rise to undesirable effects like concentration quenching and cooperative upconversion, which reduce the fluorescence lifetime. Campbell [14] reported that typical Nd³⁺ concentrations found in phosphate laser glasses are in the range $\sim 5 \times 10^{19}$ ions/cm³ to $\sim 5 \times 10^{20}$ ions/cm³.

A common approach used to reduce the concentration quenching effect at high RE concentration is the addition of Al³⁺ ions in the glass matrix. Transition metals have also been used to

* Corresponding author.

E-mail address: vermelho@fis.ufal.br (M.V.D. Vermelho).

increase the phosphate glasses chemical durability [15]. The high phonon energy of the RE-doped phosphate glasses is considered beneficial when the efficiency of the RE energy transfer rate is taken into account. Therefore, the fabrication of high phosphate content phosphosilicate glasses exhibiting these properties while maintaining compatibility with standard communications-grade fibers would be useful in optical fiber applications.

Nowadays, new highly RE-doped glasses have been tailored for several photonic applications such as dense on-chip optical communications, active sensors, and RE visible lasers. Recently, Zhang et al. [16] have also demonstrated random lasing action in transparent Nd³⁺-doped phosphate glass. The remarkable achievement was the transparent material once random lasing and light localization were observed previously in opaque and translucent media.

This work is devoted to a detailed experimental investigation of the structural and optical characteristics of the Nd³⁺-doped lead phosphate glasses (xNd:Pb₃(PO₄)₂). The spectroscopical properties of the Nd³⁺ is determined and compared to different neodymium doped glass matrices.

2. Experimental

2.1. Glass preparation

The chemical compound Pb₃(PO₄)₂ in powder form was obtained from the chemical reaction of phosphoric acid (H₃PO₄) to lead oxide (PbO), Sigma Aldrich 98%, at room temperature. The exothermic chemical reaction precipitate was dried in an oven at 100° C for 24 h, before their fusion in porcelain crucibles at 1350 °C for 30 min and reduced atmosphere. The vitreous samples were pulverized using an agate mortar and granulometrically separated in a maximum 175 μm granulation glassy powder. Lead phosphate glasses powder were used as raw material to the fabrication of doped samples. A set composed of six 30 g powder portions was individually doped with high purity Nd₂O₃. The Nd amount varied between 0 wt% and 25wt%. The doped powder was remelted under the sintering procedure described above. The samples were cut and optically polished for the measurements.

2.2. Density and refractive index measurements

The Archimedes method was employed to determine the density of the glasses using glycerol as the buoyancy liquid ($\rho_g = 1.2600 \text{ g/cm}^3$ at 25 °C) and a single pan balance, with an error of $\pm 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$. The concentration of Nd³⁺ ions (N) was found from the expression

$$N(\text{ions/cm}^3) = A\rho \left(\frac{N_A}{M_{AV}} \right), \quad (1)$$

where A is the mole fraction of the RE, ρ is the measured glass density, N_A is the Avogadro's number, and M_{AV} is the average

molecular weight of the glass.

Table 1 displays the values of the nominal Nd³⁺ doping level, sample thickness, glass density (ρ), the estimated Nd³⁺ concentration (ions/cm³), the Molar Volume (V_M), the inter ionic distance (r_i) and ionic radius (r_p) of the glass system xNd:Pb₃(PO₄)₂.

2.3. X-ray diffraction and differential thermal analysis measurements

The room temperature X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using an XRD-6000 Shimadzu diffractometer with Cu-K α 1 radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) in the h–2 θ Bragg–Brentano geometry. The 2 θ range was from 5 up to 150, with increments of 0.02 and a counting time of 6 s per step. Differential Thermal Analysis (DTA) was performed by using a DTA-50 Shimadzu Differential Thermal Analyzer with the programmed heating rate at 20 °C/min.

2.4. FT-IR and optical absorption measurements

The attenuated total reflection (ATR) Infrared (IR) spectra in the mid region (600–4000 cm⁻¹) were recorded on a Bruker VERTEX 70 V FT–IR spectrometer with a typical resolution of 4 cm⁻¹. The spectra were averaged over 200 scans. The optical absorption spectra were measured by means of a spectrophotometer LAMBDA 1050 UV–Vis-IR PerkinElmer. Both measurements were performed at room temperature.

2.5. Luminescence and lifetime measurements

The luminescence measurements were carried out by means of a continuous wave (CW) Ti:Sapphire laser operating at 800 nm focused down onto the sample by $\times 10$ objective lens. The infrared fluorescence signals were collected perpendicularly to the laser beam by a lens telescope and dispersed by 9057 Sciencetech scanning spectrograph with spectral resolution <0.1 nm. The signals were detected by an InGaAs photodiode for the near-infrared (NIR) portion of the spectra (800–1800 nm). An SR-530 Stanford Research lock-in amplifier coupled to a microcomputer was used for data acquisition and storage.

Lifetime measurements were carried out using a mechanically modulated Ti:Sapphire laser beam at ~600 Hz by using of a chopper located at the focus of a pair of 10 cm focal lens telescope. This frequency ensured the complete depopulation of the Nd³⁺ ⁴F_{3/2} upper levels. The telescope provided a beam waist ~20 μm at the chopped frequency allowed the excitation cut-off time ~50 ns. The acquisition system response time consisting of photodetector and mechanical chopper was shorter than 1.0 μs. The fluorescence signals were collected perpendicularly to the pump and dispersed by a monochromator. The luminescence at around 1054 nm were acquired by a PDA10CF-EC – InGaAs Fixed Gain Detector (700–1800 nm, 150 MHz bandwidth). The lifetime signal data were

Table 1

Nominal rare earth doping level, sample thickness, glass density ρ , the estimated Nd concentration (ions/cm³), the Molar Volume (V_M), inter ionic distance (r_i) and ionic radius (r_p) of the glass system xNd:Pb₃(PO₄)₂.

X (wt%)	Thickness (cm)	Refractive Index	Density (ρ) (g/cm ³)	N ($\times 10^{21}$ ions/cm ³)	V_M (cm ³ /mol)	r_i (Å)	r_p (Å)
0	0.200	1.654	3.15	0.0000	257.59		
1	0.185	1.654	3.20	0.0568	255.76	26.02	10.49
5	0.150	1.654	3.19	0.2722	266.74	15.43	6.22
10	0.175	1.656	3.23	0.5249	276.60	12.40	5.00
15	0.185	1.654	3.22	0.7514	289.85	11.00	4.43
20	0.155	1.656	3.28	0.9789	296.62	10.07	4.06
25	0.170	1.654	3.28	1.1730	309.54	9.48	3.82

recorded and stored in an oscilloscope before being downloaded and analyzed. The relative errors in these measurements are estimated to be $\pm 10\%$.

2.6. Spectral intensities and Judd–Ofelt theory

The Judd–Ofelt parameters $\Omega_{(\lambda)}$ ($\lambda = 2, 4,$ and 6) [17,18] are determined by minimizing the experimental and theoretical ground state oscillator strengths of the absorption transitions. The experimental oscillator strength is determined by the integration of the absorption coefficients for each band according to the equation:

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N_0} \int \varepsilon(\nu) d\nu, \quad (2)$$

where $\varepsilon(\nu)$ is the absorption coefficient, ν is the energy (cm^{-1}) of the transition, and N_0 is the density of the ions (cm^{-3}). The theoretical oscillator strength corresponding to the transitions between initial $|(S, L)J\rangle$ and terminal $|(S', L')J'\rangle$ manifolds is given by:

$$f_{\text{theo}}(Jf) = \frac{8\pi^2 mc\nu}{3h(2J+1)e^2} [\chi S_{\text{ed}}(Jf) + n S_{\text{md}}(Jf)], \quad (3)$$

where $\chi = (n^2+2)^2/9n$ is a factor for the effective field at the well-localized center in a medium of isotropic refractive index n and S_{ed} and S_{md} are the electric dipole and magnetic dipole line strengths, respectively. All the spectra of the Nd^{3+} ions arise from intra-configuration transitions within the $4f$ shell, which are forbidden by the parity rule of electric dipole transitions. However, ions incorporated in a host matrix can experience a non-centrosymmetric crystal field interaction. This interaction overlaps the states of opposite parity, thereby relaxing the parity restrictions. Their contribution is then given by

$$S_{\text{ed}}(Jf) = e^2 \sum \Omega_{(\lambda)} |\langle (SL)J|U^{(\lambda)}|(S'L')J'\rangle|^2. \quad (3a)$$

The selection rules for the electric dipole contribution S_{ed} from the f -configuration mixing include $\Delta L = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 6$. However, the magnetic dipole transitions are parity allowed between states of f^n and obey the selection rules $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ (but not $0 \rightarrow 0$ transitions). Its contribution is given by the equation:

$$S_{\text{md}}(Jf) = \left(\frac{eh}{8\pi^2 mc} \right)^2 |\langle (SL)J|\vec{L} + 2\vec{S}||S'L')J'\rangle|^2 \quad (4)$$

The values of the reduced matrix elements $\|U^{(\lambda)}\|^2$ and $\|\vec{L} + 2\vec{S}\|^2$ were calculated by Carnall et al. [19]. The calculations of the parameters were performed by minimizing the *rms* deviation of the measured and calculated oscillator strength by means of adjusting the phenomenological parameters $\Omega_{(\lambda)}$,

$$\delta_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (f_{\text{meas}}^{(i)} - f_{\text{theor}}^{(i)})^2}{p-3}}, \quad (5)$$

where p is the number of absorption bands, and 3 indicates the number of fitting parameters. From the phenomenological parameters $\Omega_{(\lambda)}$, we calculate the radiative transition rates of all of the excited states of interest through the relation

$$A_{\text{R}}(Jf) = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} [\chi S_{\text{ed}}(Jf) + n^3 S_{\text{md}}(Jf)] \quad (6)$$

The emission branching ratio for transitions originating from an

initial manifold i is obtained from the radiative transition probabilities using the following equation:

$$\beta_i = \frac{A_{ij}^{ij}}{\sum_j A_{ij}^{ij}} = A_{ij}^{ij} \tau_{\text{R}} \quad (7)$$

where $\tau_{\text{R}}^i = 1/\sum_j A_{ij}^{ij}$ is the radiative lifetime.

3. Results and discussion

Fig. 1a displays the XRD patterns of the $0\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ and $25\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ compounds. The absence of sharp crystallization peaks and the presence of broad humps confirm the amorphous nature of the prepared glasses. Fig. 1b shows that no substantial changes were observed in the glass transition temperature (T_g) when x increases; only a discrete increase ($\sim 20\text{K}$) in T_g with increasing x is observed.

The typical room-temperature absorption spectra in the range 300–2750 nm, for $0\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ and $25\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ glasses are shown in Fig. 2. The well-known wide optical window characteristic of phosphate glasses is observed. There is no substantial change in the ultraviolet (UV) absorption band even for high values of Nd^{3+} content. The Nd^{3+} -doped glasses absorption bands are ascribed to the Nd^{3+} ground-state absorption $^4\text{I}_{9/2}$ to the $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}+^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{7/2}+^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{G}_{5/2}+^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{7/2}+^2\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{9/2}+^2\text{D}_{3/2}+^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{P}_{1/2}+^2\text{D}_{5/2}$, and $^2\text{P}_{3/2}$ levels. Due to the inhomogeneous broadening, the Stark structure of the Nd^{3+} J states is generally not resolved.

Fig. 3 depicts the typical Nd^{3+} luminescence spectra for different Nd^{3+} concentrations. The spectra were normalized by the total area. The three observed bands at 890 nm, 1054 nm and 1330 nm are characteristic of Nd^{3+} ions in glasses. There was no evidence of frequency upconversion effect. However, we observe the luminescence reabsorption effect in the 890 nm band, ascribed to the $^4\text{F}_{3/2}$ to $^4\text{I}_{9/2}$ transition. We also observe that the higher the concentration the most pronounced the ground state absorption effect on the 890 nm band.

The procedure used to determine the phenomenological Judd–Ofelt parameters is reported elsewhere [20]. In order to minimize the experimental errors, the measured Nd^{3+} absorption bands were fit using multiple Gaussian spectral components to remove the background due to linear losses. In addition, the overlap between bands exceeding 5% of their areas were considered as a single absorption band in the determination of the phenomenological parameters. The average *rms* deviation in the calculation were $\sim 3 \times 10^{-7}$ Debye². Table 2 summarizes the experimental and theoretical oscillator strengths for the $1\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ and $25\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ glasses used in the calculation. As the Nd^{3+} concentration increases the hypersensitive $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{G}_{9/2}$ transition band shifts to higher wavelengths [21].

In Table 3 we list the parameters $\Omega_{(\lambda)}$ ($\lambda = 2, 4,$ and 6), the standard deviation (δ_{rms}), the calculated radiative lifetime (τ_{R}), and the spectroscopic quality factor (χ) for the $x\text{Nd}:\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ glasses. The values of the $\Omega_{(2)}$ parameters are approximately one order of magnitude smaller than those for oxide and oxy-halide glass systems. However, they are close to those of halide glasses. Similar values of $\Omega_{(2)}$ have been reported to Nd^{3+} ions in aqueous solution and crystals [22].

Fig. 4 depicts the variation of the Judd–Ofelt phenomenological parameters as the Nd^{3+} concentration increases. Recall that the $\Omega_{(2)}$ parameter is more affected by the asymmetry of the crystal field and by the changes on the energy difference between the $4f^N$ and $4f^{N-1}5d^1$ configuration, while the $\Omega_{(6)}$ parameter is more affected by

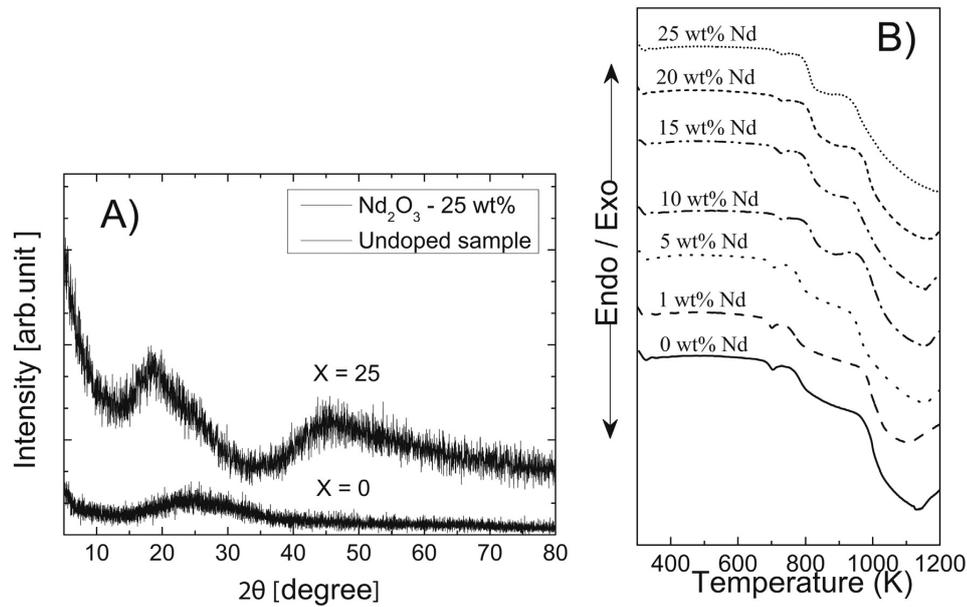


Fig. 1. X-ray diffraction measurements and Diferential Thermal Analysis (DTA) measurements.

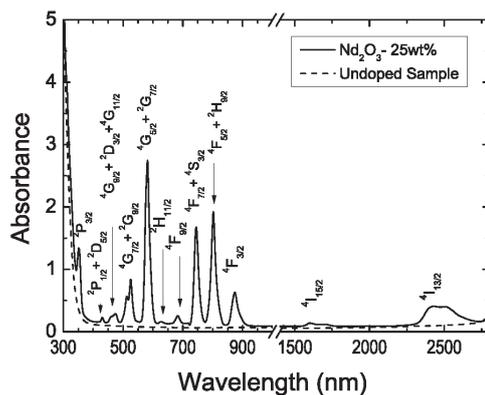


Fig. 2. Room temperature absorption spectra of the $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ glass system, undoped samples (red line) and 25wt% Nd doped sample (black line).

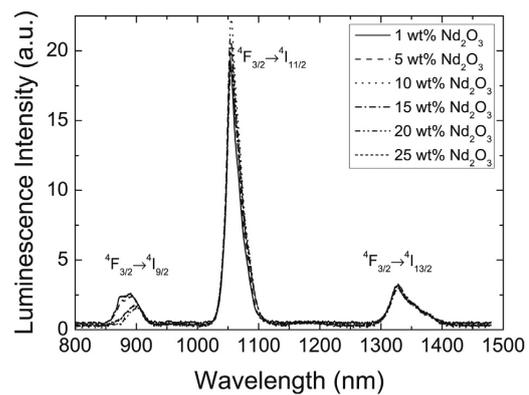


Fig. 3. Infrared Nd^{3+} luminescent spectra. The spectra were normalized by the total area.

changes in the 6s and 5d electron density [23]. Since $Q_{(2)}$ remains practically constant across the series there is no appreciable changes in the crystal field and in the $4f^N$ and $4f^{N-1}5d^1$ energy configuration. On the other hand, both $Q_{(4)}$ and $Q_{(6)}$ parameters decrease abruptly for Nd^{3+} content greater than 15 wt%.

The results of the Judd–Ofelt phenomenological analysis can be discussed further by considering their explicit expressions given by Ref. [20]:

$$Q_{(t)} = (2t + 1) \sum_{p,s} |A_{s,p}|^2 \bar{\alpha}^2(s,t) (2s + 1)^{-1}, \quad (8)$$

where the two main contributions to the $Q_{(t)}$ parameters are the $A_{s,p}$, associated to sets of odd-parity terms of the crystal field of

rank s and the p th component. These in turn depend upon the positions (angular dispositions and distance) and the charges of the surrounding ligands according to the relation [20].

$$A_{s,p} \propto \sum g_n \frac{1}{r_n^{s+1}} p_s^p (\cos \phi_n) \exp(-ip\theta_n), \quad (9)$$

where g_n are ligand charges located at the position (r_n, ϕ_n, θ_n) in spherical coordinates with respect to the rare earth position. The rank s is determined by the triangular inequality for the angular momentum coupling, $s = t \pm 1$. Thus, the crystal field parameters contributions is more pronounced for small values of t . It can be seen at once that the $Q_{(2)}$ constant reflect small variation in the ligand distance.

In addition, the most relevant contribution to this mixing is the

Table 2
The theoretical (F_{theor}) and measured (F_{meas}) oscillator strength for two different rare earth doping level.

$^4I_{9/2} \rightarrow$	Average wavelength (nm)		$F_{\text{theor}} (\times 10^{-6})$		$F_{\text{meas}} (\times 10^{-6})$		Ratio $F_{\text{theor}}/F_{\text{meas}}$	
	1wt%	25wt%	1wt%	25wt%	1wt%	25wt%	1wt%	25wt%
$^4F_{3/2}$	875.0	875.7	4.07	1.78	3.16	1.42	1.29	1.26
$^4F_{5/2} + ^2H_{11/2}$	802.5	802.8	11.36	4.99	11.51	4.99	0.99	1.00
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	745.3	745.6	11.02	4.85	10.91	4.85	1.019	1.00
$^4F_{9/2}$	681.6	682.4	0.86	0.38	0.761	0.38	1.129	1.00
$^2H_{11/2}$	628.8	629.3	0.25	0.11	0.241	0.11	1.04	1.00
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	581.8	582.3	24.97	11.64	24.91	11.64	1.00	1.00
$^4G_{7/2} + ^2G_{9/2}$	519.8	508.8	7.86	3.57	8.61	3.57	0.91	1.00
$^4G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$	469.3	469.1	2.22	0.97	1.82	0.97	1.22	1.00
$^2F_{1/2} + ^2D_{5/2}$	430.7	429.1	1.24	0.55	0.94	0.55	1.32	1.00

Table 3
Judd–Ofelt parameters for different $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ glass doping level ($\Omega_{(i)}$), standard deviation (δ_{rms}), and the spectroscopic quality factor χ .

	$\Omega_{(2)} - 10^{20} \text{ cm}^2$	$\Omega_{(4)} - 10^{20} \text{ cm}^2$	$\Omega_{(6)} - 10^{20} \text{ cm}^2$	$\delta_{rms} (10^{-7})$	$\tau_R (\mu\text{s})$	$\chi(\Omega_{(4)}/\Omega_{(6)})$
1wt%	1.52	8.39	7.58	5	210	1.1
5wt%	1.32	6.72	5.56	4	275	1.2
10wt%	1.83	7.07	6.21	4	254	1.1
15wt%	0.95	3.65	3.33	2	482	1.1
20wt%	1.24	3.15	3.38	2	513	0.9
25wt%	0.94	3.67	3.34	2	738	1.1

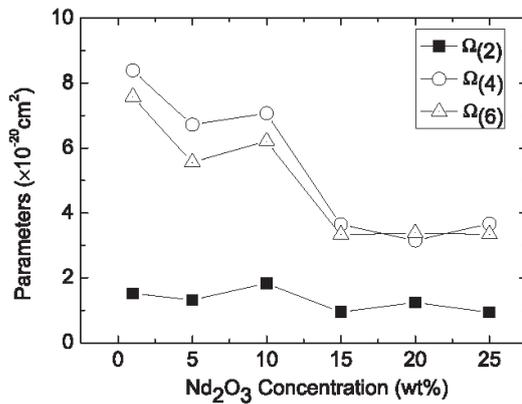


Fig. 4. The variation of the phenomenological Judd–Ofelt parameters due to Nd_2O_3 concentration in the $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ glass system.

5d orbitals is the radial integral $\langle 4f|r^s|nd \rangle$ accounted in the parameter $\Xi(s,t)$:

$$\Xi(s,t) \propto \frac{\langle 4f|r^s|nd \rangle \langle nd|r^s|4f \rangle}{\Delta E(nd)}, \quad (10)$$

where $\Delta E(\phi)$ is the energy difference between the mixed $4f^N$ and $4f^{N-1}n1$ configurations, and the remaining terms account for the integrals of the one-electron wave functions. This integral is more sensitive to changes in the electron density of the 4f and 5d orbitals. Experimental verification using Mössbauer spectroscopy revealed a redistribution of the charge density between the RE and oxygen due to the σ -bonded between the 6s and the 2p orbitals, respectively. Thus, the overlap between the filled 2p orbitals and the empty 6s orbital leads to a σ -electron donation from the ligands to the RE, resulting in an increase of the 6s electron density [24]. The 6s electron density acts to shield the 5d orbitals. Thus, an increase in the 6s electron density is followed by a decrease in the 5d

electron density. This change reflects a reduction on the radial integral and the $\Omega_{(6)}$ parameter.

The predominant covalent bond character of the $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ glasses seems to be not affected by the addition of low Nd^{3+} concentration, despite the ionic character of the Nd_2O_3 bonds. The electronic configuration of the Nd ($[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$) and Pb ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$) makes them ions with similar ionic radius. Due to its large coordination number, the Nd^{3+} ions are incorporated into the glass matrix replacing the Pb^{2+} ions, which increases the number of non-bridging oxygen (NBO) and broaden out the density of extended states. The ionic character of the Nd–O bonds tends to change the electronic density distribution reflecting in the decrease of the $\Omega_{(6)}$ parameter. This assumption agrees with the experimental results shown in Ref. [24].

From the UV edge of the optical absorption spectra shown in Fig. 2, we investigate the optically induced transitions allowing insights into the energy gap and band structure of glass matrices. The model proposed Davis and Mott [25] assumes the existence of an optical band gap formed by valence and conducting bands of amorphous materials. These band edges result from extended states that are narrower in perfectly ordered system. The model relates the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ to the energy band gap (ΔE_{opt}) through the following relation:

$$\alpha(\omega) = B(\hbar\omega - \Delta E_{\text{opt}})^n / \hbar\omega \quad (11)$$

The exponent n varies depending on the interband electronic transition. The forbidden transitions are due to the localized states having small fluctuations in their interatomic distances, which are considered unlikely in amorphous systems. Relaxing this restriction, they are considered allowed transitions. Furthermore, the transitions can also be considered either directly or indirectly phonon assisted. Thus, the four possibilities to be considered are: the direct ($n = 1/2$) or indirect ($n = 2$) allowed transition; and direct ($n = 1/3$) or indirect ($n = 3$) forbidden transition. The optical band gap energy is determined through the extrapolation of the linear high-energy portion of the absorption data plotted $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{1/n}$ against $\hbar\omega$.

The Urbach's rule is attributed to the optical electronic

transition between a localized band tail and an extended band. It accounts for the structural disorders resulting from deviations of the chemical bond angles and bond lengths from the crystalline structure. The absorption coefficient $\alpha(h\nu)$ is related to the Urbach energy coefficient (E_U) by the relation [26]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U), \quad (12)$$

where α_0 is a constant and E_U is the Urbach's energy, which characterizes the slope of the exponential edge region.

Fig. 5 depicts the energy band gap and Urbach's energy trends owing to Nd^{3+} doping level. High Nd^{3+} content has led to an overall reduction in the band gap energy, as well as, the Urbach's energy. A computational least square fitting procedure was applied to adjust the exponential parameters and the Urbach's energy in order to avoid random errors. The data were normalized considering the four energy band gap transitions exponents, and they were adjusted using a linear least square fitting routine. Sets of straight-line fittings were determined continuously by increasing the number of points across the data set. Each line set parameters were determined from the same specific initial point. The closest unitary squared correlation coefficient (R^2) settled the best fitting. Similar procedure was used to determine the Urbach's energy.

Both allowed and forbidden phonon assisted transitions were predicted with similar good fitting. The energy of allowed transitions was found in the range between 3.49 and 3.31 eV, while the forbidden transitions ranged around 3.24–3.05 eV. This represents an energy band gap variation of ~5% due to the Nd^{3+} content. The allowed and forbidden transition difference is about 7%. Changes in the Urbach's energy is related to the reorganization of the localized density of disordered states. We observe that initially the Nd^{3+} doping disorders the glass system up to 5 wt%. Therefore, the Urbach's energy should increase with increasing Nd^{3+} doping. However, we observe that the Urbach's energy decreases by increasing the Nd^{3+} doping, indicating that the disorder in the localized states decreased.

The ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition fluorescence lifetime for different Nd^{3+} concentrations and the values of τ_R listed in Table 3 are shown in Fig. 6. Due to their non-exponential nature, the average lifetime of the Nd^{3+} : ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ was determined using the expression

$$\tau_f = \frac{\int_0^\infty tI(t)dt}{\int_0^\infty I(t)dt} \quad (13)$$

where $I(t)$ is the luminescence decay curve, and the integrations

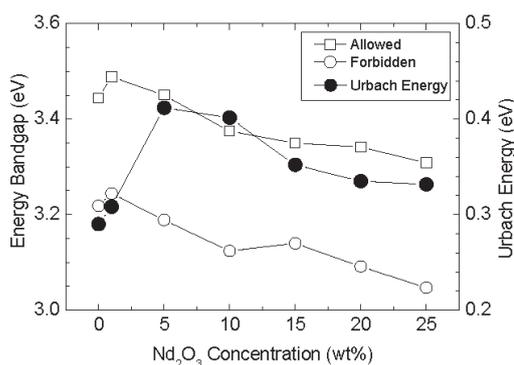


Fig. 5. The energy bandgaps due to allowed (open squares – $n = 1/2$) and forbidden (open circles – $n = 1/3$) indirect transitions. The Urbach's energy (black dots).

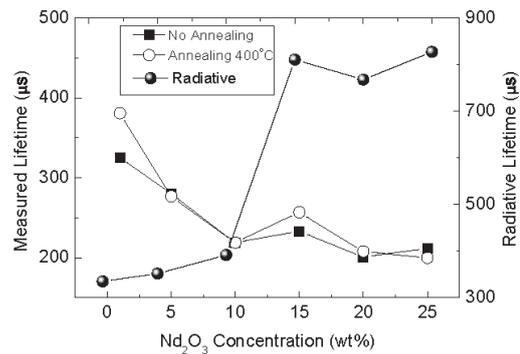


Fig. 6. ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ measured fluorescence lifetime (open circles), annealed samples (solid squares) and calculated radiative lifetime (solid spheres).

were carried out from the instant that the pump was switched off.

The fluorescence quenching lifetime decreases with increasing Nd^{3+} content following the equation [22].

$$\tau_f = \frac{\tau_0}{1 + (N/Q)^p} \quad (14)$$

where τ_0 is the fluorescence lifetime in the limit $\text{Nd} \rightarrow 0$, Q is the quenching concentration and p is a phenomenological parameter characterizing the steepness of the fluorescence decays curve. We observe that τ_f (open circles) is strongly affected by concentration quenching effect being reduced by ~47% when Nd^{3+} -doping increases up to 10 wt%. For $x = 15$ wt%, τ_f increases 7% and then decreases again. This trend is stable against temperature variation as verified by the lifetime measurement of an annealed sample at 400 °C for 24 h (solid squares). We also observe that τ_R slightly increases from $x = 0$ to $x = 10$ wt%, and then has a subtle increase for $x \geq 15$ wt%.

The stimulated emission cross section provides substantial information concerning to the potential laser application of a specific RE transition. It can be evaluated from the luminescence properties using the following equation [14]:

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A(J \rightarrow J') \quad (15)$$

where λ_p is the peak position, $A(J \rightarrow J')$ is the spontaneous emission rate and $\Delta\lambda_{eff}$ is the effective width of the emission band evaluated by:

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{I_{max}} \quad (16)$$

where $I(\lambda)$ is the emission intensity at the wavelength λ , and I_{max} is the intensity at the peak wavelength λ . Table 4 summarizes the calculation of the effective bandwidth, emission cross section peaks for both transitions at 890 and 1054 nm. In order to quantify the optical amplification performance, their product accounting for the gain figure of merit were also calculated. These values are in accordance with the values reported in the Ref. [6]. The effect of high Nd^{3+} concentration is the reduction of the effective bandwidth as well as of the emission cross sections. Usually for highly doped glasses, the inhomogeneous broadening and the reduction of the peak cross section tend to increase. However, our results have shown that both parameters reduce for Nd^{3+} content ≥ 15 wt%. In summary, even at high Nd^{3+} doping levels, the determined

Table 4The effective bandwidth ($\Delta\lambda_{eff}$), the peak emission cross sections (σ_{em}), and the gain figure of merit ($\Delta\lambda_{eff}\sigma_{em}$) for the 890 and 1054 nm emission from $Nd^{3+} {}^4F_{3/2}$ level.

	890 nm			1054 nm		
	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	$\sigma_{em} (\times 10^{-21} \text{ cm}^2)$	$\Delta\lambda_{eff}\sigma_{em}$	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	$\sigma_{em} (\times 10^{-21} \text{ cm}^2)$	$\Delta\lambda_{eff}\sigma_{em}$
1wt%	60.72	2.5	153.6974	54.15	23.0	1244.012
5wt%	61.94	1.8	112.9584	30.43	30.7	934.1439
10wt%	62.03	2.1	130.2074	34.00	30.3	1029.482
15wt%	57.02	1.2	68.71174	31.40	17.4	545.5118
20wt%	45.03	1.6	71.12562	31.94	16.7	532.534
25wt%	53.93	1.3	70.44168	32.61	16.8	546.4073

spectroscopic figures recommend these glasses as suitable hosts for laser or optical amplification at 890 nm and 1054 nm.

The behavior exhibited by the $Q_{(6)}$ parameter, Urbach energy, τ_R and the emission cross section are indicative, albeit not conclusive, that a change in the glass structure took place for Nd^{3+} content ≥ 15 wt%. Since the Nd–O bond has an ionic character with an electronegativity difference of $\Delta = 2.30$, which is higher than the P–O ($\Delta = 1.25$) and Pb–O ($\Delta = 1.11$) polar covalent bonds, the latter is more likely to be broken due to their smallest electronegativity difference when the Nd^{3+} content increases. Therefore, for Nd^{3+} concentration >10 wt% the glass matrix $Nd^{3+}:Pb_3(PO_4)_2$ would change resulting in alternative structures.

In the Fig. 7 we show the IR spectra of the glasses. The bands appearing around 1000 cm^{-1} are all assigned to vibrations of the P and O atoms belonging to different Q structures [27]. Even for high Nd^{3+} content the features related to P–O bonds remain. However, we observe that for $x \geq 20$ wt% the transmittance decreases in the region $\lambda > 2000 \text{ cm}^{-1}$ where vibration related to either the stretching of OH groups or the hydrogen bands –O–H ... O– are usually observed. In addition, an absorption around 1650 cm^{-1} appears. This vibration is assigned to either the P–O–H bridge or the OH-related band [28,29]. These results indicate the presence of OH groups in the glasses for $x \geq 20$ wt%. If a glass change occurs, the Nd^{3+} ions have to be electrostatically balanced. Based on the observations shown in Fig. 7, a possible phase change occurs when $Nd^{3+}:Pb_3(PO_4)_2$ compound transforms into neodymium(III) phosphate (NdO_4P) and Lead(II) hydroxide ($Pb(OH)_2$) compounds.

4. Conclusion

The effect of high doping level on lead phosphate glasses ($xNd:Pb_3(PO_4)_2$) have been investigated and revealed beneficial to the glass characteristics. High rare earth concentration, Nd_2O_3 up to 25wt%, was achieved and the glass phase was maintained. Supported by different spectroscopic techniques, namely, Judd–Ofelt

theory, Differential Thermal Analysis, and FT–IR, it was suggested that the $Pb_3(PO_4)_2$ glass network underwent compositional changes due to the high Nd^{3+} doping level, resulting in substantial amounts of Neodymium phosphate – NdO_4P – and lead hydroxide – $Pb(OH)_2$ compounds. This change in the spectroscopic characteristics of Nd^{3+} ions is expected when they are submitted to different environment. The spectroscopic analysis of the glass parameters indicate them as good hosts for lasing and/or amplification in the infrared region.

Acknowledgments

The financial support for this research by CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) and FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) is gratefully acknowledged. A.L.F. Novais was supported by a studentship from CAPES.

References

- [1] J.R. Bonar, M.V.D. Vermelho, A.J. McLaughlin, P.V.S. Marques, J.S. Aitchison, J.F. Martins, A.G. Bezerra, A.S.L. Gomes, C.B. deAraujo, Blue light emission in thulium doped silica-on-silicon waveguides, *Opt. Commun.* 141 (1997) 137–140.
- [2] J.R. Bonar, M.V.D. Vermelho, P.V.S. Marques, A.J. McLaughlin, J.S. Aitchison, Fluorescence lifetime measurements of aerosol doped erbium in phosphosilicate planar waveguides, *Opt. Commun.* 149 (1998) 27–32.
- [3] D.A. Rayan, Y.H. Elbasha, M.M. Rashad, A. El-Korashy, Optical spectroscopic analysis of cupric oxide doped barium phosphate glass for bandpass absorption filter, *J. Non-Crystalline Solids* 382 (2013) 52–56.
- [4] M.N. Rahaman, D.E. Day, B.S. Bal, Q. Fu, S.B. Jung, L.F. Bonewald, A.P. Tomsia, Bioactive glass in tissue engineering, *Acta Biomater.* 7 (2011) 2355–2373.
- [5] B.C. Sales, L.A. Boatner, Lead-Iron Phosphate-Glass – a stable storage medium for high-level nuclear waste, *Science* 226 (1984) 45–48.
- [6] H. Fares, I. Jlassi, S. Hraiech, H. Elhouichet, M. Ferid, Radiative parameters of Nd^{3+} -doped titanium and tungsten modified tellurite glasses for 1.06 μm laser materials, *J. Quant. Spectrosc. Ra* 147 (2014) 224–232.
- [7] G. Gupta, A.D. Sontakke, P. Karmakar, K. Biswas, S. Balaji, R. Saha, R. Sen, K. Annapurna, Influence of bismuth on structural, elastic and spectroscopic properties of Nd^{3+} doped zinc-boro-bismuthate glasses, *J. Luminescence* 149 (2014) 163–169.
- [8] I. Pal, A. Agarwal, S. Sanghi, M.P. Aggarwal, S. Bhardwaj, Fluorescence and radiative properties of Nd^{3+} ions doped zinc bismuth silicate glasses, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 332–338.
- [9] G. Zhang, F.F. Luo, X.F. Liu, G.P. Dong, Q. Zhang, G. Lin, Q.L. Zhou, J.R. Qiu, L.L. Hu, D.P. Chen, Nd-doped phosphate glass microstructured optical fiber laser, *Laser Phys.* 20 (2010) 1425–1427.
- [10] H.T. Tong, C. Kito, T. Suzuki, Y. Ohishi, Fabrication of highly nonlinear optical fibers with tellurite glass core and phosphate glass cladding, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1795–1803.
- [11] J.E. Shelby, Rare-earth as modifiers in oxide glasses, *Key Eng. Mat.* 94–9 (1994) 43–79.
- [12] E.A.F. Santos, W.F. Silva, M.T. de Araujo, M.V.D. Vermelho, I. Guedes, C.K. Loong, L.A. Boatner, C. Jacinto, Quantum efficiencies and thermo-optical properties of Er^{3+} , Nd^{3+} , and Pr^{3+} -single doped lead-indium-phosphate glasses, *J. Appl. Phys.* 106 (2009).
- [13] T.B. Brito, M.V.D. Vermelho, E.A. Gouveia, M.T. de Araujo, I. Guedes, C.K. Loong, L.A. Boatner, Optical characterization of Nd^{3+} - and Er^{3+} -doped lead-indium-phosphate glasses, *J. Appl. Phys.* 102 (2007).
- [14] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers, *J. Non-Crystalline Solids* 263 (2000) 318–341.
- [15] D.S.L. Weiss, R.D. Torres, S. Buchner, S. Blunk, P. Soares, Effect of Ti and Mg

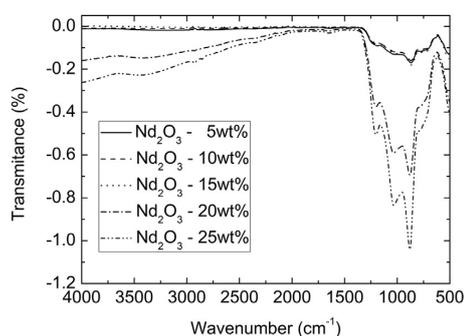


Fig. 7. Infrared spectrum of $xNd:Pb_3(PO_4)_2$, $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ and 25wt%.