

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Rogério Ribeiro Pezarini

**Influência da composição da matriz nas propriedades
espectroscópicas e luminescentes dos vidros Aluminosilicato de
Cálcio dopados com Er e Cr**

Maringá-PR

2016

Rogério Ribeiro Pezarini

**Influência da composição da matriz nas propriedades
espectroscópicas e luminescentes dos vidros Aluminosilicato de
Cálcio dopados com Er e Cr**

Tese apresentada à Universidade Estadual de
Maringá, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Antonio Medina Neto

Maringá-PR

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

P521i Pezarini, Rogério Ribeiro
Influência da composição da matriz nas propriedades espectroscópicas e luminescentes dos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er e Cr / Rogério Ribeiro Pezarini. -- Maringá, PR, 2016. xii, 96 f. : il. col. fig. tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

1. Vidros aluminosilicatos de cálcio. 2. Vidros aluminosilicatos de cálcio - Diferentes concentrações - Sílica. 3. Estado de oxidação de íon cromo. I. Medina Neto, Antonio, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 535.35

MRP-003535

*Dedico este trabalho à minha amada esposa Emanuela e aos meus pais João e
Marcília!*

AGRADECIMENTO

Quero primeiramente agradecer este trabalho à Deus;

Ao professor Dr. Antonio Medina Neto, pela paciência, atenção e dedicação, um exemplo de profissional.

A minha esposa Emanuela, grande mulher que sempre apoiou e confortou-me nos momentos mais difíceis. A meus pais, João e Marcília Pezarini, meus maiores exemplos de vida. Ao meu irmão, Rodrigo Pezarini.

Ao professor Dr. Juraci Aparecido Sampaio, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), por disponibilizar seu laboratório de produção das amostras. Ao grande Professor Dr. Wilson Ricardo Weinand, pelas diversas vezes em que também disponibilizou seu laboratório para realizarmos tratamentos térmicos em nossos materiais;

Aos Professores Dr. Antonio C. Bento, Dr. Jurandir H. Rohling que proporcionaram discussões para obtenção de melhores resultados, contribuindo também na parte experimental;

Agradeço aos grandes amigos conquistados nestes anos dentro do grupo GEFf que apresentamos aqui em ordem alfabética: Aline, Ana Claudia, Ângela, Denise, Elton, Giselly, Júlio, Leandro Herculano, Leandro Santana, Marcelo, Nicolaz, Otávio, Pablo, Patrick Thiago, Vinicius e Vitor, a todos vocês pelos diversos cafezinhos, discussões e descontração;

Agradeço ao doutorando Fábio Luiz Hegeto que compartilhou de seu tempo para nos auxiliar nas medidas de emissão/excitação.

Aos professores: Dr. Gutierrez, Dr. José Renato (Zé de Cobra), Dr. Robson (Pé de Cobra), pelas longas e produtivas “prosas”.

Aos funcionários do DFI-UEM, Marcio e Jurandir da Oficina da física e, em especial, às secretárias Akiko e Mônica pelos diversos esclarecimentos;

A todos que contribuíram de maneira direta ou indiretamente para a realização desta obra;

E por fim, as agências de fomento: CAPES, CNPQ, FINEP e FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA pelo incentivo financeiro.

A todos: Muito Obrigado!

A paciência e a perseverança sempre alcançam seus objetivos!

Albert Einstein.

RESUMO

Neste trabalho estudamos o efeito da composição da matriz nas propriedades espectroscópicas e luminescentes dos vidros aluminossilicato de cálcio (CAS) dopados com Er e Cr. Para o material dopado com 0,5% em massa de Er_2O_3 , foram estudadas amostras com diferentes composições variando a quantidade de sílica (SiO_2) de 7 a 55% (em massa). Estas amostras foram preparadas em forno a vácuo, a fim de eliminar a contribuição das Hidroxilas (OH^-), no processo de relaxação não radiativa. Nas amostras dopadas com érbio, verificamos que o tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ dos íons de Er^{3+} , diminui significativamente com o aumento da quantidade de sílica, resultado esse relacionado com aumento da energia de fônons. A partir da comparação do tempo de vida experimental com os obtidos pelo cálculo do modelo de Judd-Ofelt, observamos uma diferença de três ordens de grandeza, sendo os valores medidos aproximadamente mil vezes menor que os previstos pelo modelo teórico. Modelamos um sistema de equação de taxas considerando as principais interações nos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Er^{3+} e calculamos a probabilidade de transição não radiativa. Verificamos que o decaimento a partir do nível $^4I_{11/2}$ dos íons de Er^{3+} é governado pelo processo de relaxação multifônica. Para o estudo da dopagem com Cr foram preparadas amostras com 7% (LSCAS) e 34% (CAS34) de sílica dopadas com 0,1 e 0,5 % de Cr_2O_3 . Identificamos a formação de diferentes estados de valência: Cr^{3+} , Cr^{4+} e Cr^{6+} . Verificamos a presença do Cr^{6+} em ambas as composições, o qual foi identificado pela intensa banda de absorção na região do ultravioleta, associada a banda de transferência de carga. Nas amostras CAS34, verificamos a formação do estado de valência (+3) em simetria octaédrica com fraca interação com o campo cristalino, responsável pela larga banda de emissão centrada em 860 nm. Nas amostras LSCAS identificamos a presença do Cr^{4+} em simetria tetraédrica, responsável pela emissão na região de 1400 nm. E, por fim, constatamos que a formação dos estados de valência (+3) e (+4) são dependentes do número de oxigênio não-ligados no material hospedeiro e acreditamos que a concentração de sílica é o fator responsável pela formação das diferentes configurações de valência.

palavras-chave: vidros; tempo de vida; estados de valência; concentração de sílica.

ABSTRACT

The effects of matrix composition on the spectroscopic properties of calcium aluminosilicate glasses (CAS) doped with Erbium (Er) and Chromium (Cr) were studied in this work. Different matrix composition with silica ranging from 7 to 55 wt% were considered by keeping the amount of Er_2O_3 constant (0.5 wt%). In order to prevent the occurrence of OH^- , sample synthesis was carried out under vacuum atmosphere condition. Samples containing these silica proportions are referred as low silica calcium aluminosilicate and calcium aluminosilicate, respectively. For the samples doped with Er, the lifetime of Er^{3+} ($^4\text{I}_{11/2}$) showed a significant decrease by increasing amount of silica, which was related to an increase of phonon energy. By comparing the experimental lifetime with those obtained theoretically by the Judd-Ofelt model, we observed a difference of three orders of magnitude, i.e., the values measured were about thousand times smaller than those predicted by the theoretical model. To calculate the probability of non-radiative transitions, we have established a system of equations taking into account the major interactions of calcium aluminosilicate glasses doped with Er^{3+} . We found that the decay process from the $^4\text{I}_{11/2}$ level of Er^{3+} is ruled by multiphonon relaxation process. With regard to study the effects of Cr, matrices with 7 and 34 wt% of silica were doped with 0.1 and 0.5 wt% of Cr_2O_3 . Different valence states, namely Cr^{3+} , Cr^{4+} and Cr^{6+} were observed in the samples. The presence of Cr^{6+} were observed in both compositions evidenced by the intense absorption band in the ultraviolet region, which is associated with charge transfer band. In CAS34 samples, we noted the formation of the (+3) valence state in octahedral symmetry with weak interaction with the crystal field. This valence state is the origin of the intense broadband emission centered at 860 nm. In the case of LSCAS samples, the valence state observed was Cr^{4+} in tetrahedral symmetry, resulting in an emission band at 1400 nm. As a final point, we verified that the formation of (+3) and (+4) valence states depends on the number of non-bridging oxygen (NBOs) in the host material. We think that silica concentration is the central issue accountable for the formation of different valences.

keywords: glass; lifetime; valence states; silica concentration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura de um sólido: (a) cristalino; (b) o mesmo composto não cristalino[21].	5
Figura 2: Representação esquemática do conceito de transição vítrea, T_g [21].	6
Figura 3: Diagrama de fase do sistema ternário CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [16].	9
Figura 4: Ilustração da distribuição radial das funções de onda dos elétrons 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p para os íons de Cério[34].	12
Figura 5: Desdobramento da camada 4f [2].	13
Figura 6: Diagrama de níveis de energia para o Er ³⁺ em hospedeiros vítreos [16].	14
Figura 7: Processo de emissão espontânea	17
Figura 8: Processo de emissão estimulada.	17
Figura 9: Representação simplificada do processo de AEE [16].	21
Figura 10: Ilustração do processo de “ <i>Upconversion</i> ” envolvendo dois íons interagentes de mesma espécie. Em (a) ambos os íons no estado excitado e em (b) o resultado da interação [16]	22
Figura 11: Diagrama esquemático do processo de transferência de energia por relaxação cruzada [45].	24
Figura 12: Transmitância no infravermelho para amostra de CaO-Al ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ [53].	25
Figura 13: À esquerda representamos o sítio com simetria octaédrica, e à direita sítio com simetria tetraédrica [11].	32
Figura 14: Desdobramento do orbital d com simetria octaédrica[59].	33
Figura 15: Desdobramento do orbital d com simetria tetraédrica[59].	34
Figura 16: Distribuição eletrônica dos elétrons numa configuração d ³ com distorção octaédrica[54].	35
Figura 17: À direita representamos um complexo hipotético do tipo (MT)A ₄ B ₂ e à esquerda, o desdobramento para o nível <i>d</i> [31].	36
Figura 18: Desdobramento do nível fundamental ³ F para o nível d ² com simetria octaédrica [62].	37
Figura 19: Diagrama de energia proposto por Tanabe-Sugano. Campo cristalino como simetria (a) 3d ³ octaédrica e (b) 3d ² tetraédrica [66,67].	39
Figura 20: A figura é uma ilustração dos componentes que compõe o sistema de produção de vidros em vácuo [30,41,61].	41
Figura 21: Montagem da técnica de Tempo de Vida [1].	46

Figura 22: Arranjo para medidas de luminescência	47
Figura 23: Montagem para as medidas de excitação/emissão[68].	48
Figura 24: Absorção óptica em função da concentração de sílica para as amostras de CAS dopada com Er, subtraído a linha de base. Em relação a amostra LSCAS, os demais espectros foram deslocados de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ [41].	50
Figura 25: Curvas de decaimento luminescente utilizados para determinação do tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ das amostras LSCAS e CAS55. Linhas contínuas: ajuste exponencial.	51
Figura 26: Tempo de vida para o nível $^4I_{11/2}$ do Er obtidos pelas curvas de decaimento luminescente para a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da concentração de sílica para as amostras CAS:Er(0,5%). A linha contínua é apenas um guia visual.	52
Figura 27: Espectro de emissão das amostras CAS dopadas com Érbio para as diferentes quantidades de sílica.	53
Figura 28: Ilustração do diagrama de energia para o Er ³⁺ com os principais mecanismos de relaxação radiativas e não-radiativas.	55
Figura 29: Diagrama de energia simplificado para o Er ³⁺	57
Figura 30: Taxa de decaimento por relaxação multifônica para as diferentes concentrações de Sílica. A linha em preto é apenas um guia visual.	59
Figura 31: Espectro Raman para as amostras LSCAS e CAS com diferentes quantidades de Sílica [61].	61
Figura 32: Energia de fônons em função da quantidade de sílica.	62
Figura 33: Ajuste da taxa de decaimento por multifônons utilizando β como parâmetro de ajuste na equação (40).	63
Figura 34: Comparação entre os comportamentos da condutividade térmica [61] e do parâmetro β em função da quantidade de SiO ₂ para os vidros CAS e LSCAS.	64
Figura 35: Comparação do comportamento da taxa de decaimento não radiativo (W_{NR}) e a eficiência de transferência de energia (η_{ET}) [30] em função da quantidade de SiO ₂	64
Figura 36: Espectro de absorção das amostras LSCAS e CAS34. No detalhe da figura apresentamos a região entre 250 e 500 nm.	65
Figura 37: Espectros de absorção das amostras CAS34, (a) e (b), e LSCAS (c) e (d) dopadas com Cr ₂ O ₃ na região entre 20000 cm^{-1} (500 nm) e 42000 cm^{-1} (~240 nm) com os respectivos ajustes gaussianos.	66
Figura 38: Espectro de absorção na região VIS e IV próximo para as amostras CAS34 dopadas com (a) 0,1 % em massa Cr ₂ O ₃ e (b) 0,5 % em massa Cr ₂ O ₃	69
Figura 39: Espectro de absorção na região VIS e IV próximo para as amostras LSCAS dopadas com (a) 0,1 % em massa Cr ₂ O ₃ e (b) 0,5 % em massa Cr ₂ O ₃	73

Figura 40: Espectros de emissão para as amostras CAS34:Cr excitadas em: (a) 650 nm e (b) 450 nm.....	78
Figura 41: Os espectros com excitação em 450 nm nas amostras (a) CAS34:0,1Cr2O3 e (b) CAS34:0,5Cr2O3. Na (c) CAS34:0,1Cr2O3 e (d) CAS34:0,5Cr2O3 as amostras foram excitadas em 650 nm.....	79
Figura 42: Espectros de emissão das amostras LSCAS:Cr excitadas em (a) 610 nm e (b) 450 nm.	80
Figura 43: Espectros de emissão das amostras LSCAS dopadas com (a) 0,1 e (b) 0,5 % em massa de Cr ₂ O ₃ , bombeadas em 610 nm.	81
Figura 44: Mecanismo de transferência de energia entre os íons de Cr ⁴⁺ em sítios de campo alto e baixo nos vidros aluminossilicato [67].	83
Figura 45: Espectro de Excitação para as amostras CAS34 dopadas com (a) 0,1 % em massa e (b) 0,5 % em massa de Cr ₂ O ₃	84
Figura 46: Espectro de excitação das amostras LSCAS dopadas com (a) 0,1 % em massa e (b) 0,5 % em massa de Cr ₂ O ₃	86
Figura 47: Mapas de emissão/excitação das amostras CAS34:0,1Cr mostrada na parte superior da figura e para a LSCAS:0,1Cr na parte inferior.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros descritivos da relaxação multifônica dos TR nos vidros [45]].	19
Tabela 2: Relação da quantidade de precursor para produção de amostras intermediárias [21].	43
Tabela 3: Porcentagem em massa dos precursores óxidos utilizados para a preparação das amostras [41].....	43
Tabela 4: Porcentagem em massa dos precursores óxidos utilizados para a preparação das amostras através do método comercial.....	43
Tabela 5: Resultados para os tempos de vida experimental e teóricos.	52
Tabela 6: Parâmetros utilizados para o ajuste do modelo de Miyakawa- Dexter às taxas de decaimento de multifônons.	61
Tabela 7: Posição dos picos de máxima absorção obtidos através dos ajustes gaussianos em nanômetros.....	66
Tabela 8: Parâmetros de Campo Cristalino para o Cr ³⁺ nas amostras CAS34:Cr.....	71

SUMÁRIO

AGRADECIMENTO.....	IV
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
INTRODUÇÃO.....	1
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 Vidros.....	4
2.2 Vidros Aluminossilicato de Cálcio.....	7
2.3 Terras Raras.....	10
2.3.1 Érbio.....	14
2.4 Mecanismos de Transferência de Energia.....	16
2.4.1 Emissão Radiativa.....	17
2.4.2 Relaxação por Multifônons.....	18
2.4.3 Conversão ascendente de energia.....	20
2.4.4 Absorção do estado excitado.....	21
2.4.4.1 Efeito cooperativo.....	22
2.4.4.2 Relaxação Cruzada.....	23
2.4.5 Impurezas.....	24
2.4.6 Teoria de Judd-Ofelt.....	26
2.5 Teoria de Campo Cristalino.....	31
2.5.1 Cromo e a classe dos Metais de Transição.....	37
PRODUÇÃO DE AMOSTRAS.....	40
3.1 Método de produção de amostras por fusão ao ar.....	40
3.2 Método de produção de amostras em forno a vácuo.....	41
3.2.1 Amostras utilizadas.....	42
3.2.2 Corte e polimento das amostras.....	44
TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS.....	45
4.1 Absorção óptica.....	45
4.2 Tempo de vida.....	45
4.3 Luminescência.....	46

4.4 Excitação/emissão e mapas de excitação.....	48
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 Resultados para as amostras dopadas com érbio.....	50
5.2 Resultados para as amostras dopadas com cromo.....	65
CONCLUSÃO.....	88
PERSPECTIVAS FUTURAS	90
REFERÊNCIAS	91

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os lasers de estado sólido, amplamente utilizado nas áreas da indústria, medicina e pesquisa científica, em sua maioria, tem como meio ativo cristais dopados com elementos da classe dos lantanídeos, terras-raras (TR), ou metais de transição (MT), devido à alta eficiência quântica, boa difusividade térmica e um baixo coeficiente de expansão térmico [1].

Entretanto, a produção de um cristal requer alta tecnologia, limitando sua produção a um pequeno número de pessoas no mundo [1]. Neste sentido, pesquisadores da área vidreira têm buscado por materiais alternativos e com propriedades físicas que se assemelham à dos cristais e tem encontrado no vidro uma possível solução.

O vidro por ser um material de grande aplicabilidade - desde objetos domésticos e de decoração até equipamentos de alta tecnologia, como o laser - sua produção é relativamente simples, o custo de produção é menor, possui alta solubilidade dos íons dopantes em algumas matrizes, podem apresentar uma larga janela de transmissão óptica [1,2], alta resistência a choques térmicos e alta eficiência quântica entre outros fatores que os tornam ainda mais atraente. Diante desta gama de possibilidades, o Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) e o Grupo de Espectroscopia Óptica e Propriedades Termofísicas (GEOPT) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) tem voltado sua atenção a possibilidade de produção de vidros dopados com terras raras e metais de transição que apresentam emissão na região do infravermelho próximo, uma vez que as possibilidades de aplicação são diversas como em: dispositivos fotônicos, amplificadores ópticos, chave óptica dentre outros [3].

Neste contexto, os estudos das matrizes aluminossilicato de cálcio (CAS) e aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopados com terras raras e metais de transição tem mostrado resultados muito promissores [4].

O vidro LSCAS, em especial, apresenta um conjunto de propriedades físicas que o classifica como um excelente candidato na aplicação de meio ativo em lasers de estado sólido. Dentre as quais podemos destacar a alta eficiência quântica de fluorescência, larga janela de transparência óptica que se estende desde a região do UV (~250nm) até o infravermelho (5 μm); quando preparado em vácuo, e energia de fônons menor que os vidros

CAS. Contudo, tanto os vidros CAS como os LSCAS apresentam alta condutividade térmica, alta dureza, alta resistência a variações abruptas de temperatura e alto valor de temperatura de transição vítrea (T_g) tornando-os promissores no campo de aplicações tecnológicas [5–7].

Contudo, quando utilizamos as terras raras ou metais de transição como dopante nos materiais vítreos ou cristalinos, efeitos que não são esperados segundo os princípios da mecânica quântica (Regra de Laporte) para estes íons isolados, são observados, sendo necessário o uso de modelos mais específicos, como o de Judd-Ofelt e Tanabe-Sugano para compreendê-los. Neste sentido, podemos inferir que a matriz desempenha um papel importante nos efeitos resultantes das interações com o íon dopante quando incorporado em um meio sólido. Desta forma, compreender os efeitos que a matriz hospedeira pode exercer sobre o íon dopante torna-se de grande valia.

O comportamento luminescente dos íons de TR foi descrito teoricamente em 1962 pelos pesquisadores B. R. Judd [8] e G. S. Ofelt [9]. O modelo proposto por Judd e Ofelt foi obtido de maneira independente e brilhante e prevê, com boa aproximação, o comportamento luminescente dos íons de terras raras e possibilita calcular as probabilidades de transição radiativa, bem como os tempos de vida radiativos e as taxas de ramificação dos níveis de energia dos íons terras raras dentro da configuração $4f$ considerando a mistura dos estados $4f^n$ e $5d$ por dipolo elétrico forçado. Em homenagem aos pesquisadores esse modelo ficou conhecido como teoria de Judd-Ofelt (JO) [10] e a utilizamos neste trabalho afim de comparar nossos resultados com o esperado por meio do modelo e assim estudar o efeito da relaxação multifônica nos vidros. Como trataremos na sessão de fundamentação teórica, a teoria foi elaborada para materiais cristalino e em diversas situações podemos estendê-la para estudar os materiais vítreos.

Embora o modelo de Judd-Ofelt seja uma excelente ferramenta na previsão de transições dos TR dentro da configuração $4f^n$, este modelo descreve muito bem os resultados considerando a estrutura de um cristal livre de efeitos dissipativos, de maneira que os resultados obtidos por meio da mesma são puramente teóricos e podem diferir dos obtidos experimentalmente. Quando um íon terra rara é incorporado em uma matriz, seja um cristal ou um vidro, diversas interações podem ocorrer e na maioria das vezes causando redução na intensidade do sinal luminescente. Diante disso, podemos pensar nessas interações como efeitos que resultam na dissipação de energia e neste âmbito devemos incluir efeitos como: transferência de energia, interação entre íons doadores-aceitadores - podendo ser de mesma espécie ou não - relaxação cruzada e relaxação multifônica para compreender qual é o principal efeito responsável pela dissipação de energia. Como mostraremos no decorrer deste trabalho, acreditamos que dentre os mecanismos de perda de energia a relaxação multifônica é o principal responsável por perdas energéticas nos materiais sólidos, uma vez que os

átomos da rede hospedeira estão constantemente vibrando, e em determinadas frequência, podem induzir decaimentos não radiativos, que são mais rápidos que os luminescentes.

Além dos TR, existe uma outra classe de elementos de potencial aplicação tecnológica que pode ser utilizada na dopagem dos vidros, que são os metais de transição. Contudo, diferentemente das terras raras, a teoria desenvolvida por Judd-Ofelt não é capaz de prever as transições envolvendo os íons do nível $3d$ [11] sendo necessário recorrermos ao modelo de campo cristalino proposto em 1954 por Tanabe-Sugano [12], que prevê com boa precisão as transições eletrônicas desses elementos.

Dentro da classe dos metais de transição, o Cromo (Cr) apresenta uma potencial aplicação em lasers de estado sólido devido à larga banda de emissão na região do infravermelho (IV) próximo podendo formar diferentes estados de oxidação, possibilitando verificar se o ambiente hospedeiro desempenha alguma influência sobre a valência final do íon dopante formado.

Embora a grande maioria dos materiais, vidro ou cristal, dopados com Cr apresentem o íon no estado trivalente (Cr^{3+}), resultando em emissão na região do IV próximo, estudos feitos com lasers sintonizáveis de YAG dopados com íons de Cr^{4+} tem conseguido emissões em comprimento de ondas maiores, entre 1,1 e 1,6 μm , estimulando o interesse da comunidade científica [4]. Com a emissão dos íons tetravalentes de Cromo no intervalo de aproximadamente 500 nm na região do IV próximo, sua aplicação em lasers sintonizáveis é potencializada [13,14]. Além disso, no campo da telecomunicação a busca por uma nova linha de transmissão de dados, entre 1,3 e 1,4 μm [15] pode fazer dos íons de Cr^{4+} um excelente candidato. Contudo, o controle para que a formação da valência (+4) seja formada deve ser considerado bem como o ambiente hospedeiro, e neste sentido, buscamos compreender como a mudança no ambiente hospedeiro pode influenciar no estado de oxidação final dos íons de cromo.

Nesta tese, estudamos a influência da composição da matriz vítrea aluminossilicato de cálcio, em particular da quantidade de sílica, nas propriedades luminescentes dos íons de érbio e de cromo. No caso específico do érbio, foram calculados os tempos de vida radiativos do nível $^4I_{11/2}$ (~ 980 nm) em função da concentração de sílica e comparamos com os valores esperados através da teoria de JO e modelamos um sistema de equações de taxas a fim de estimar a probabilidade do decaimento não radiativo entre o nível $^4I_{11/2}$ e o nível metaestável $^4I_{13/2}$ (~ 1530 nm). Já para o íon de cromo, verificamos a influência que a concentração de sílica desempenha no estado de valência final formado nas amostras vítreas.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Abordaremos neste capítulo o conceito de vidro e da matriz CAS e LSCAS de maneira resumida. Apresentamos as principais características dos dopantes utilizados em nosso estudo, érbio e cromo, e as interações que podem ocorrer com esses materiais ao serem incorporados nos vidros óxidos utilizados nesse trabalho, bem como o modelo de Judd e Ofelt, no que se refere as transições devido ao semipreenchimento da camada $4f$, bem como os conceitos básicos sobre a teoria de campo ligante e o modelo proposto por Tanabe-Sugano para entendimento das transições dos íons com o nível $3d$ semipreenchido.

2.1 Vidros

Os vidros são objetos conhecidos desde a antiguidade, 4500 anos a.C.[16]. Sua aplicação apresenta uma gama de possibilidades, podendo ser utilizado como simples objetos de decoração até dispositivos de aplicações tecnológicas como: amplificadores e chaveamento óticos, fibras óticas e meio ativo em lasers de estado sólido [2, 17, 18].

A história do vidro pode ser tratada como uma lenda [2], uma vez que não se sabe com exatidão como realmente foi descoberto. Todavia, o primeiro relato a respeito desse material parece ter sido feito pelos mercadores fenícios que, ao desembarcarem nas areias da praia do Mar Mediterrâneo, acenderam uma fogueira sob a areia da praia e a protegeram do vento utilizando objetos a base de natrão; um mineral composto por carbonato de Sódio, Na_2CO_3 . Com o esfriar da fogueira os mercadores observaram objetos reluzentes próximos a ela e pode ter sido essa a primeira observação do vidro. Considerando a situação dos mercadores, ao acenderem a fogueira na areia, que é rica em sílica (SiO_2), o óxido de cálcio (CaO) presente em conchas do mar e o natrão que utilizaram para proteger a fogueira pode ter ocorrido a fusão e resfriamento destes compostos, produzindo os objetos reluzentes. Existem relatos de que os homens das cavernas já utilizavam lascas de vidros, formados por resíduos vulcânicos, a obsidiana, que é uma rocha constituída quase que na íntegra por dióxido de silício (SiO_2), como ferramentas e armas[19], porém são apenas relatos. A

verdadeira história da descoberta dos vidros não sabemos, mas mesmo sem conhecer a origem desses materiais, pesquisadores têm despendido grandes esforços na tentativa de potencializar a utilização desses materiais nos meios tecnológico e uma indagação que nos vem à mente: o que é o vidro que desperta tanto interesse científico?

Responder essa pergunta não é simples, pois definir o vidro é necessário levarmos em conta dois fatores: o caráter estrutural e as propriedades físico-químicas do mesmo.

Quanto à parte estrutural do vidro podemos utilizar a ideia de Zachariasen [20] proposta em 1932, em que os vidros são definidos como uma rede tridimensional livre de simetria e ausência de periodicidade de longo alcance; fator primordial na diferenciação entre o cristal e o vidro. Além disso, as forças interatômicas presentes nesses materiais são comparáveis a dos cristais correspondentes [21].

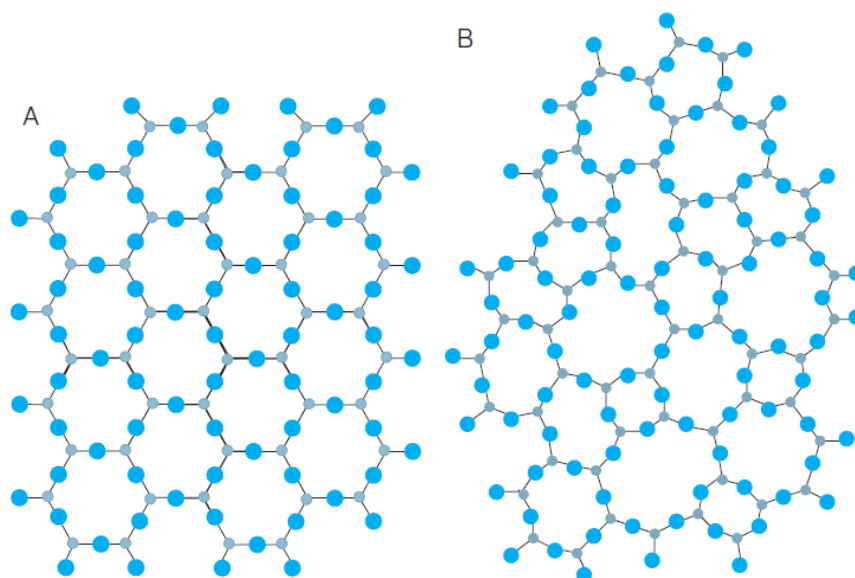


Figura 1: Representação da estrutura de um sólido: (a) cristalino; (b) o mesmo composto não cristalino[21].

Na Figura 1 mostramos uma representação simplificada da estrutura bidimensional da rede cristalina de um composto na forma de um cristal Fig.1(a) e o mesmo composto na forma vítrea Fig.1(b). Conforme mostrado na Figura 1(b), os materiais vítreos apresentam uma estrutura desordenada, fundamental para sua formação, o que não significa que todos os arranjos desordenados são capazes de formar o vidro. Neste sentido, houve-se a necessidade de se definir, de um modo geral, o conceito de vidro, uma vez que sólidos não-cristalinos ou amorfos podem não serem materiais vítreos.

Neste sentido, Gupta [22] define e difere um sólido não-cristalino de um sólido amorfo e afirma que o vidro é um sólido amorfo, mas com propriedades termodinâmicas diferentes. Segundo o autor, o sólido não-cristalino é um material com ausência de periodicidade de longo

alcance e de simetria da rede, enquanto que o vidro, por definição, é um sólido não-cristalino, amorfo e que obrigatoriamente apresenta uma temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea, T_g , pode ser entendida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à variação abrupta da temperatura, uma repentina alteração no calor específico e no coeficiente de expansão térmico em relação as suas respectivas fases cristalinas e líquida[23].

Na Figura 2 apresentamos um diagrama ilustrativo do que pode ocorrer quando um líquido se resfria e irá nos auxiliar no entendimento da formação de um vidro.

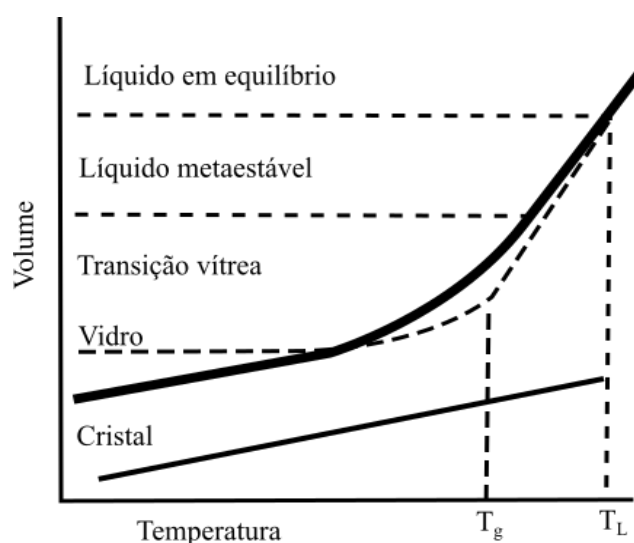


Figura 2: Representação esquemática do conceito de transição vítrea, T_g [21].

De acordo com o que se propõe na Figura 2, os materiais fundentes quando se encontram numa temperatura acima da temperatura de fusão, T_L , ao serem resfriados podem formar tanto o vidro como o cristal, portanto a forma como se dá o resfriamento é fundamental para obtenção do vidro. Considerando um material fundente, inicialmente a uma temperatura acima de T_L e que passa a ser resfriado lentamente, ao atingir a temperatura de equilíbrio do líquido pode ocorrer, a partir desse ponto, uma grande redução em seu volume, representado pela linha vertical tracejada, representando que os átomos estão se estruturando dentro de um volume de maneira organizada, resultando em cadeias simétricas de longo alcance periódico e caso o resfriamento continue na mesma taxa, acarretará num melhor preenchimento dos espaços entre as cadeias formadas pelos átomos formando um cristal. No entanto, quando o material fundente se encontra numa temperatura acima de sua temperatura de fusão e o resfriamento se dá de maneira brusca, os átomos não conseguem se organizar como no cristal, e uma rede aleatória é formada, isto é, uma rede sem simetria e sem periodicidade, conforme apresentado na Figura 1(b). Diante disso, nota-se que o tempo de resfriamento é

um fator importante e podemos pensar até como um fator limitante, pois não permite aos átomos se agrupem de maneira ordenada [24].

A situação apresentada é uma das condições para formar o vidro, entretanto, além do processo de resfriamento é necessário ainda que o material fundente apresente uma temperatura de transição vítrea, T_g , para que seja possível formar o vidro, e esta temperatura de transição está representada pelo ponto de intersecção obtido por meio de uma extrapolação no gráfico da Figura 2 (linha pontilhada com uma curva suave próximo a T_g).

Assim como nos cristais, mesmo após o resfriamento abrupto, o volume do fundente continua sendo reduzido devido a atenuação da amplitude de vibração dos átomos em torno de sua posição fixa. Então, podemos relacionar a temperatura de transição vítrea com o chamado efeito de relaxação estrutural, em que as variáveis termodinâmicas, calor específico e expansão térmica, apresentam comportamentos diferentes e a viscosidade do material aumenta significativamente aumentando a rigidez do vidro formado. É válido ressaltar que T_g não é uma temperatura fixa e pode variar, por exemplo, com o composto ou com a atmosfera em que o material é produzido.

2.2 Vidros Aluminosilicato de Cálcio

As matrizes vítreas que utilizamos nesse trabalho vem sendo estudadas a bastante tempo. Shepard e colaboradores [25] são referências nessa área dedicando atenção ao sistema ternário MgO-CaO-Al₂O₃ e a descrição da formação dos vidros aluminosilicato de cálcio com uma fase estável na presença de pequenas quantidades de sílica, obtendo um melhor intervalo de transição vítrea. Davy [26] produziu em forno à vácuo amostras contendo sílica e observou além da fase estável uma ampla janela de transparência óptica, desde 5 μm, até a região do ultravioleta (UV) [2], potencializando as aplicações desses vidros. O autor relata também que propriedades como o campo cristalino de curto alcance e ligações de natureza covalente mostraram-se superiores as observadas até aquele momento [27].

Os vidros produzidos ao ar como atmosfera apresenta uma região de absorção entre 2,8 e 3,2 μm devido a hidroxila (OH⁻), que dependendo da aplicação passa a ser de extrema relevância, por exemplo, em lasers de estado sólido para aplicações cirúrgicas nessa região espectral [28]. Como o corpo humano é composto por aproximadamente 70% de água e que apresenta alta absorção na região de comprimento de onda correspondente a absorção da hidroxila OH⁻, ou seja, o próprio material se encarregaria de absorver a energia a ser utilizada num tratamento biomédico. De fato, eliminar o composto OH⁻ nos vidros contribuiu para a

expansão da janela de transparência óptica, além de melhorar propriedades como a emissão dos materiais.

Neste sentido, o trabalho feito por Udo [29] mostrou que o vidro LSCAS dopado com íon de Itérbio produzidos em forno de fusão a vácuo, ou seja, livre de OH⁻, apresentou altas taxas de emissão na região de 980 nm, chegando a atingir uma eficiência de aproximadamente 99%. Mesmo não estando na região espectral da hidroxila, a produção de amostras codopadas com Er e Yb pode resultar no decaimento nessa região de comprimento de onda associada a transição eletrônica do nível $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (~ 2,8 μm) sendo, portanto, absorvida pelo composto OH⁻.

Produzir vidros em forno a vácuo melhorou significativamente as propriedades desses materiais. Entretanto, o Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) tem dedicado esforços para compreender a função desempenhada pela sílica nesses vidros, produzindo materiais com baixa concentração sílica, de 7% até materiais com 65% em massa [19]. Por exemplo, Steimacher [1], observou que o aumento da concentração de sílica nos vidros melhora a qualidade óptica, bem como, reduz significativamente o coeficiente térmico do caminho óptico. Farias [16] mostrou que a influência da concentração de sílica nos vidros CAS quando co-dopados com Yb:Er podem reduzir o efeito de conversão ascendente de energia (*upconversion*) na região do visível e aumenta a intensidade de emissão na região de 1500 nm. Barboza [2] verificou que o aumento da quantidade de sílica, de 7% (LSCAS) para 34% (CAS34), co-dopadas com Yb:Er apresentam uma maior eficiência nos processos de transferência de energia. Viana [30] trata dos diferentes estados de oxidação dos íons de Európio e Titânio onde aponta evidências para a redução de Eu³⁺ para Eu²⁺ com o aumento da concentração de sílica e afirma que menores concentrações de sílica faz com que os íons de Eu ocupem sítios com alta simetria e são influenciados mais fortemente pela ação do campo cristalino.

Conforme os textos mostrados nas literaturas [1,2,30] as propriedades ópticas são melhoradas com a adição de sílica. Porém é válido destacar que obter uma fase estável com a adição de sílica nas matrizes a base de aluminato de cálcio não é trivial, mesmo porque os óxidos puros de Al₂O₃ e CaO apresentam altas temperaturas de fusão, entre 2100 e 2600 °C, respectivamente [32]. O interessante é que ao ser adicionado sílica ao vidro aluminato de cálcio a temperatura de fusão do eutético é reduzida permitindo ser produzido em temperaturas mais baixas, próximas de 1600 °C.

Os vidros CAS produzidos em ar com diferentes concentrações de sílica, variando de 0 a 70% em massa, foram estudados por Shelby [24]. Os resultados mostraram diferentes separações de fase para o sistema ternário (Al₂O₃-CaO-SiO₂), apresentando fases cristalina e vítreas para as mais diferentes concentrações de sílica. O diagrama de fases ternário obtido por Shelby é mostrado na Figura 3.

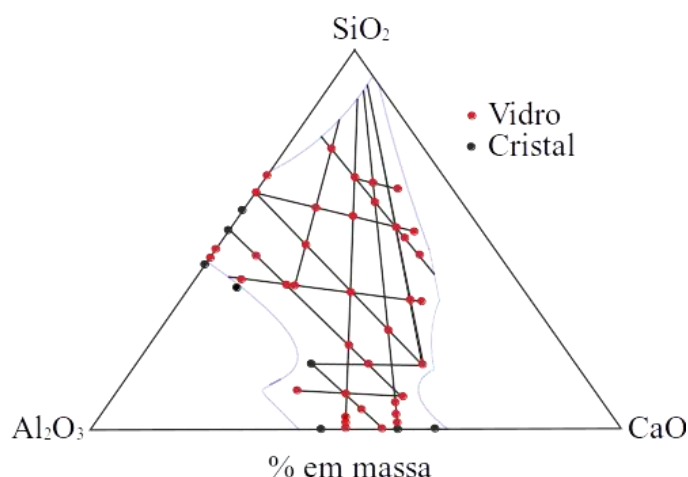


Figura 3: Diagrama de fase do sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ [16].

Observamos a partir da Figura 3 que no sistema ternário é possíveis regiões de formação de fase vítrea (pontos vermelhos) e de fase cristalina (pontos pretos). Sobre o eixo horizontal, os vidros aluminato de cálcio são formados quando as concentrações do óxido de alumina estão entre 38 e 65%, em massa [32]. Ainda segundo o autor, a produção desse vidro é difícil, exigindo altas temperaturas, mas que a adição de sílica reduz a temperatura do eutético e possibilita a vitrificação.

Devido as boas propriedades térmicas, mecânicas e óticas que os vidros aluminosilicato de cálcio tem apresentado, pesquisadores como Neuville e colaboradores [33] dedicaram esforços na tentativa de compreender o caráter estrutural desses vidros e afirmam que há diferentes domínios para os íons de *Al* e de *Si* quando variam a concentração de sílica. Huang e Berman [34] estudaram os vidros aluminosilicato de cálcio e focaram na razão Al_2O_3/CaO . Os resultados permitiram concluir que o óxido de cálcio, provoca uma ruptura da estrutura da rede do vidro intermediando o óxido de alumina, induzindo-o a formar uma estrutura com coordenação tetraédrica [23].

Dutt e colaboradores [35] relacionaram a estrutura do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica com a temperatura de máxima transição vítrea em função da adição de sílica. Os autores mostraram que o número de NBO por tetraedros de AlO_4^- diminui à medida que a concentração de sílica aumenta. Novatski [23] afirma que a adição de SiO_2 tende a reduzir o número de íons peróxidos, e por esta razão os íons rejeitados podem inicialmente aparecer na forma de radicais superóxidos, O_2^- , necessitando de maiores quantidades de cátions na rede ou íons com estado de valência maior para neutralizar as ligações do vidro formado.

A estrutura dos vidros aluminato de cálcio também foi estudada por Hannon e Parker [36] por meio de difração de nêutrons. Os resultados obtidos pelos autores permitiram concluir

que o alumínio apresenta uma estrutura coordenada tetraedralmente pelos oxigênios quando as composições são de 30 e 38% em massa de CaO e Al_2O_3 , respectivamente. Já para os efeitos termodinâmicos, Higby [37] relata que a concentração de 15 mol% é o limite máximo para se adicionar sílica nesse sistema e que a concentração de sílica influencia diretamente na quantidade de oxigênios não ligados (NBO), ou seja, diminuindo a quantidade de sílica no sistema ternário conduz ao aumento da quantidade de oxigênios livres e com isso alteração da estrutura da rede do vidro. Estudo das propriedades mecânicas e termo-ópticas para o vidro aluminossilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica têm sido realizados no GEFf ao longo dos anos estando mais bem detalhado nas referências [2,19,23].

Estudos sobre as valências dos íons dopantes, TR e MT, nos vidros CAS e LSCAS tem sido estudado e explicado em termos da concentração de sílica. Neste sentido, Farias [19] verificou que as propriedades luminescentes dos íons de Európio nos vidros aluminossilicato de cálcio aumenta expressivamente com o aumento da quantidade de sílica. A autora aponta que com o incremento da sílica ocorre redução de Eu^{3+} para Eu^{2+} devido a diminuição da basicidade óptica. Viana [31] também mostra evidência para a redução das valências dos íons de európio e titânio (Ti) com o aumento da concentração de sílica e associa o comportamento ao fato da rede apresentar menores quantidades de NBO.

2.3 Terras Raras

As TR são assim chamadas não por serem raros, mas por sua diversidade de aplicações nas mais diversas áreas, como na indústria do petróleo e do vidro, em ímãs permanentes, em materiais luminescentes e lasers [38].

Os Estados Unidos da América (EUA) já lideraram o mercado mundial de extração e exportação das TR, sendo atualmente, junto com o Japão, considerados os maiores importadores. Devido às restrições imposta pela política ambiental e o alto valor da mão-de-obra, os EUA cedeu o espaço de mineração das TR para a China, que atualmente lidera o mercado mundial [39]. Fatores como a maior reserva de TR do mundo, baixo valor da mão-de-obra e de ausência de políticas ambientais rigorosas contribuiu para que a China se tornasse líder nesse âmbito. Segundo o “*site*” da BBC [39] até o ano de 2010 a China exportava aproximadamente 40 milhões de toneladas de TR por ano, contudo, de 2012 em diante esse número tem sido reduzido, com o objetivo de proteger o meio ambiente, e sua quantidade de exportação está um pouco acima dos 30 milhões de toneladas ao ano.

O neodímio (Nd), tem um caráter altamente magnético, podendo ser utilizado na confecção de alto-falantes de tamanhos reduzidos e mais potentes, bem como em discos

rígidos, aumentando a velocidade de transferência de dados, e uma outra aplicação ainda como meio ativo em lasers de estado sólido. Elementos como o lantânio e o praseodímio também apresentam aplicações tecnológicas, o primeiro é bastante utilizado em lentes de câmeras e telescópios e o segundo para criar metais com alta resistência, geralmente empregados em motores de avião. Mas o que são esses elementos TR?

As TR formam um grupo de dezessete elementos químicos, quinze desses elementos pertencem a série dos lantanídeos, que de acordo com o número atômico seguem do lantânio (La, Z=57) ao lutécio (Lu, Z=71) e incluem o escândio (Sc, Z=21) e o ítrio (Y, Z=39). Apresentam propriedades químicas e físicas semelhantes e as configurações eletrônicas dos íons da série lantanídica são geralmente representadas por $[Xe]4f^n6s^2$ e $[Xe]4f^{n-1}5d6s^2$, em que n varia de 1 a 14 e $[Xe]$ representa a configuração eletrônica do gás nobre xenônio em seu estado fundamental.

Os elementos escândio e ítrio são os únicos que diferem da configuração base do elemento Xenônio (Xe) sendo representados pela configuração do Argônio e do Criptônio, respectivamente. O estado de oxidação mais estável dos lantanídeos em sua configuração natural são os íons trivalentes, contudo, íons de TR com estados bivalente e tetravalente podem ocorrer quando incorporados em material hospedeiros sólidos. Íons de európio e itérbio quando incorporados nos vidros podem formar estados estáveis com oxidação (+2) e (+3) e o cério, térbio, praseodímio e neodímio podem formar estados de oxidação (+4) [38].

Além disso, nos lantanídeos encontramos ainda o efeito da contração lantanídica, que pode ser entendida, para átomos multi-eletrônicos, como a diminuição do raio atômico provocada pelo aumento na carga nuclear em que parcialmente é compensada pela repulsão eletrostática entre os elétrons à medida que o número atômico dos elementos da série aumenta [34]. O aumento da carga nuclear efetiva provoca um aumento na atração entre núcleo e elétrons resultando na diminuição do raio atômico ou iônico. Desta maneira, os elétrons da subcamada $4f$ ficam blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$ por apresentarem funções de onda com raios médios menores que as funções de onda dos orbitais $5s$ e $5p$, impedindo que o campo cristalino interaja fortemente com os íons da camada $4f$ e possa ser tratado com um pequeno potencial perturbativo [17,32]. A Figura 4 ilustra, para os íons de cério, como é feita a blindagem lantanídica dos elétrons da camada $4f$ pelos demais orbitais em função dos raios médio dos orbitais $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ e $6p$.

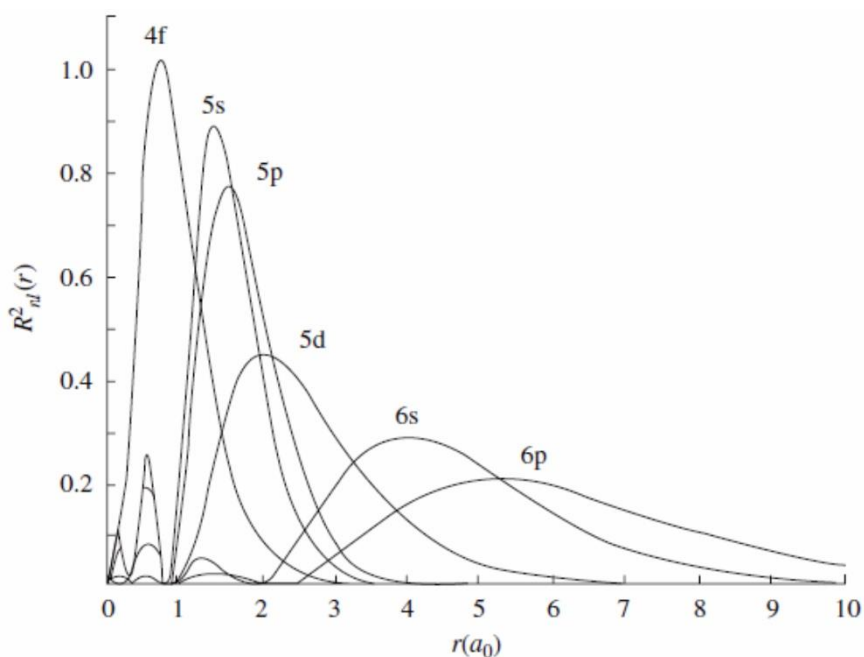


Figura 4: Ilustração da distribuição radial das funções de onda dos elétrons 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p para os íons de Cério[34].

A perturbação produzida pela ação do campo cristalino associada a vibrações da rede, mesmo que pequena é capaz de desdobrar os níveis de energia dentro da configuração 4f e este fenômeno é conhecido como efeito Stark. Com a blindagem eletrostática a interação com o campo cristalino produz linhas de emissão e absorção bastante estreitas dos TR, se comportando como íons livres quando incorporados em materiais sólidos ou líquidos, ou seja, a estrutura dos níveis de energia é afetada pelos átomos vizinhos de maneira moderada [40]. Nos vidros, no entanto, por apresentar uma estrutura desordenada, as bandas de emissão observadas são mais alargadas, isto porque cada íon sente a presença de um campo distinto resultando em diferentes posições dos picos de emissão e absorção [30].

As transições eletrônicas nos íons trivalentes da série dos lantanídeos, geralmente estão associadas a interações dos íons por dipolos elétricos e magnéticos, sendo a interação por dipolo elétrico a principal causadora. Contudo, as transições dentro da banda 4f provocadas por dipolos elétricos são proibidas segundo as regras da mecânica quântica (regra de Laporte). A proibição imposta pela teoria da mecânica quântica está relacionada com a paridade do operador momento de dipolo elétrico, pois os estados dentro da configuração 4f apresentam paridade ímpar e o operador dipolo elétrico é par e ao atuar sobre dois estados dentro da mesma configuração, a distribuição espacial do estado inicial e final serão as mesmas, resultando em uma probabilidade de transição nula.

Todavia, mesmo sendo proibida pelo princípio de Laporte, experimentalmente é possível observar tais transições e a solução para esse problema foi dada por B. R. Judd [8] e G. S. Ofelt [9], no ano de 1962. Os autores explicaram as absorções e emissões nos TR

considerando a ação de um potencial perturbativo gerado pela rede cristalina, suficiente para promover a mistura dos estados $4f^n$ com os estados $4f^{n-1}5d$ produzindo estados com paridades mistas. Desta forma, o operador momento de dipolo ao atuar sobre os estados de paridades mistas relaxa a regra e promove as transições via dipolos elétricos forçados. A teoria elaborada pelos autores considera a estrutura de um cristal e pode, em alguns casos, serem estendidas aos vidros [41]. Na seção 2.4.6 apresentamos, de maneira resumida, os aspectos principais da teoria, necessário para calcular os parâmetros utilizados neste trabalho. Todavia, caso o leitor tenha interesse em maiores detalhes, os mesmos podem ser encontrados nas referências[8–10].

As emissões e absorções radiativas que observamos nas TR na região do VIS e IV do espectro eletromagnético são decorrentes da abertura das subcamadas do nível $4f^n$ provocadas pelas interações: entre os elétrons e o núcleo do íon (H_0), entre os elétrons (H_e), entre os momentos orbital e de spin (H_{so}) e ainda entre o íon com o campo cristalino (H_{cc}) da matriz. Os termos entre parênteses denotam o Hamiltoniano das interações envolvidas.

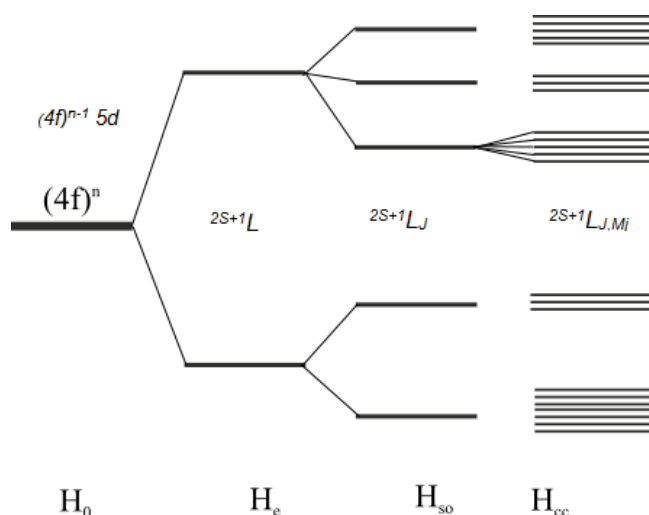


Figura 5: Desdobramento da camada $4f$ [2].

Na Figura 5 mostramos um diagrama de energia com as aberturas do nível $4f^n$ provocadas pelos diferentes termos do Hamiltoniano. De acordo com a figura, os termos $2S+1L$ são característicos da interação coulombiana existente entre os elétrons. Os momentos angulares: orbital total e de spin total são representados por L e S , respectivamente, e o momento angular total devido a todos os elétrons da banda $4f^n$ é dado por $J=S+L$. A interação spin-órbita combina os estados com diferentes números quânticos L e S e são responsável pelos níveis $2S+1L_J$, capaz de desdobrar as degenerescências do momento angular total em J níveis dados por $|L-S| < J < |L+S|$. O efeito Stark, mencionado anteriormente, é responsável pela interação do campo cristalino com os elétrons circundantes ao íon e abre cada nível J em $2J+1$ subníveis. A separação dos subníveis é dependente da simetria local e do número de

elétrons envolvidos no sistema. Como as transições dentro do nível $4f$ são consideradas proibidas, geralmente apresentam tempos de vida longos, da ordem de microssegundos ou milissegundos [30].

2.3.1 Érbio

Dentre os elementos das TR podemos dedicar uma atenção especial ao íon de Érbio, primeiramente por apresentar uma intensa banda de emissão na região de $1,5 \mu\text{m}$, permitida por dipolo elétrico e magnético, sendo utilizada na transmissão de dados como em amplificadores ópticos e a emissão em $2,8 \mu\text{m}$; interessante se considerarmos que lasers com emissão nessa região são de importância na medicina, coincidindo a região de emissão com a de forte absorção da água, possibilitando sua aplicação em processos cirúrgicos [2].

A configuração eletrônica dos íons de érbio em seu estado neutro pode ser representada por $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$, porém ao ser incorporado em sólidos como o vidro, geralmente apresentam o estado de oxidação trivalente e sua configuração eletrônica é representada por $[\text{Xe}]4f^{11}$. Na Figura 6 apresentamos um esquema simplificado do diagrama de energia dos íons de Er^{3+} .

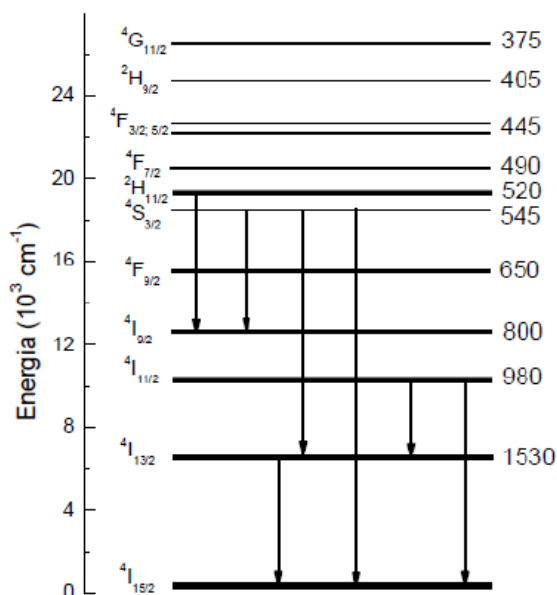


Figura 6: Diagrama de níveis de energia para o Er^{3+} em hospedeiros vítreos [16].

O número à direita da figura representa o comprimento de onda de absorção do estado fundamental, à esquerda temos a notação espectroscópica dos subníveis dentro da banda $4f$. As setas indicam as possíveis transições radiativas quando incorporados em hospedeiros vítreos.

O estado metaestável dos íons Er^{3+} ($^4I_{13/2}$), região de emissão em $1,5 \mu\text{m}$, apresenta tempo de vida radiativo longo, da ordem de 10 ms. Este tempo de vida radiativo pode variar, por exemplo em cristais $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$ foi estimado em 8 ms enquanto outros autores obtiveram valores entre 9,2 e 11,4 ms [42]. Devido ao longo tempo de vida, há inversão de população nesse nível, isto é, a população do nível $^4I_{13/2}$ torna-se maior que a população no estado de equilíbrio energético e, a partir de um estímulo, decaem para o nível fundamental radiativamente. Com a inversão de população nesse nível dos íons érbio, há amplificação do sinal da emissão em $1,5 \mu\text{m}$, característico da transição do nível $^4I_{13/2}$ para o nível $^4I_{15/2}$, possibilitando ser empregado em bandas de telecomunicações em $1,5 \mu\text{m}$ [42].

Os íons de érbio são bons emissores na região de $1,5 \mu\text{m}$, mas não podemos afirmar o mesmo com relação a absorção na região do VIS e IV sendo necessário, em muitos casos, a codopagem com outros elementos TR. Dentre os elementos de TR utilizados na codopagem podemos destacar o íon de itérbio, apresentando características favoráveis ao íon de érbio, como:

- ✓ uma única região de absorção e emissão entre a região do visível e o infravermelho, em 978 nm;
- ✓ a região de absorção e emissão ser ressonante com a região de absorção e emissão dos íons de érbio, nível $^4I_{11/2}$;
- ✓ na presença de um receptor se comporta como um bom doador;
- ✓ a separação energética entre o nível fundamental e o único estado excitado do itérbio na região do infravermelho é muito grande, a probabilidade de decaimentos por caminhos multifônicos é praticamente nula, emitindo ou transferindo sua energia para um íon receptor.

De acordo com o trabalho realizado por Barboza [43] os processos de *upconversion*, em amostras co-dopadas com Er:Yb são reduzidos com o aumento da concentração de sílica, ao passo que a emissão em torno de $1,5 \mu\text{m}$ é amplificada. O mesmo foi observado por Viana [30] estudando vidros dopados Er e Yb afirmando que o aumento da intensidade do sinal em $1,5 \mu\text{m}$ ocorre devido ao aumento na energia de fônons causada pela concentração de sílica.

Contudo, Farias [16] observou que o aumento da concentração de sílica nos vidros dopados com Er e Yb há redução do sinal luminescente e no tempo de vida dos íons de Er no nível $^4S_{3/2}$. O fato é que com o aumento da concentração de sílica, os processos não radiativos passam a ser mais prováveis que processos radiativos, resultado na atenuação do sinal luminescente e no tempo de vida do nível. Desta forma, na sessão que segue, separamos alguns dos principais efeitos que podem provocar a diminuição da intensidade do sinal luminescente e do tempo de vida de nível $^4I_{11/2}$.

2.4 Mecanismos de Transferência de Energia

Quando um átomo, íon e/ou molécula de um determinado material, inicialmente no estado fundamental, interage com um campo eletromagnético externo promove o elétron para um nível mais energético, dizemos que este átomo se encontra no estado excitado. Os mecanismos de transferência de energia surgem quando o elétron retorna para seu estado inicial, realizando diferentes processos para liberar a energia absorvida.

Em um íon de TR com um estado metaestável, ou seja, estado com tempo de vida longo, o decaimento a partir desse nível pode ocorrer de três maneiras distintas: emissão de radiação, relaxação via fônons ou transferência de energia para outro íon [44]. Como mencionado anteriormente, a interação dos íons com campos eletromagnéticos pode estimular alterações no estado eletrônico ou realizar transições eletrônicas [15]. A absorção óptica, por exemplo, é o resultado de uma transição eletrônica entre dois níveis de energia de um determinado íon que após interagir com uma fonte de radiação eletromagnética realiza um salto quântico para um nível de maior energia [45]. Contudo, para que esse salto quântico ocorra é necessário que um elétron de um determinado íon absorva a energia de um fóton de comprimento de onda específico, que o promoverá a um nível superior, cuja diferença de energia entre os níveis em questão seja igual a energia do fóton absorvido. Este papel desenvolvido pela absorção óptica é de fundamental importância, na identificação dos agentes modificadores [45].

Considerando um íon inicialmente no estado excitado, este irá decair para o nível de menor energia, o estado fundamental. Para que a transição eletrônica ocorra é necessário que o íon libere totalmente sua energia. Porém, ao decair para o estado fundamental o elétron pode realizar uma ou diversas transições eletrônicas até que toda sua energia seja liberada, podendo executá-la de duas maneiras: radiativa ou não radiativamente.

As diversas transições eletrônicas estão relacionadas aos níveis eletrônicos que podem existir entre o nível fundamental e um determinado nível excitado de um íon, de maneira que o elétron possa decair passando por esses níveis intermediários até chegar ao estado fundamental. Durante o processo de decaimento o elétron pode emitir a energia absorvida que o estimulou a um estado excitado, transferir sua energia para outro elétron ou ainda para a rede cristalina quando incorporado em materiais sólidos.

Discutiremos com mais detalhes sobre cada um dos mecanismos de transferência de energia nas seções que seguem: emissão radiativa, conversão ascendente de energia por cooperatividade, transferência de energia por decaimento multifônicos e relaxação cruzada.

2.4.1 Emissão Radiativa

A emissão radiativa é o resultado de transições eletrônicas com emissão de fótons e podem ser divididas em emissão espontânea ou estimulada.

A Figura 7 apresenta um esquema simplificado do processo de emissão radiativa espontânea.

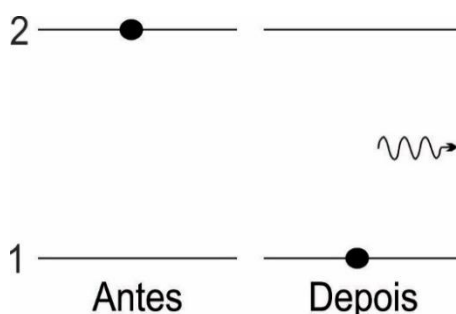


Figura 7: Processo de emissão espontânea

Considerando inicialmente o elétron no estado excitado, nível 2, e ao transitar do estado $2 \rightarrow 1$ emite um fóton de energia. Quando o processo se dá sem qualquer tipo de interação que “obrigue” o elétron a transitar, dizemos que a emissão ocorreu de forma espontânea e a energia do fóton emitido durante a transição é dada pela diferença de energia entre os estados 1 e 2.

A emissão espontânea, a partir dos estados excitados, na maioria dos íons acontece muito rapidamente, da ordem de 10^{-8} s. Entretanto, alguns íons podem apresentar estados metaestáveis em que o tempo de decaimento espontâneo é aproximadamente da ordem de 10^{-3} s [46].

Outro processo envolvendo as emissões radiativas é o de emissão estimulada, ilustrada na Figura 8.

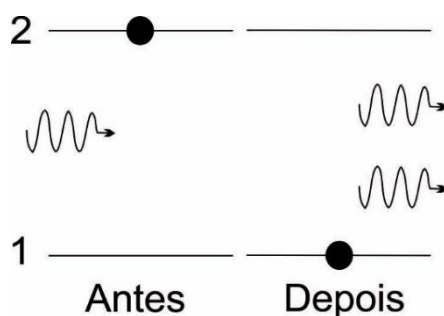


Figura 8: Processo de emissão estimulada

No processo de emissão estimulada o elétron no estado excitado interage com um fóton de energia igual a energia de separação entre os níveis de energia 1 e 2 e após a interação com o fóton, o elétron é estimulado a retornar para o estado fundamental emitindo um fóton de energia igual a do fóton incidente. Diferentemente da emissão espontânea, em que apenas um único fóton emerge do íon, no processo de emissão estimulada dois fótons são emitidos. Esse processo de emissão estimulada é o princípio básico para o funcionamento de um *laser*, com um nível metaestável ocorre a inversão de população e com a chegada de fótons de energia igual a energia de separação entre o nível fundamental e o excitado metaestável, decaem simultaneamente.

2.4.2 Relaxação por Multifônons

Dentre os mecanismos de relaxação não radiativos, o decaimento por multifônons pode ser considerado a principal forma de dissipação de energia em materiais sólidos [47]. Provocada pela vibração dos átomos locais da rede cristalina, a relaxação por multifônons independe da concentração de íons dopantes incorporados no material hospedeiro e estão associadas a transições de decaimento do elétron de um nível mais energético para outro menos energético sem emissão de fótons [45,47].

As vibrações nos sólidos, como o vidro, geralmente estão associadas a vibrações de alongamentos da rede poliédrica e os processos de relaxação multifônica envolvidos nos íons lantanídeos já são bem compreendidos e considerados como os principais causadores de perdas de energias [45].

Indesejados em aplicações tecnológicas, os decaimentos não radiativos competem com os processos radiativos, acarretando supressão na luminescência dos TR. Embora o mecanismo de decaimento não radiativo por multifônons não dependa da concentração de íons dopantes, apresenta forte dependência da matriz hospedeira. Na realidade, a energia máxima de fônons está relacionada a energia de vibração do material hospedeiro. A tabela 1 apresenta os valores para a energia de fônons (cm^{-1}) de diferentes matrizes vítreas, são apresentadas também as constantes β e α características de cada sistema vítreo. A constante α está relacionado com a constante de acoplamento ε e é dado por: $\alpha = -\ln(\varepsilon)/(\hbar\omega)$ em que $\hbar\omega$ expressa a energia do fônon.

Tabela 1: Parâmetros descritivos da relaxação multifônica dos TR nos vidros [45].

Matriz Hospedeira	$\beta(s^{-1})$	$\alpha(10^{-3} cm)$	$\hbar\omega (cm^{-1})$
Borato	$2,9 \times 10^{12}$	3,8	1400
Fosfato	$5,4 \times 10^{12}$	4,7	1200
Silicato	$1,4 \times 10^{12}$	4,7	1100
Germanato	$3,4 \times 10^{10}$	4,9	900
Telureto	$6,3 \times 10^{10}$	4,7	700

A partir da Tabela 1 podemos observar que os vidros boratos são os materiais que apresentam maior energia de fônons e a energia envolvida é em torno de 1400 cm^{-1} . Em contrapartida, os vidros a base de teluretos possuem menor energia de fônons, sendo apenas 700 cm^{-1} . Comparando as duas matrizes, podemos verificar que a diferença de energia que se perde por vibrações da rede é praticamente o dobro para os vidros boratos e isto pode gerar problemas como atenuação da intensidade de luminescência do íon dopante. No entanto, nos vidros fosfatos o alto valor da energia de fônons contribuiu para que os íons decaiam rapidamente para o nível metaestável, provocando uma maior inversão de população e amplificando o sinal da emissão a partir do nível metaestável.

Os vidros aluminosilicato de cálcio, produzidos em forno de atmosfera controlada, a vácuo, possuem energia de fônons da ordem de 1015 cm^{-1} , sendo ainda mais alta que os vidros teluretos. Já para os vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica a energia de fônons é da ordem de 850 cm^{-1} [16].

A formulação teórica completa da teoria envolvendo decaimentos multifônicos é extensa e complexa, mas podemos descrevê-la com boa aproximação pela “lei do *gap* de energia” para a qual a probabilidade de transição não radiativa é expressa como mostrado na equação (1) [48]:

$$W_{NR} = \beta[n(T) + 1]^q \exp(-\alpha\Delta E) \quad (1)$$

em que os parâmetros β , α e q dependem exclusivamente da matriz hospedeira e são determinados empiricamente pela comparação dos valores do tempo de vida radiativo e tempo de vida experimental para diferentes TR em uma mesma matriz, considerando os níveis de energia suficientemente próximos para serem suscetíveis somente a este tipo de relaxamento. A diferença de energia entre os níveis envolvidos é representada por ΔE , $q = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$ é o número de fônons exigidos no *gap* de energia, $\hbar\omega$ é a energia dos fônons envolvidos no

processo, $n(T)$ representa o número de ocupação de Bose-Einstein dependente da temperatura, dado pela equação (2).

$$n(T) = \frac{1}{[e^{(\hbar\omega/KT)} - 1]} \quad (2)$$

A equação (2) mostra que a taxa de decaimento não radiativo é dependente da temperatura contida em $n(T)$. De acordo com a termodinâmica, o calor está relacionado com o grau de agitação térmico das moléculas de um corpo. Quanto maior for esse grau de agitação térmico maior será a energia interna do corpo. Sendo assim, em um material vítreo, as vibrações moleculares podem ser associadas a vibração dos átomos da rede e quanto maior for essa agitação, maior será também o número de fônons dissipados e como consequência, maior será a perda de energia. Portanto, ao reduzirmos a temperatura do material reduzimos o grau de agitação molecular e conseqüentemente, uma menor energia por relaxação multifônica será dissipada. Todavia, existem casos em que o aumento de temperatura pode causar um aumento na intensidade de luminescência, por um mecanismo de absorção assistida por fônons, sendo bastante comum em íons de európio (Eu^{3+}) e depende muito da matriz hospedeira.

Considerando a situação em que a maior fonte de decaimento não radiativo é a relaxação multifônica, podemos calcular a taxa de decaimento por multifônons, W_{NR} , segundo a equação (3):

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (3)$$

em que o lado direito representa a taxa de decaimento radiativo experimental, calculada como o inverso do tempo de vida de luminescência (τ) medido experimentalmente, e o segundo termo representa a taxa de decaimento radiativo calculada pela teoria de Judd-Ofelt (τ_{rad}).

2.4.3 Conversão ascendente de energia

A emissão luminescente por conversão ascendente de energia (CAE), *upconversion* em inglês, envolve a interação entre fótons e íons. Considerando que um determinado íon absorve dois ou mais fótons, populando seus estados excitados, que ao relaxarem para o

estado fundamental, emitem fótons de maior energia que a absorvida inicialmente, teremos o efeito de CAE ou *upconversion* [2,49].

Dentre os íons TR que apresentam o efeito de CAE, os íons de Er^{3+} são os mais estudados, devido a facilidade em ser populado na região do infravermelho em torno de 800, 980 e 1550 nm por lasers de diodo [17,50,51].

O efeito de CAE se deve aos diferentes mecanismos de transferência de energia, entretanto, a absorção do estado excitado e transferência de energia são os mais comuns e, portanto, os mais estudados [2,49].

2.4.4 Absorção do estado excitado

O processo de CAE envolvendo a absorção do estado excitado (AEE) consiste na absorção de dois ou mais fótons por um único íon durante um bombeio óptico [46]. Esse mecanismo é independente da concentração do íon dopante, porém requer altas taxas de bombeio [51]. Para compreendermos melhor o processo de AEE, esquematizamos um modelo simplificado de um sistema de três níveis representado na Figura 9.

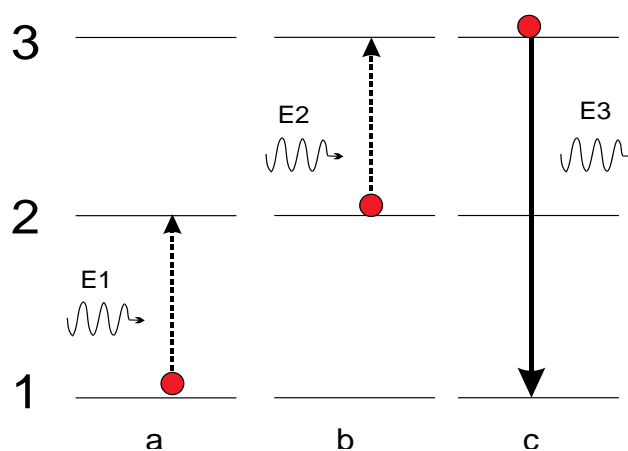


Figura 9: Representação simplificada do processo de AEE [16].

Neste processo, um fóton de energia E_1 incide sobre um íon, inicialmente no estado fundamental, e após a interação ocorre a promoção para o nível 2, desde que a energia do fóton absorvido seja ressonante com a transição $1 \rightarrow 2$, como ilustra a Figura 9(a). A partir do nível 2, Figura 9(b), pode acontecer uma nova interação entre o elétron e um segundo fóton, de energia E_2 . Ao absorver a energia do fóton, ressonante com a transição $2 \rightarrow 3$, o elétron é promovido ao estado excitado 3. A partir do nível 3, o elétron pode decair por mecanismos de relaxação multifônica ou decair para o estado fundamental de maneira radiativa, emitindo um único fóton de energia E_3 maior que a energia dos fótons incidentes (E_1 e E_2) mostrada na parte (c) da Figura 9.

Nas TR o efeito de CAE por AEE são característicos dos íons que apresentam níveis de energia com tempo de vida longos, da ordem de milissegundos ou microssegundos [46], estados metaestáveis, e são necessários bombeio ressonantes. Mesmo sendo um dos mecanismos de transferência de energia mais comuns nos TR, existe outro mecanismo de transferência de energia, o efeito cooperativo.

2.4.4.1 Efeito cooperativo

O efeito de CAE cooperativo tem sido estudado desde os anos de 1960, principalmente em cristais de fluoretos[49] e pode ser compreendido como a interação entre dois íons no estado excitado. No mecanismo de cooperatividade, ou efeito cooperativo, um íon “sensibilizador” atua como um agente doador de energia para o outro íon (aceitador) formando um par doador-aceitador.

A Figura 10 ilustra de modo simplificado um sistema de quatro níveis de energia para o íon de Er^{3+} em que esquematiza o mecanismo de transferência de energia por cooperatividade para íons idênticos de Er^{3+} .

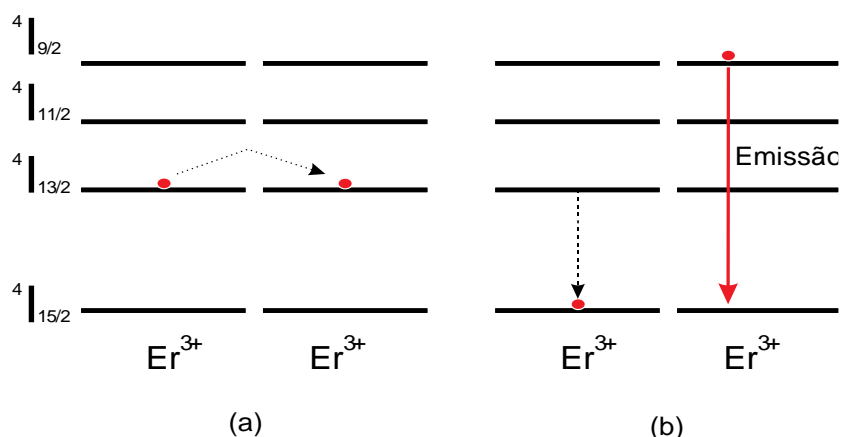


Figura 10: Ilustração do processo de “Upconversion” envolvendo dois íons interagentes de mesma espécie. Em (a) ambos os íons no estado excitado e em (b) o resultado da interação [16]

Na Figura 10(a), dois íons de Er^{3+} encontram-se no primeiro estado excitado depois de absorverem fótons ressonantes com a transição $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$. O nível $4I_{13/2}$ é um estado eletrônico metaestável do íon de Er^{3+} e, a partir desse nível, o elétron pode decair para o estado fundamental relaxando por fônons, emitindo um fóton ou ainda retornar para o estado fundamental transferindo sua energia para o elétron do íon aceitador. Com a transferência da energia do elétron doador para o elétron aceitador, o doador retorna para o estado fundamental e promove o elétron do aceitador para o nível $4I_{9/2}$, conforme mostrado na Figura

10(b). A partir do nível $^4I_{9/2}$ pode acontecer a relaxação para o estado fundamental com a emissão de um único fóton de maior energia que a absorvida ou decair sem emissão de radiação, liberando calor para a rede. Considerando que o elétron relaxe radiativamente do nível $^4I_{9/2}$ emitindo um fóton, a energia desse fóton será maior que a absorvida no processo de transferência entre os íons. Desta maneira, dizemos que o efeito foi do tipo cooperativo envolvendo a interação entre íons doadores-aceitadores.

Nas matrizes hospedeiras vítreas e cristalinas dopados com TR é bastante comum a codopagem $Yb^{3+}:Er^{3+}$. Os íons de Yb^{3+} desempenham o papel de íons doadores, por apresentarem um estado metaestável ($\tau \sim 1$ ms) [49]; com tempo de vida relativamente grande, alta seção de choque de absorção próxima a 1000 nm e transferem sua energia para os íons de Er^{3+} que atuam como os íons aceitadores.

Martins [45] ressalta que ao incorporar os íons de TR em matrizes vítreas devemos considerar o desdobramento dos níveis de energia devido ao efeito Stark, pois, as interações entre os pares de íons doadores-aceitadores não são totalmente casadas, ou seja, as separações entre os níveis de energia são próximas, mas não idênticas. Este caso é mais comumente observado quando os íons interagentes são de espécies diferentes, por exemplo, a co-dopagem de Yb^{3+} com os íons de Ho^{3+} , Tm^{3+} e Er^{3+} .

Em sistemas co-dopados com íons de diferentes espécies para que ocorra o casamento da energia, geralmente é necessário que a matriz compense ou libere o excesso de energia, denominado de relaxação assistida por fônons.

2.4.4.2 Relaxação Cruzada

O processo de transferência de energia por relaxação cruzada (RC) consiste na interação entre um par de íons (doador-aceitador) podendo ser de mesma espécie ou não, e que apresente dependência com relação à distância e a concentração de íons no material hospedeiro. Na Figura 11 um diagrama esquemático do processo de transferência de energia por RC é mostrado.

Inicialmente o elétron do íon doador encontra-se no estado fundamental e após a interação com o campo elétrico do fóton incidente, absorve a energia ressonante com a transição $1 \rightarrow 3$ e promove o elétron ao nível 3. A diferença de energia entre os níveis 3 e 2 e os níveis 1 e 2 também são ressonantes. Desta forma, a partir do nível 3 o elétron pode decair de maneira radiativa ou não. Considerando que o elétron relaxe para o nível intermediário, representado pelo nível 2, sem emissão de fóton, e transfere sua energia para o íon aceitador, inicialmente no estado fundamental, promovendo o elétron do íon aceitador para o estado

excitado intermediário teremos o processo de RC. A partir do nível intermediário os dois elétrons decaem por relaxação multifônica, liberando calor para a rede cristalina.

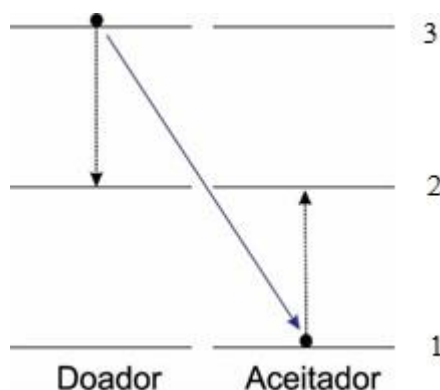


Figura 11: Diagrama esquemático do processo de transferência de energia por relaxação cruzada [45]

2.4.5 Impurezas

Nos materiais vítreos as impurezas surgem geralmente durante o processo de produção, em sua grande maioria, devido as porcentagens de pureza dos próprios reagentes. Dentre as substâncias de impurezas que podem estar presentes na formação dos vidros podemos destacar os metais de transição como o Ferro (Fe) e o Cobalto (Co) e a formação de grupos de hidroxilas (OH^-) [5,51–53].

A formação de grupos de hidroxilas tem sido o objetivo de diversas pesquisas [16,47,49] bem como a presença dos metais de transição que influenciam diretamente na eficiência quântica de luminescência, somando-se aos processos de relaxação multifônica, CAE e relaxação cruzada resultando na perda de energia por processos de transferência energética.

Em um estudo realizado com vidros de sulfeto de germânio, Kale [54] aponta os reagentes como um dos principais responsáveis pelo aparecimento de metais de transição e afirma que durante a formação do vidro uma grande quantidade de hidroxila aparece, contribuindo com altas energias de fônons. Savelli [55] estudando fibras ópticas microestruturadas, a base de vidros teluritos, conseguiu uma janela de transparência até o infravermelho médio; aproximadamente 4 μm incorporando íons de fluoreto, reduzindo a quantidade de OH^- para 1 ppm (parte por milhão). Jiang [56] estudou uma maneira de reduzir a forte absorção do OH^- em vidros fluorogermanatos e verificou que a adição de PbF_2 além de melhorar a estabilidade térmica foi possível eliminar cerca de 99% da impureza OH^- .

O problema comum encontrado por esses pesquisadores está na formação do radical OH^- que apresenta uma forte absorção na região entre 2700 e 3800 nm, inviabilizando a

aplicação desses materiais em lasers para operar nessa região espectral, como já mencionado, por exemplo, no campo da medicina.

Esse problema já havia sido reportado por Florence e colaboradores [53] no ano de 1953 quando estudavam os vidros aluminosilicato de cálcio (CAS) e verificaram a presença de uma forte banda de absorção na região entre 2,7 e 3,8 μm , conforme mostra a Figura 12.

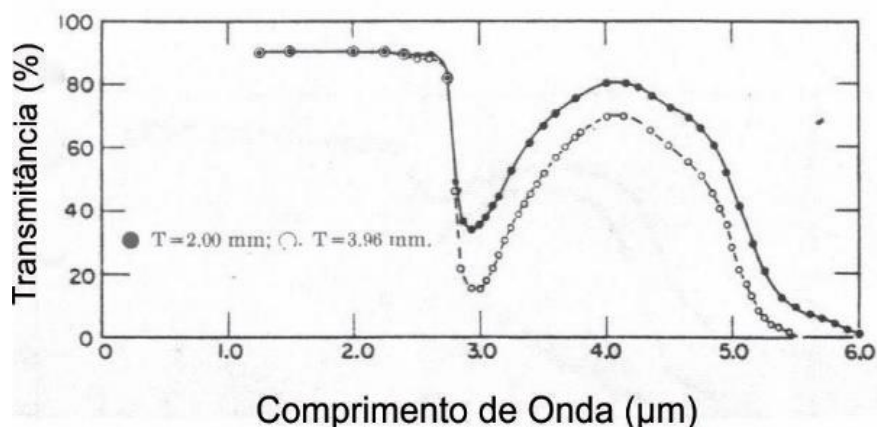


Figura 12: Transmittância no infravermelho para amostra de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ [53].

A forte banda de absorção entre 2,7 e 3,8 μm ocorre devido à presença de grupos de OH^- formado durante a preparação dos vidros a qual é um fator limitante na produção de lasers para aplicação biomédica.

O problema da forte banda de absorção já havia sido resolvido por Worrall [57] em 1968. Entretanto, somente em 1978 com o trabalho de Davy [26] o detalhamento das primeiras composições de vidro LSCAS livres da presença do indesejável OH^- foi apresentado. Para isso ele produziu as amostras LSCAS em atmosfera redutora, o vácuo, e descreve o processo de preparo das amostras, apresentando composições cuja transmissão óptica chegava até 6 μm , semelhantes a da safira.

Além da hidroxila, os metais de transição (Cobre, Ferro, Cromo e Níquel), também já mencionados, quando presentes nos vidros dopados com TR influenciam diretamente nos espectros de emissão desses íons, e em situações indesejadas, como na absorção e emissão óptica, por apresentam bandas largas que sobrepõe as bandas dos TR na região do infravermelho [45]. Portanto, a utilização de reagentes óxidos de alta pureza (99,99%) é de suma importância, eliminando praticamente a possibilidade de contaminação por impurezas indesejadas, como os metais de transição.

Na sessão seguinte apresentamos de maneira sucinta a teoria elaborada por Judd-Ofelt. Contudo, gostaríamos de deixar claro ao leitor, que o objetivo deste trabalho foi de utilizar os resultados previsto pela teoria e compará-los com os obtidos experimentalmente em nossos materiais. Desta forma, não nos aprofundaremos no assunto.

2.4.6 Teoria de Judd-Ofelt

Compreender os decaimentos luminescentes das TR quando incorporadas em vidros ou cristais era uma tarefa árdua para os pesquisadores, pois de acordo com o modelo previsto pela mecânica quântica até então, as transições observadas na absorção e emissão óptica, não eram permitidas. Porém, a partir do ano de 1962, o universo da pesquisa científica voltada para o estudo e compreensão das intensidades das transições ópticas dos íons de TR ganhou atenção especial com a publicação dos trabalhos de Judd[8] e Ofelt[9]. Com o modelo proposto pelos autores, tornou-se possível explicar as emissões observadas dentro da configuração $4f$, proibidas pela mecânica quântica segundo as regras de seleção de Laporte.

A teoria de Judd-Ofelt (JO), como é chamada, é um recurso capaz de prever transições eletrônicas por forças de oscilador tanto na absorção quanto na luminescência, além dos tempos de vida radiativos dos estados excitados, probabilidade de transferência de energia e ainda permite estimar a eficiência quântica de luminescência através dos chamados parâmetros de Judd-Ofelt [10]. A teoria de Judd-Ofelt considera os modelos estático e de íon livre. O modelo estático trata o íon de maneira isolada em um campo eletrostático de simetria e intensidade própria, os íons vizinhos consistem de cargas eletrostáticas fixas. No modelo de íon livre, o campo cristalino hospedeiro é tratado como um potencial perturbativo no Hamiltoniano do íon livre [10,41,58].

As transições eletrônicas nos íons de TR trivalentes são consequências da interação dos íons por dipolos elétricos e magnéticos. Porém, o efeito por dipolo magnético é responsável apenas por algumas transições eletrônicas nos TR sendo o principal causador das transições dentro da configuração $4f$ devido a dipolo elétrico. No entanto, quando o efeito por dipolo elétrico é levado em conta dentro da configuração $4f$, deparamos com um impasse, visto que o operador momento de dipolo elétrico, na mecânica quântica, apresenta paridade ímpar e todos os estados dentro do nível $4f$ apresentam paridade par, sendo proibidas as transições, de acordo com a regra de Laporte, por paridade.

Neste sentido que a teoria de JO corrobora para o entendimento das transições nos TR sanando o problema da paridade dos estados devido a interação do dipolo elétrico. Tanto Judd como Ofelt, consideraram a mistura de estados $4f^n$ com os estados $4f^{n-1}5d$, provocado por um potencial perturbativo gerado pela rede cristalina, misturando as paridades desses níveis [10]. De fato, o modelo proposto por JO envolve a expansão do potencial gerado pelo campo cristalino em uma série de harmônicos esféricos, perturbando o sistema, que por sua vez, produz estados de paridades mistas, permitindo as transições eletrônicas via dipolo elétrico forçado [58].

Assim, a partir desse modelo, podemos obter uma expressão teórica para a linha de força, possibilitando encontrar os parâmetros de JO e calcular a probabilidade de emissão radiativa, $A_{J'J}$, entre os estados J' e J , o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) do estado J' e ainda a razão de ramificação $\beta_{J'J}$ do nível J' [41,45,58]. Portanto, com os dados obtidos experimentalmente: espectro de absorção e emissão e o tempo de vida da transição de interesse, podemos calcular o tempo de decaimento radiativo e a razão de ramificação dos níveis envolvidos durante a transição eletrônica com o modelo proposto por JO.

Neste sentido, considerando dois níveis eletrônicos, representados por $^{2S+1}L_J$ e $^{2S'+1}L_{J'}$ de estados $|4f^n\alpha[SL]J\rangle$ e $|4f^n\alpha'[S'L']J'\rangle$, respectivamente, a probabilidade de emissão espontânea ou taxa de transição radiativa, $A_{J'J}$, para o estado final $|4f^n\alpha[SL]J\rangle$ levando em conta a interação via dipolo elétrico e magnético pode ser representada pela equação (4) [10,41,45]:

$$A_{J'J} = A_{J'J}^{DE} + A_{J'J}^{DM} \quad (4)$$

em que os termos do lado direito da equação representam a transição radiativa por dipolo elétrico e magnético, respectivamente.

Em termos das linhas de força, como estabelecida por JO, podemos expressar a probabilidade de transição radiativa $A_{J'J}$ como: [41,45]

$$A_{J'J} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(\lambda_{em})^3(2J'+1)} [\chi_{DE} S_{J'J}^{DE} + \chi_{DM} S_{J'J}^{DM}] \quad (5)$$

em que h é a constante de Planck, $\langle\lambda_{em}\rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão e J' é o momento angular total associado ao nível emissor. Os termos χ_{DE} e χ_{DM} são os fatores de correção dos campos locais efetivos e dependem do índice de refração do material. As quantidades $S_{J'J}^{DE}$ e $S_{J'J}^{DM}$ representam os termos de linhas de força de transição de dipolos elétricos e magnéticos, respectivamente[41,45].

Podemos calcular a intensidade das linhas de força devido a dipolos magnéticos, permitidos por paridade, obedecendo as regras de seleção no limite Russel-Saunders, através da equação (6), dada por [10,41]:

$$S_{J'J}^{DM} = \left(\frac{eh}{4\pi mc}\right)^2 | \langle f^n\alpha[SL]J || L + 2S || f^n\alpha'[S'L']J' \rangle |^2 \quad (6)$$

em que m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz no vácuo e $|\langle f^n \alpha [SL]J || L + 2S || f^n \alpha' [S'L']J' \rangle|^2$ são os elementos da matriz reduzida do operador dipolo magnético. Contudo, as transições por dipolos magnéticos não acontecem em todos os níveis dos íons TR, ocorrendo apenas quando as seguintes regras de seleção são satisfeitas simultaneamente [41]:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta L = 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (7)$$

Como apenas algumas transições nos TR são de caráter de dipolo magnético, podemos interpretar as demais em termos do dipolo elétrico, conforme mostra a equação (8) [10,41,58].

$$S_{JJ'}^{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle l^n SLJ || U^{(\lambda)} || l^n S'L'J' \rangle|^2 \quad (8)$$

Os parâmetros de JO, Ω_λ com $t = 2,4,6$, representam interação entre o íon e o campo ligante e são definidos, de maneira geral, como: a covalência das ligações químicas, a sensibilidade com relação a densidade de elétrons em torno de um íon TR e o nível de rigidez da matriz hospedeira, respectivamente. Os termos dentro dos “*brackets*” são denominados de elementos de matriz reduzidos para acoplamentos intermediários, e $U^{(\lambda)}$ o operador tensorial unitário, com valores tabelados por W. T. Carnall [41,45,58].

Na prática, para obtermos os parâmetros de JO é necessário conhecer alguns dados físicos do material, como o índice de refração, coeficiente de absorção óptica e número de íons por centímetro cúbico. Através desses dados, podemos calcular a força de oscilador experimental, f_{exp} , segundo a equação (9) [41]:

$$f_{exp}(J, J') = \frac{mc^2}{\pi\lambda^2 e^2 N} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{mc^2}{\pi\lambda^2 e^2 l N} \Gamma \quad (9)$$

em que N é a concentração de íons/cm³, l a espessura da amostra, c a velocidade da luz, e a carga do elétron ($4,8 \times 10^{-10}$ stc, stc² = g cm³/s²), m a massa do elétron em repouso, λ o comprimento de onda da transição e Γ é a integral da curva do coeficiente de absorção óptico, em cm⁻¹, em função do comprimento de onda em nanômetros (nm) da transição de interesse.

A força de oscilador de dipolo elétrico, f_{cal}^{DE} , pode ser calculada através da equação (10) [10]:

$$f_{cal}^{DE}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{v}{(2J+1)} \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} \quad (10)$$

e ao igualarmos as equações (9) e (10), podemos isolar o termo de linha de força de transição por dipolo elétrico, $S_{cal}^{DE}(J, J')$, e calculá-lo através da equação (11) [10]:

$$S_{cal}^{DE}(J, J') = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3} \frac{1}{\chi_{DE}\lambda} \frac{1}{Ne^2} \Gamma \quad (11)$$

Conforme mencionado anteriormente, a partir dos dados experimentais, a equação (11) pode ser reescrita em termos do índice de refração da amostra, como apresentado na equação (9), para obter uma equação que descreva a linha de força de dipolo elétrico experimental. A equação (12) apresenta a linha de força para o dipolo elétrico em termos dos parâmetros experimentais.

$$S_{exp}^{DE}(J, J') = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3} \frac{1}{Ne^2\lambda} n \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 \Gamma \quad (12)$$

Uma vez que o valor da linha de força pode ser obtido teórica e experimentalmente, podemos calcular o desvio padrão entre a linha de força experimental e calculada, como mostra a equação (13) [10]:

$$\delta_{rms} = \sqrt{\sum_J \frac{(S_{exp}^{DE}(J, J') - S_{cal}^{DE}(J, J'))^2}{N_0 - 3}} \quad (13)$$

em que N_0 representa o número de transições, referentes aos picos do coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$.

As regras que devem ser satisfeitas para que a transição seja permitida por dipolo elétrico, segundo a teoria de JO são [41]:

$$\checkmark \quad t = 2, 4, 6$$

- ✓ $\lambda = 1,3,5,7$
- ✓ $\Delta S = 0$
- ✓ $\Delta L \leq 6$
- ✓ $\Delta J \leq 6$

A partir da teoria de JO podemos associar o tempo de vida radiativo com o tempo de decaimento do elétron, do estado excitado para um estado de menor energia. O tempo de vida radiativo é escrito como o inverso da probabilidade de transição radiativa, $A_{J'J}$, matematicamente como [10,41,58]:

$$\tau(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(J',J)} \quad (14)$$

Os resultados para o tempo de vida radiativo previsto pelo modelo são os valores mais altos possíveis, pois são obtidos por meio de um caráter puramente teórico, desprezando efeitos de transferência ou perdas de energia. Por outro lado, permite fazer a comparação da medida experimental, através da luminescência, com a análise teórica.

Além do tempo de vida, podemos extrair ainda a probabilidade de um nível emissor decair para outro nível de menor energia. Esse parâmetro é definido como razão de ramificação, expressa em porcentagem (%) e atribui-se como sendo 1 seu valor máximo permitido. Desta maneira, podemos expressá-la como [41]:

$$\beta(J',J) = \frac{A(J',J)}{\sum_J A(J',J)} = A(J',J)\tau(J) \quad (15)$$

E por fim, a eficiência quântica de luminescência, η , que é obtida através da razão entre o tempo de vida medido experimentalmente e seu valor calculado através da equação (16) possibilitando também ser prevista pela teoria. Portanto [10]:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{cal}} \quad (16)$$

Conforme mencionamos, o modelo de JO não considera a dissipação de energia e seus valores serão os maiores possíveis. Porém, efeitos dissipativos estão presentes nas amostras e devem ser considerados para compreender, por exemplo, o porquê da atenuação no tempo de vida do nível $^4S_{3/2}$ dos íons de érbio proposto por Farias [16]. Neste sentido,

estudamos a influência que os principais mecanismos de dissipação de energia podem provocar no nível $4I_{11/2}$ dos íons de érbio através de um modelo de equações de taxas, em que utilizamos a teoria de JO para comparar nossos resultados, assumindo que são os maiores valores a serem obtidos.

Na segunda parte do trabalho estudamos os efeitos que a concentração de sílica provoca no estado de oxidação dos metais de transição quando incorporados nos vidros CAS e LSCAS. Contudo, a teoria de JO, funciona muito bem para a classe dos elementos das TR, em que o campo cristalino é tratado como um potencial perturbativo e as transições são, principalmente, regidas pela interação spin-órbita. Entretanto, nos metais de transição a camada semipreenchida não é a $4f$, mas a $3d$, que apresenta em sua condição de íon livre, cinco orbitais degenerados, e interage fortemente com o campo cristalino quando o íon encontra-se em meio a uma rede, seja vidro, cristal ou um outro complexo. Desta forma, a interação spin-órbita é tratada como uma perturbação, afetando pouco as transições dentro desse nível. Como o modelo proposto por JO para estudar as transições nas TR considera a principal interação sendo spin-órbita, não podemos utilizá-la no tratamento desses materiais. Contudo, no ano de 1954, foi proposto pelos físicos japoneses Yukito Tanabe e Satoru Sugano um modelo que descreve o comportamento desses metais e ficou conhecida como a teoria de Tanabe-Sugano, que, assim como a teoria de JO, prevê, com boa precisão, as transições que envolvem os elementos do nível d . Nesta teoria a interação spin-órbita é fraca, se comparada aos efeitos provocados pela ação do potencial do campo cristalino sobre um determinado íon dopante. Neste trabalho nos baseamos nos resultados obtidos para o nível d para o óxido de Cromo obtidos por Tanabe-Sugano.

Portanto, na sessão seguinte, apresentamos o metal de transição Cromo e algumas de suas principais características relevantes para compreender nossos resultados.

2.5 Teoria de Campo Cristalino

A teoria de campo cristalino (TCC) teve início com o estudo de Hans Bethe em 1929, em que considerava os ligantes como cargas pontuais interagindo com o orbital d . Posteriormente, Van Vleck (1935) evoluiu a TCC para a teoria de campo ligante, diferindo por tratar o sistema em termos do grau de covalência das ligações entre o ligante e o metal de transição [59].

Os orbitais d , para o íon livre, são todos degenerados e orientados ao longo dos planos d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . O metal de transição, na presença dos ligantes (L) pode assumir diferentes

simetrias, sendo as mais comuns a simetria octaédrica ou tetraédrica, conforme mostrado na Figura 13.

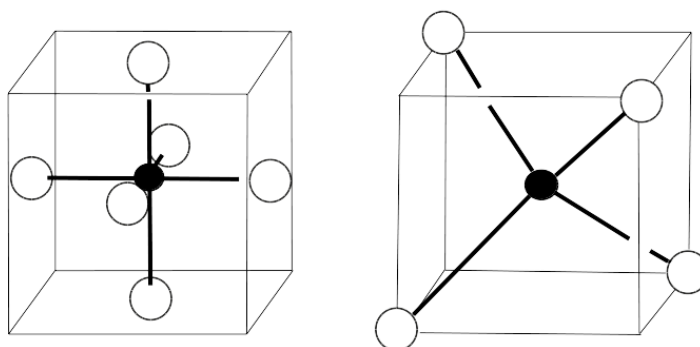


Figura 13: À esquerda representamos o sítio com simetria octaédrica, e à direita sítio com simetria tetraédrica [11].

Considerando um metal de transição de simetria octaédrica, os ligantes interagem diretamente com o íon dopante, produzindo sobre eles interações puramente eletrostáticas e podemos representar o efeito de cada uma das interações através do hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^n \left\{ \underbrace{\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i}}_{H_0} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}}_{H_{ee}} + \underbrace{\xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i}_{H_{LS}} + \underbrace{eV(r_i, \theta_i, \phi_i)}_{H_{CC}} \right\} \quad (17)$$

em que os termos H_0 e H_{ee} correspondem ao hamiltoniano para o íon livre [11].

Na equação (17) n representa a quantidade de elétrons na camada d semipreenchida e o primeiro termo fornece a energia cinética dos elétrons. A interação coulombiana entre os elétrons e o núcleo é representada no segundo termo em que r_i denota o vetor posição do elétron em relação ao núcleo, e a repulsão coulombiana entre os elétrons no orbital é representada por H_{ee} . O acoplamento spin-órbita é representado por H_{LS} e temos ainda o potencial produzido pelos ligantes sobre o íon dopante considerando uma simetria esférica e livre de fontes externas ($\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ e $\nabla^2 V = 0$) e o potencial pode ser escrito em termos dos polinômios de Legendre [60].

O potencial gerado pelo campo cristalino irá interagir diretamente com o íon dopante, considerando que nos metais de transição a camada $3d$ não é blindada por camadas mais externas, como observado para a classe dos lantanídeos. Desta maneira, a simetria do potencial campo cristalino determinará se a interação é fraca, forte ou intermediária. Caso o potencial gerado pelo campo cristalino sobre o íon dopante for fraco, as interações entre elétron-elétron e spin-órbita serão maiores que a interação entre o potencial e o íon dopante,

ou seja, $H_{ee} > H_{LS} > H_{CC}$. Essa situação envolve baixas energias, da ordem de 400 cm^{-1} e geralmente estão associadas aos elementos da classe dos lantanídeos, em que a camada $4f$ é semipreenchida e blindada por camadas mais externas. Por outro lado, o potencial é considerado forte se a interação com o campo cristalino é maior que a interação de repulsão coulombiana e maior que interação spin-órbita, envolvendo energias superiores a 20000 cm^{-1} e são mais comuns em elementos cuja camada $4d$ e $5d$ encontram semipreenchidas. Por fim, o potencial é intermediário se a interação com o campo cristalino for maior que a interação spin-órbita e menor que a repulsão coulombiana, $H_{ee} > H_{CC} > H_{LS}$, envolvendo energias entre 10000 e 20000 cm^{-1} . A interação intermediária é comum nos elementos metais de transição por apresentarem o nível $3d$ semipreenchido [11,60].

Considerando um potencial de campo cristalino de força intermediária interagindo com um metal de transição em uma rede vítrea ou num cristal com simetria octaédrica, este potencial irá provocar o desdobramento dos orbitais d em dois níveis de energia, e_g e t_{2g} , em que os níveis e_g serão mais energéticos que os níveis t_{2g} por apresentar os elétrons na direção dos ligantes, conforme mostra a Figura 14.

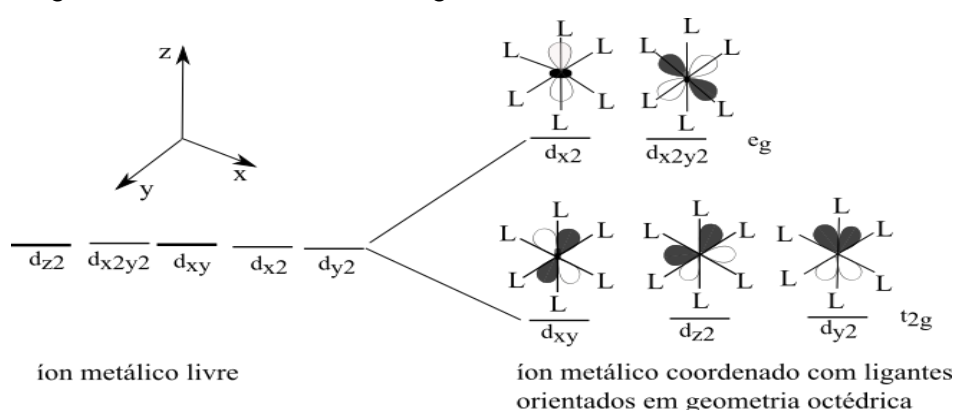


Figura 14: Desdobramento do orbital d com simetria octaédrica[59].

De acordo com a Figura 14, temos a representação dos orbitais do nível $3d$ igualmente energéticos para o íon livre no espaço tridimensional xyz antes da interação com o potencial do campo cristalino provocado pelos ligantes. Após a interação, figura da direita, ocorre o desdobramento do nível $3d$ e o íon assume uma nova estrutura; na Figura 14 por exemplo, simetria octaédrica, sendo o orbital d representado por dois níveis de diferentes energias, e_g e t_{2g} , em que o nível e_g é duplamente degenerado e t_{2g} triplamente degenerado. A diferença de energia de separação entre os níveis e_g e t_{2g} é representada por Δ_{oct} , em que o índice qualifica a simetria octaédrica. A diferença de energia Δ é associada com o parâmetro de

energia do campo cristalino por $10Dq$, em que D está associado a geometria do sistema e q a carga do ligante responsável pelo desdobramento dos orbitais $3d^n$ [31,61].

Devido a simetria da configuração mostrada na Figura 14, os elétrons que se encontram nos planos pertencentes ao orbital t_{2g} serão igualmente repelidos, mesmo porque nenhum orbital encontra-se na direção do ligante, apresentando energias equivalentes. Por outro lado, no orbital e_g a força de repulsão será mais forte que a repulsão no nível t_{2g} , visto que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} do nível e_g agora apontam na mesma direção dos ligantes [59].

A ação do potencial campo cristalino pode levar o nível $3d$ nos metais de transição a desdobramentos e alguns fatores são relevantes, como: a geometria do complexo, a natureza do ligante, o estado de oxidação e até mesmo da localização do elemento metal de transição na tabela periódica, resultando em diferentes desdobramentos e diferentes energias Δ .

Em termos do parâmetro de energia do campo cristalino, Dq , Tanabe-Sugano mostraram que o nível t_{2g} é inferior ao íon livre por $4Dq$ e o nível superior, e_g , por $6Dq$, totalizando $\Delta = 10Dq$. Conforme os autores observaram, quando a simetria é considerada tetraédrica os níveis de energia são invertidos, sendo o nível superior triplamente degenerado com energia $4Dq$ representado por t_{2g} e o nível inferior, duplamente degenerado por $6Dq$ correspondendo ao nível e_g , como mostra a Figura 15.

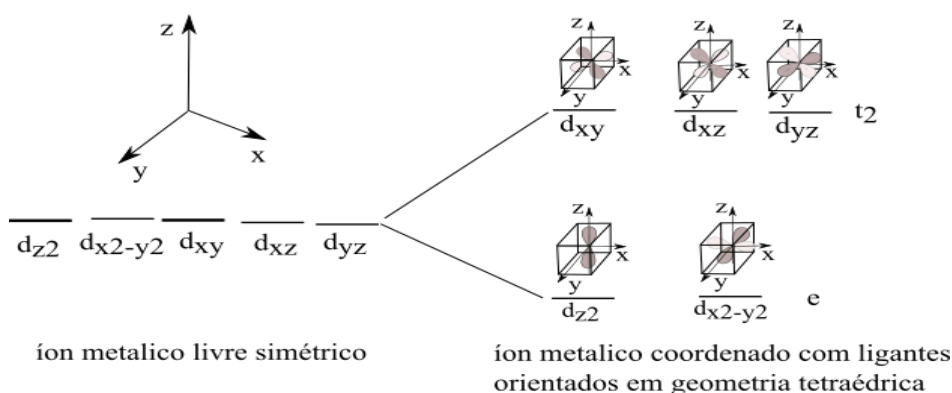


Figura 15: Desdobramento do orbital d com simetria tetraédrica[59].

Independente da simetria do campo cristalino, octaédrica ou tetraédrica, tanto a regra de Hund como o princípio de exclusão de Pauli permanecem válidos, em que os elétrons irão preencher os níveis de menor energia.

Considerando o íon de Cromo trivalente num campo cristalino com simetria octaédrica, três elétrons do metal de Cromo ocuparão os níveis de menor energia no orbital d , sendo estes no nível t_{2g} que são igualmente prováveis e os elétrons, segundo a regra de Hund e o

princípio da exclusão de Pauli, ocupam os três orbitais de menor energia do grupo t_{2g} , conforme mostra a Figura 16.

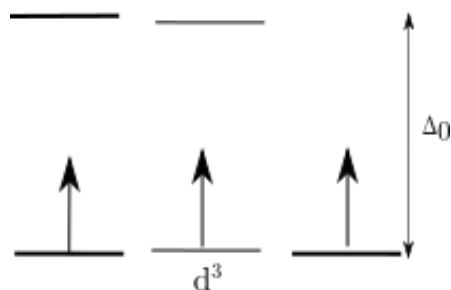


Figura 16: Distribuição eletrônica dos elétrons numa configuração d^3 com distorção octaédrica[54].

Num meio onde o íon incorporado apresenta uma estrutura ordenada, um cristal por exemplo, a absorção de uma parcela de energia equivalente a energia de separação entre os níveis e_g e t_{2g} , isto é, Δ_o , pode promover um dos elétrons para um dos orbitais do grupo e_g resultando numa linha bem definida através do espectro de absorção óptica. Entretanto, quando o íon de Cr^{3+} é incorporado em uma rede amorfa, como o vidro, os átomos dessa rede oscilam em torno de posições de equilíbrio e a repulsão entre os ligantes e o metal de transição é variável, variando Δ . Portanto, os fótons de energia igual a energia de separação entre os orbitais d desdobrados, ao incidirem sob a amostra encontrarão moléculas em toda a parte do ciclo vibracional, podendo ser absorvidas em um largo intervalo de frequências, gerando bandas de absorção largas no espectro óptico [31], diferentes das observadas nos cristais.

Como mencionamos anteriormente, o estado de oxidação do íon pode influenciar no desdobramento do orbital d . O metal de transição Cromo, por exemplo, apresenta outros estados de valência; uma das características dos materiais dessa classe, e para compreendermos o efeito da mudança de simetria octaédrica para a tetraédrica, apresentamos a ideia proposta por [31] para um complexo em que a diminuição da simetria provoca a quebra de degenerescência dos níveis e_g e t_{2g} , refletindo num novo esquema de nível energético. Na Figura 17, apresentamos o esquema proposto pelo autor.

Consideremos o complexo hipotético $(MT)A_4B_2$, em que MT representa o metal de transição, B os ligantes que interagem com os elétrons no orbital d_{z^2} na direção do eixo z , e A_4 os ligantes que interagem com os elétrons nos orbitais no plano. Neste esquema proposto, os orbitais d_{xz} e d_{yz} são, em energia, equivalentes, enquanto os demais não.

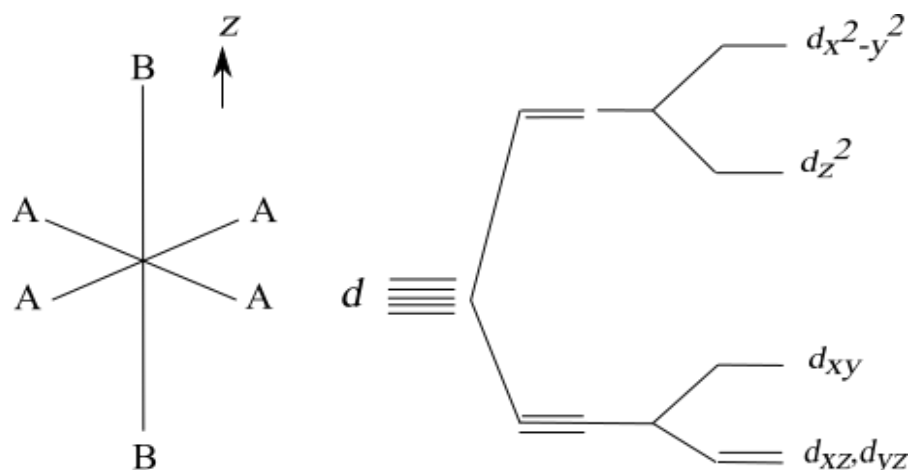


Figura 17: À direita representamos um complexo hipotético do tipo $(MT)A_4B_2$ e à esquerda, o desdobramento para o nível d [31].

Conforme os elétrons preenchem o nível d novos desdobramentos surgem devido a interações eletrônicas dentro deste nível. O desdobramento do nível d^2 pelo campo cristalino permanece, conforme a Figura 14, e possui sete estados energéticos dispostos em três termos espectroscópicos possíveis para os dois elétrons, t^2_{2g} , $t_{2g}e_g$ e e^2_{2g} . Os estados singleto e tripleto apresentam multiplicidade de spin iguais a 1 e 3, respectivamente, e os elétrons apresentam spin antiparalelo ($S=0$) para o estado singleto e paralelo para o estado tripleto ($S=1$). Se considerarmos a configuração d^2 no estado tripleto, o estado fundamental tem de apresentar a maior multiplicidade, segundo a regra de Hund, e os elétrons não podem ocupar o mesmo orbital pelo princípio de exclusão de Pauli. Desta forma a ocupação dos orbitais do grupo t^2_{2g} assumem três possibilidades energeticamente favoráveis. Se por um lado a configuração do grupo e_{2g} apresenta apenas uma possibilidade, em que um elétron esteja em cada orbital deste grupo, pelo outro lado, a configuração $t_{2g}e_g$ de um elétron permite que ele ocupe qualquer um dos três orbitais do grupo t_{2g} , enquanto um elétron ocupa um dos dois orbitais do grupo e_g .

Considere agora a Figura 18, em que o nível 3F do sistema d^2 é desdobrado pela ação do potencial campo cristalino. Como o nível 3F é o nível fundamental, todas as transições partem desse nível. Em princípio, para o nível d^2 , seis combinações são possíveis, todas degeneradas, contudo devido à proximidade do nível 3P , que é de mesma multiplicidade de spin, transições eletrônicas para o termo $^3T_{1g}(^3P)$ podem ocorrer, resultando em seis possíveis transições dentro do mesmo nível e mais a transição para o nível 3P , permitida por multiplicidade de spin. Os termos que aparecem na extremidade direita da figura são notações espectroscópicas oriundas da teoria de grupos [31,61]. Ainda segundo, os autores os níveis de energia devido ao campo cristalino são desdobrados em novos níveis quando é considerada a interação elétron-elétron, Figura 18, e o desdobramento para uma configuração

d^3 dos íons de Cr^{3+} , devido ao potencial do campo cristalino pode abrir o nível F em outros três níveis, ${}^3A_{2g}$, ${}^3T_{2g}$ e ${}^3T_{1g}$, sendo T triplamente degenerado e A não degenerado.

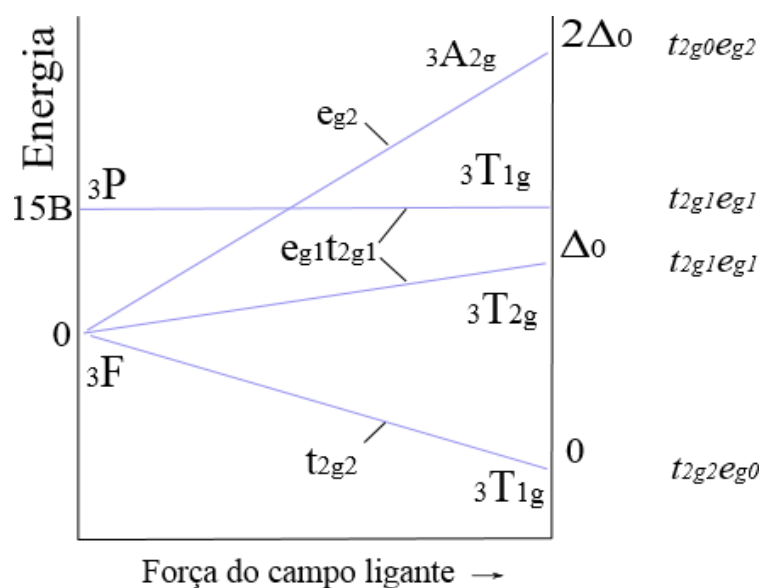


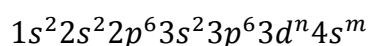
Figura 18: Desdobramento do nível fundamental 3F para o nível d^2 com simetria octaédrica [62].

A abordagem descrita considera primeiramente a interação dos d-elétrons com o campo dos ligantes, e posterior o efeito da interação eletrônica dentro do nível d. Esta é a aproximação de campo forte, em contraste com a aproximação de campo fraco onde são consideradas as interações entre os elétrons primeiramente enquanto o campo cristalino é tratado como uma perturbação, como ocorre com as terras raras.

2.5.1 Cromo e a classe dos Metais de Transição

O elemento Cromo, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC, (sigla em inglês para *International Union of Pure and Applied Chemistry*), pertence a série dos metais de transição e junto com o Molibdênio (Mo), Tungstênio (W) e Seabórgio (Sg) formam os elementos do grupo 6B da tabela periódica. Identificado como o vigésimo quarto elemento da tabela periódica apresenta, na condição de íon livre, a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, considerada de menor energia [63].

Os metais de transição, de maneira geral, podem ser representados pela seguinte configuração:



em que m pode assumir os valores 1 ou 2 e n com o valor máximo dez, representado o número de elétrons permitidos para o orbital d [64]. Quando o íon de Cromo é utilizado como dopante em materiais hospedeiros sólidos seu estado de oxidação trivalente é o mais comum e pode ser representado por $[Ar]^{18}3d^3$, em que $[Ar]^{18}$ denota a estrutura eletrônica inicial do Argônio. Todavia, o íon de Cromo, assim como os demais elementos da classe dos metais de transição, podem formar os estado de oxidação (3+, 4+, 5+ e 6+), sendo as valências (2+ e 5+) mais instável e, portanto, mais difícil de serem formadas nos vidros. Porém, é possível que a fase (4+) seja formada em hospedeiros propícios e podem ser representados por $[Ar]^{18}3d^2$.

Assim como na classe dos metais de transição, no íon de cromo a camada d se encontra semipreenchida e interage diretamente com o campo cristalino [31,61]. A interação dos elétrons dos átomos vizinhos com os elétrons do íon de cromo pode resultar em interações fortes ou fracas associadas à formação de sítios de alta ou baixa simetria, respectivamente, provocando transições eletrônicas do tipo $d - d$. A ação do potencial gerado pelo campo cristalino sobre o metal de transição foi inicialmente estudada por Tanabe e Sugano no laser de rubi, $Al:Cr^{3+}$, e pode ser estendido na interpretação dos resultados obtidos nos materiais vítreos. Devido a interação direta dos elétrons da camada $3d$ com o potencial produzido pelo campo cristalino, os espectros ópticos resultam em bandas mais alargadas quando a interação é dita fraca e bandas mais estreitas quando interagem fortemente. A ocorrência de ambos os sítios também é possível resultando na formação de picos estreitos ao longo da banda larga no espectro óptico [65].

No íon de Cromo a camada $3d$ encontra-se incompleta e os elétrons alojados dentro do orbital d não são blindados pelas camadas mais externas, portanto, o campo cristalino e os elétrons irão interagir. A forte interação do campo cristalino sob o íon de Cromo provocará o desdobramento dos níveis de energia e transições eletrônicas $d - d$ podem resultar. Na Figura 19 apresentamos o desdobramento dos níveis de energia $3d^3$ na parte (a) e $3d^2$ na parte (b) com simetria octaédrica e tetraédrica, respectivamente, sob a ação do potencial campo cristalino.

Dentro do orbital d , com boa aproximação, podemos afirmar que o hamiltoniano do átomo comuta como spin eletrônico, S , com o momento angular L e com o momento angular total J , permitindo-nos escrever a notação espectroscópica para os íons de Cromo tri e tetravalentes, segundo a regra de Hund como $^{(2S+1)}L_J$.

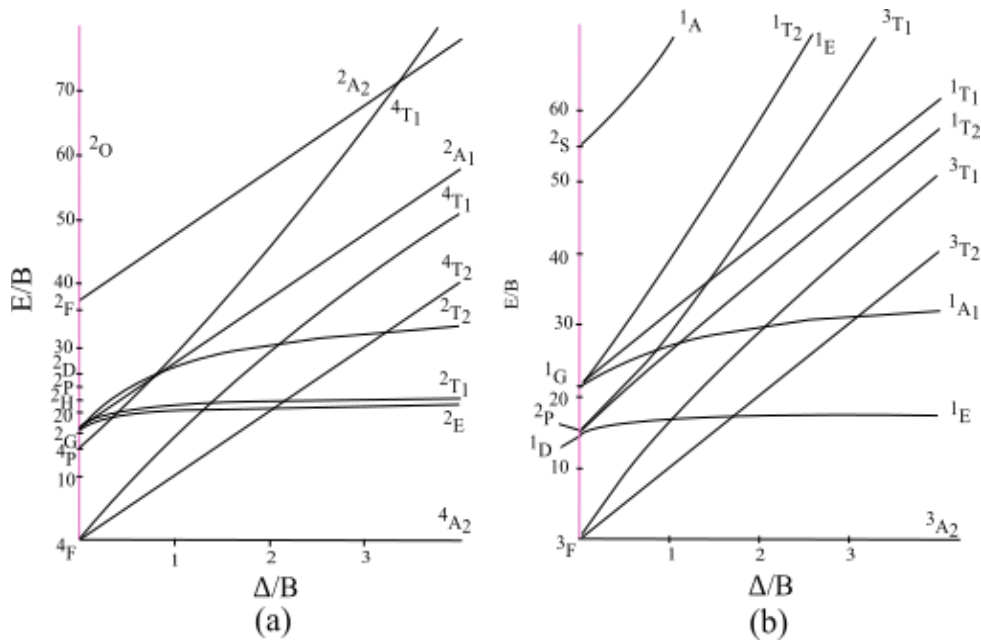


Figura 19: Diagrama de energia proposto por Tanabe-Sugano. Campo cristalino como simetria (a) $3d^3$ octaédrica e (b) $3d^2$ tetraédrica [66,67].

De maneira sucinta, escreveremos para o íon de Cr^{3+} ; procedemos da mesma forma para o íon de Cr^{4+} , a notação espectroscópica do nível fundamental na configuração d^3 . No íon de Cromo trivalente existem três elétrons no orbital $3d$, os quais interagem com o campo cristalino. O momento angular orbital é dado por $L = |\sum m_l|$ e o momento total de spin por $S = |\sum m_s|$. A multiplicidade de spin é representada por $(2S + 1)$ e o momento angular total J por $|L + S|$. Portanto, considerando o íon de cromo trivalente, este possui três elétrons no nível, sendo representado por d^3 , encontramos os seguintes resultados: $L = 3, S = 3/2$ e $J = 3/2$ e a multiplicidade de spin $(2S + 1) = 4$. Desta forma podemos escrever o estado fundamental dos íons de Cr^{3+} da seguinte maneira: ${}^4F_{3/2}$ e para os íons de Cr^{4+} , 3F_2 , conforme observamos na Figura 19. O índice superior denota a multiplicidade de spin e o índice inferior a simetria do orbital em questão e, o nível F para o Cr^{3+} sendo triplamente degenerado.

Diferente dos TR, os elementos da série dos metais de transição não apresentam níveis de energia bem “definidos”; resultando em bandas ópticas bastante alargadas, provocado pelo potencial elétrico gerado pelos átomos da rede. A interação do íon dopante com o campo cristalino, estudada por Tanabe e Sugano, permite descrever com boa precisão, os níveis de energia para o íon de Cromo nos vidros em função dos parâmetros de campo cristalino. Com o diagrama de Tanabe-Sugano é possível prever transições nos metais de transição em função da energia considerando os parâmetros de Racah, B e C e consequentemente, a energia entre os níveis, dadas por Δ/B .

Capítulo 3

PRODUÇÃO DE AMOSTRAS

Neste trabalho utilizamos dois grupos distintos de amostras de vidros aluminossilicato de cálcio (CAS) com diferentes concentrações de sílica. O primeiro, composto de amostras dopadas com óxido de Érbio (Er_2O_3) e preparadas em forno de atmosfera controlada (a vácuo) produzidas no GEFF na Universidade Estadual de Maringá (UEM). O segundo, consiste de amostras com 7% (LSCAS) e 34% (CAS34) de sílica, dopadas com íons de óxido de Cromo (Cr_2O_3) e preparadas em forno resistivo mantendo o ar como atmosfera foram produzidas no Laboratório de Ciências Física da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

Todos os reagentes precursores utilizados nesse trabalho foram óxidos de alta pureza (>99,99%): Alumina (Al_2O_3), Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$), Sílica (SiO_2), óxido de Magnésio (MgO) e óxido de érbio (Er_2O_3), adquiridos da empresa Sigma Aldrich.

3.1 Método de produção de amostras por fusão ao ar

As amostras dopadas com íons de Cromo foram produzidas na UENF em um forno resistivo (Sanfrac, 1750 C), tendo o ar como atmosfera. Com os reagentes previamente pesados e misturados, colocamos a amostra dentro de um cadinho de alumina e aquecemos até aproximadamente 900°C; temperatura que inicia o processo de liberação de CO_2 , permanecendo por aproximadamente 120 minutos. Passado esse período, a temperatura do forno é aumentada, a mesma taxa inicial, de 10 °C/min. até atingir a temperatura de 1530 °C. Na temperatura de fusão (1530 °C) a amostra permanece por aproximadamente 60 min. e completado o ciclo, é retirada do forno e vertida em uma manta térmica de grafite mantida a uma temperatura de 300 °C, suficiente para o choque térmico. Depois de vertida e vitrificada, a amostra é colocada novamente no forno, quando a temperatura do mesmo se encontra em torno de 650 °C, para liberação do *stress* causado pelo choque térmico e resfriada até a temperatura ambiente pelo resfriamento natural do forno. Desta maneira, aquecemos as amostras até a temperatura de 600 °C a uma taxa de 10 °C/min e a mantivemos por

aproximadamente 10 min. nessa temperatura, e em seguida eram resfriadas até a temperatura ambiente pelo resfriamento natural do forno.

3.2 Método de produção de amostras em forno a vácuo

O método de preparação de amostras vítreas em nosso grupo de estudos, GEF, vem sendo realizado há mais de quinze anos. Na Figura 20 apresentamos uma ilustração com os principais componentes que compõe o sistema de produção de amostras a vácuo.

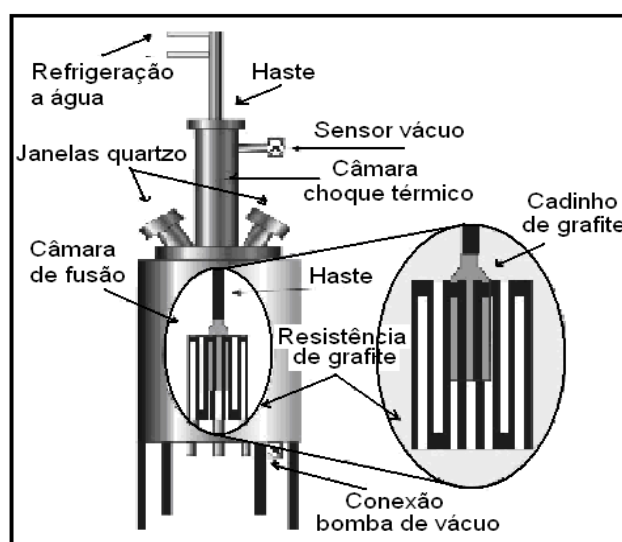


Figura 20: A figura é uma ilustração dos componentes que compõe o sistema de produção de vidros em vácuo [30,41,61].

O forno utilizado na preparação das amostras é composto por dois compartimentos específicos, um localizado na parte superior, local reservado para o choque térmico e o outro localizado na parte inferior, região responsável pelo aquecimento da amostra, em que apresenta uma resistência de grafite e uma blindagem térmica concêntrica.

Na parte superior uma haste móvel mantém o cadinho de grafite no centro da resistência, localizada na parte inferior do forno. Ao atingir a temperatura de fusão, respeitado o tempo de permanência nessa temperatura para maior homogeneização, o cadinho é rapidamente levado para a câmara de choque térmico puxando a haste móvel até a parte superior, possibilitando o choque térmico. Como o sistema trabalha em alta temperatura, utilizamos um sistema de refrigeração por água a uma pressão constante de 50 Psi, mantida por uma bomba d'água (Schneider, ME BR2230). Como o método consiste em produzir amostras sob a condição de vácuo, o forno é acoplado a uma bomba de vácuo (Edwards, RV8) e a leitura da pressão interna do forno é feito por um manômetro (HPS, Division). Desta

maneira, é possível manter o controle das variáveis temperatura e pressão durante a produção dos vidros. Este sistema pode atingir temperaturas próximas de 1600 °C, suficiente para fabricação de nossos vidros. Maiores detalhes sobre o método de produção de amostras encontram-se nas referências [16,41,61].

3.2.1 Amostras utilizadas

Para a preparação de amostras dopadas com íons de Érbio utilizamos dois métodos de produção, ambos em forno a vácuo, que denominamos de fusão a vácuo [2,19,41] e método de fritas [61].

O método de fritas proposto em [61] foi uma maneira encontrada pelo autor para produzir amostras com concentrações intermediárias de sílica, uma vez que as amostras com concentrações de 10, 15 e 20 % em massa de SiO_2 , não foram possíveis de serem produzidas pela fusão direta da mistura dos óxidos precursores, pois as temperaturas necessárias são superiores a capacidade máxima atingida pelo forno utilizado. Entretanto, o autor afirma que esse método permite produzir as amostras intermediárias com as concentrações desejadas obedecendo a relação imposta na equação (18).

$$X(LSCAS) + [1 - X](CAS34) = C_f \quad (18)$$

em que C_f é a concentração nominal da mistura final.

O método de fritas consiste basicamente em produzir amostra aluminosilicato com baixa concentração de sílica (LSCAS) e aluminosilicato de cálcio com 34 % em massa de SiO_2 (CAS34) já dopadas com a concentração desejada do íon de interesse no forno a vácuo e, em seguida, triturar e misturar as amostras segundo a proporção dada na equação (18) e refundir o material.

Neste trabalho, o íon de interesse foi o óxido de Érbio e nesta parte do trabalho utilizamos as amostras produzidas por Costa [41] utilizando o método de fritas. O autor manteve constante a porcentagem de massa do íon de Érbio em 0,5% (em massa). Assim, foram produzidas amostras com concentrações intermediárias de sílica, sendo estas de 10 e 15% (em massa). Na Tabela 2 apresentamos as concentrações utilizadas, segundo a equação (18).

Tabela 2: Relação da quantidade de precursor para produção de amostras intermediárias [21].

Amostra	C_r (nominal)	X(LSCAS)	[1-X](CAS34)
CAS10	10	0,889	0,111
CAS15	15	0,704	0,296

As demais amostras foram produzidas pela fusão direta da mistura dos óxidos precursores no forno a vácuo descrito na seção 3.1 e suas composições estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Porcentagem em massa dos precursores óxidos utilizados para a preparação das amostras [41]

Amostra	CaO(%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO(%)	Er ₂ O ₃ (%)
LSCAS	47,40	41,00	7,00	4,10	0,50
CAS30	35,73	29,83	29,83	4,10	0,50
CAS34	33,84	27,73	33,83	4,10	0,50
CAS45	28,33	22,25	44,82	4,10	0,50
CAS55	22,57	16,67	54,16	4,10	0,50

Para a produção de amostras dopadas como Cromo utilizamos o método de produção de amostras em forno resistivo, mantendo o ar como atmosfera. As massas das amostras foram pesadas com uma balança analítica de precisão 0,01 mg. Os reagentes precursores foram acomodados em um recipiente de vidro e homogeneizados por 120 min. Os reagentes precursores utilizados para produção de amostras dopadas com íons de Cromo nesse trabalho, assim como para a produção das amostras dopadas com érbio, são óxidos de alta pureza (>99,99%) comprados da Sigma Aldrich. As composições das amostras produzidas por meio da fusão ao ar em forno resistivo estão listadas na Tabela 4 e foram produzidas com massa total de 10 g.

Tabela 4: Porcentagem em massa dos precursores óxidos utilizados para a preparação das amostras através do método comercial.

Amostra	CaO(%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO(%)	Cr ₂ O ₃ (%)
LSCAS-0,1	47,40	41,40	7,00	4,10	0,10
LSCAS-0,5	47,40	41,00	7,00	4,10	0,50
CAS34-0,1	33,96	27,86	33,96	4,10	0,10
CAS34-0,5	33,83	27,73	33,83	4,10	0,50

3.2.2 Corte e polimento das amostras

Após o processo de produção das amostras realizamos o corte e o polimento utilizando uma serra diamantada (Allied) e uma politriz (PANAMBRA, DPU-100). Trabalhamos com rotação inferior a 220 rpm, utilizando lixas d'água (3M®), com grãos desde 800 a 2500 e finalizamos o polimento das amostras com pasta diamantada de 3 μm e 1 μm . É válido mencionar que as amostras que produzimos e preparamos são somente as dopadas com cromo. As amostras dopadas com érbio já haviam sido produzidas e preparadas anteriormente por Costa [41] e apenas finalizamos com o polimento com pastas diamantadas de 3 μm e 1 μm .

Capítulo 4

TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo aborda as técnicas utilizadas para caracterização das amostras vítreas dopadas com Cromo e Érbio.

4.1 Absorção óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas num espectrofotômetro (Perkin Elmer, Lambda 1050). Esse sistema é composto por duas lâmpadas, uma de deutério e outra de tungstênio como fonte de luz e equipado com o módulo de três detectores: fotomultiplicadora, PbS e InGaAs. A região de interesse foi desde 200 nm até 1800 nm

4.2 Tempo de vida

A Figura 21 representa um esquema do arranjo experimental para as medidas de tempo de vida. Essa técnica consiste em medir o tempo de vida radiativo de um nível emissor incidindo um feixe de luz perpendicularmente a superfície de um determinado material. Uma parcela do feixe de radiação incidente pode ser refletido ou transmitido enquanto a outra parcela é absorvida pelo material. A parcela de energia absorvida pelo material irá provocar a excitação dos íons dopantes para estados mais enérgicos que ao retornarem para estados inferiores, liberam energia tanto de maneira radiativa como não radiativa.

A energia emitida radiativamente é focalizada em um monocromador (Newport, 77780), perpendicular ao plano de incidência do feixe de excitação na amostra, o qual está acoplado a um detector de silício, específico para o comprimento de onda de interesse, e este conectado a um osciloscópio digital (Tektronix, TDS2022C), responsável pela leitura do sinal transiente do tempo de vida da amostra.

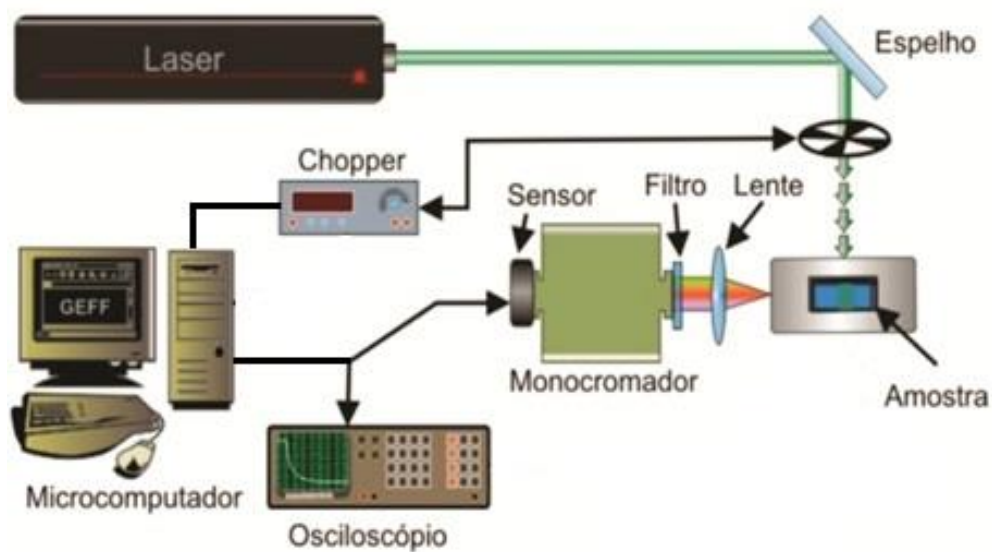


Figura 21: Montagem da técnica de Tempo de Vida [1].

Em nosso aparato experimental, utilizamos um modulador mecânico, operando com frequência nominal de 295 Hz. O bombeio das amostras foi realizado com um laser de íons de Argônio (Coerent, Innova 90 plus), operando no modo contínuo, em 488 nm, região de absorção do nível $^4F_{7/2}$ dos íons de érbio. A potência do laser foi ajustada para cada amostra, possibilitando a leitura do sinal transiente. O sensor de silício, um fotodiodo, apresenta uma resposta nominal de 1 ns, porém, devido ao sistema de amplificação do sinal, experimentalmente verificamos que o sensor apresenta um tempo de resposta efetivo de 17 μ s. Acoplamos ao monocromador um filtro de 850 nm, *LongPass* (Allied), para eliminar a segunda ordem da difração do feixe de excitação. A região de monitoramento foi a transição eletrônica do nível $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons de érbio, responsável pela emissão em 980 nm, comprimento de onda em que fixamos o monocromador.

4.3 Luminescência

A luminescência é um fenômeno resultante das transições eletrônicas entre os diferentes níveis de energia de cada átomo ou espécie e consiste na absorção de energia por um material (amostra), proveniente de uma fonte luz, e parte dessa energia ser emitida em forma de radiação. O espectro luminescente resultante é o que permite identificar o material e a análise dos mesmos fornece informações sobre os níveis eletrônicos.

O arranjo experimental da técnica de Luminescência é semelhante ao arranjo utilizado para realização das medidas de tempo de vida (Figura 21), entretanto, o osciloscópio é

substituído por um amplificador de sinal do tipo *Lock-in* (Stanford, SR-830DSP). Na Figura 22 apresentamos arranjo da técnica de luminescência.

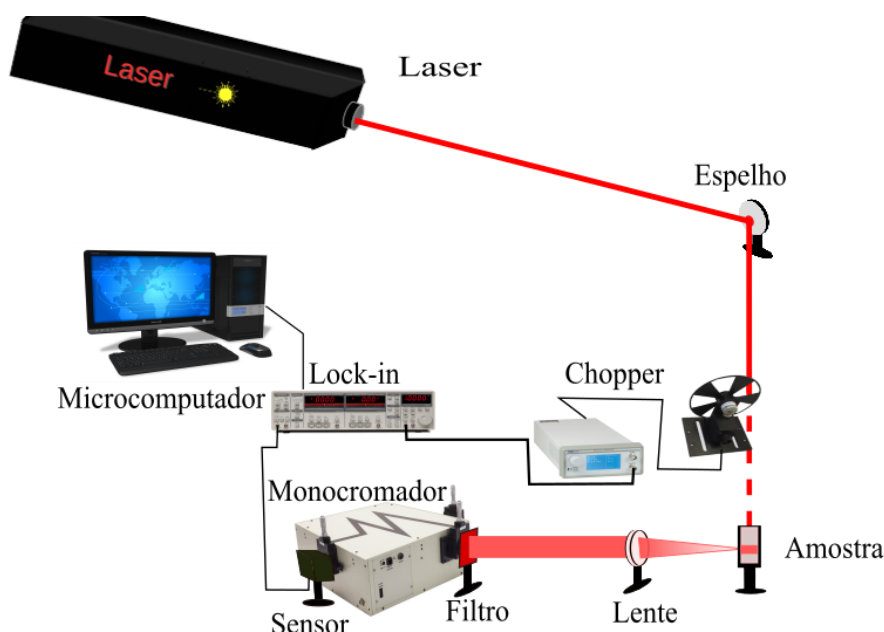


Figura 22: Arranjo para medidas de luminescência

Conforme apresentado na seção 4.2, a radiação proveniente de uma fonte de luz laser incide de maneira perpendicular à superfície da amostra sendo uma parcela transmitida e refletida, enquanto a outra parcela de energia é absorvida pela mesma provocando a excitação dos elétrons dos íons dopantes, conduzindo-os a níveis mais energéticos. Quando os elétrons transitam para os níveis adjacentes, ou seja, de menor energia, emitem radiação em diferentes frequências. A radiação emitida pela amostra em diferentes frequências, é focada em um monocromador por um conjunto de lentes, e este está acoplado a um sensor que está conectado a um amplificador de sinal, *Lock-in*. O sinal emitido é enviado e registrado por um microcomputador.

Diante do esquema apresentado na Figura 22 dividimos nossas amostras em dois grupos, sendo o primeiro grupo de amostras dopadas com íons de Érbio (grupo 1) e o segundo de amostras dopadas com íons de Cromo (grupo 2).

Para a realização das medidas das amostras com Érbio, utilizamos o laser de Argônio (Coherent, Innova 90 Plus), operando em 488 nm, um sensor fotodiodo de silício e a modulação foi realizada com um modulador mecânico, operando com frequência 45 Hz. A região de interesse foi desde 550 nm até 1100 nm. Utilizamos um monocromador (Newport, 77780) e acoplamos um filtro de 550 nm *LongPass* (*Allied*) na entrada do monocromador para evitar espalhamentos e a segunda ordem da difração do laser de excitação. O modulador

mecânico e o sensor são conectados ao amplificador de sinal *Lock-in* e acoplado ao microcomputador para gravação dos dados.

Para as amostras dopadas com Cromo, realizamos o bombeio com um laser pulsado OPO (Opotek, opolette 355), operando em 610 e 450 nm para as amostras LSCAS e em 450 e 650 nm para as amostras CAS34. Os pulsos gerados pelo OPO utilizados neste trabalho foram com taxa de repetição de 20 Hz e largura máxima de 7 ns. A detecção do sinal foi realizada com um sensor de InGaAs (NewPort, 70328NS), com um sistema de controle de temperatura (Oriol Instrument) por Peltier. A temperatura no sensor foi de aproximadamente 0 °C. A região de interesse para as amostras CAS34 foi desde 750 nm até 1400 nm e para as amostras LSCAS de 900 nm até 1600 nm, limite máximo de detecção do sensor. Todos os espectros de emissão foram corrigidos utilizando a curva de emissão de uma lâmpada de tungstênio (Gooch & Housego, 752-10 E), cujo espectro de emissão é fornecido pelo fabricante. Embora o arranjo experimental seja semelhante ao utilizado para as amostras dopadas com érbio, com o laser pulsado não há necessidade do modulador mecânico mostrado na Figura 22.

4.4 Excitação/emissão e mapas de excitação

Os espectros de excitação foram obtidos a partir do arranjo experimental mostrado na Figura 23, que reproduzimos da referência[68].

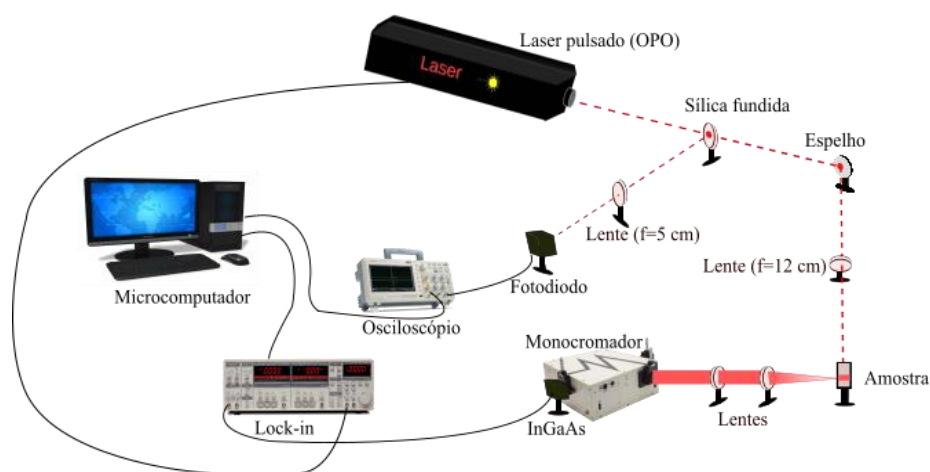


Figura 23: Montagem para as medidas de excitação/emissão[68].

A técnica consiste em fixar um comprimento de onda no monocromador e fazer a leitura da intensidade do sinal no sensor conforme o comprimento de onda de bombeio é alterado. Desta forma, utilizamos um laser pulsado, OPO, já descrito anteriormente, como fonte de excitação e a região de interesse englobou o intervalo de comprimento de onda de

410 a 700 nm sendo feitas aquisições a cada 1 nm. A partir dos espectros de emissão, selecionamos sete comprimentos de onda e para cada comprimento de onda fixado no monocromador (Newport, 77780) coletamos os dados com excitação na região do visível.

Conforme mostrado na Figura 23, antes que o feixe de excitação atinja a superfície da amostra, aproximadamente 5% desse é desviado por uma janela de sílica fundida para um fotodiodo. Este sensor é acoplado a um osciloscópio (Tektronix TDS2022C) para a leitura da intensidade do feixe de excitação, uma vez que a energia do laser OPO depende do comprimento de onda e precisa ser corrigida no espectro final. Portanto, o espectro resultante mostrado já está corrigido pelo programa de aquisição de dados. Após passar pela janela de sílica fundida o feixe transmitido é focalizado na amostra e a parcela absorvida pelo material provoca transições eletrônicas internas na amostra resultando em um sinal luminescente. A emissão é então focalizada no monocromador por duas lentes de quartzo, confocais; e acoplamos na entrada do monocromador um filtro *LongPass* (*Allied*) de 750 nm para eliminar efeitos de difração. O sinal do monocromador é captado pelo sensor de InGaAs, que está conectado ao *Lock-in*, que por sua vez, é conectado a um microcomputador para a aquisição dos dados. Assim como na luminescência, todos os espectros são corrigidos utilizando a curva de emissão de uma lâmpada de tungstênio (Gooch & Housego, 752-10E).

O procedimento e o aparato experimental para realizar as medidas de mapa de emissão/excitação utilizado foram os mesmos que utilizamos na medida de emissão/excitação. A diferença entre as duas técnicas está na rotina adotada, em que variamos tanto o comprimento de onda de bombeio como o de emissão para produzir os mapas de emissão/excitação. A excitação das nossas amostras dopadas com Cromo foram realizadas entre 410 e 700 nm em intervalos de 10 nm, sendo para as amostras CAS34 a região de emissão compreendida desde 670 a 1350 nm e nas LSCAS de 670 a 1600 nm.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dividimos a seção de resultados e discussão em duas subseções. Na primeira parte apresentamos e discutimos os resultados obtidos para as amostras dopadas com Érbio (Er_2O_3). Nossa discussão. Na outra seção apresentamos os resultados obtidos para as amostras dopadas com Cromo (Cr_2O_3). Nossa discussão em ambas as partes se concentra na influência da concentração de sílica

5.1 Resultados para as amostras dopadas com érbio

Na Figura 24 apresentamos as curvas/espectros do coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para as amostras LSCAS e CAS dopadas com 0,5% (em massa) de Érbio com diferentes concentrações de sílica.

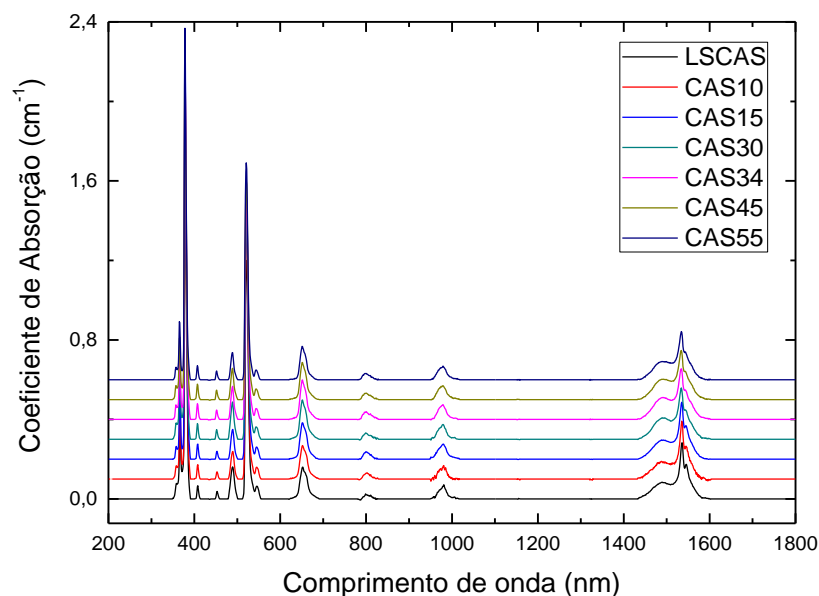


Figura 24: Absorção óptica em função da concentração de sílica para as amostras de CAS dopada com Er, subtraído a linha de base. Em relação a amostra LSCAS, os demais espectros foram deslocados de 0,1 cm^{-1} [41].

Podemos observar onze picos de absorção, dentro da configuração $4f$ característicos dos íons de Érbio trivalente, localizados em 1534, 978, 802, 651, 544, 520, 488, 451, 407, 377 e 366 nm. Esses picos estão associados a transição do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{3/2} + ^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4G_{9/2}$ e $^4G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^4G_{7/2}$, respectivamente[14,36].

Considerando que as amostras possuem uma banda de absorção em 488 nm, conforme mostrado nos espectros de absorção da Figura 24, bombeamos as amostras CAS e LSCAS excitando diretamente do estado fundamental, $^4I_{15/2}$, para o nível $^4F_{7/2}$ e na Figura 25 mostramos as curvas de decaimentos luminescente, em função do tempo para a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~ 980 nm) das amostras extremos, a que apresenta a maior concentração de sílica (CAS55) e a com menor concentração (LSCAS).

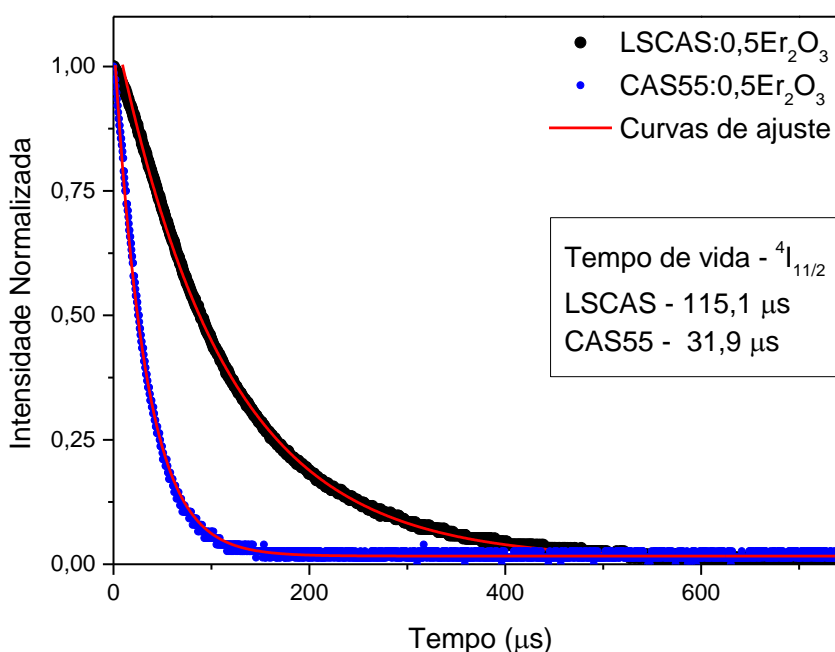


Figura 25: Curvas de decaimento luminescente utilizados para determinação do tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ das amostras LSCAS e CAS55. Linhas contínuas: ajuste exponencial.

De acordo com a Figura 25, o comportamento do tempo de vida luminescente (τ) apresentou um caráter exponencial, o que possibilitou por meio de ajustes de uma única exponencial obter os valores para o tempo de decaimento radiativo para todas as amostras, listados na Tabela 5 e cujo comportamento é mostrado na Figura 26.

Tabela 5: Resultados para os tempos de vida experimental e teóricos.

Amostras	$\tau_{20med}(\mu s)$	$\tau_{20JO}(ms)^*$	$\tau_{21JO}(ms)^*$
LSCAS	(115,1 ± 0,2)	10,15	42,70
CAS10	(94,0 ± 0,2)	8,75	40,61
CAS15	(72,2 ± 0,2)	8,01	39,22
CAS30	(39,3 ± 0,1)	8,07	38,10
CAS34	(37,7 ± 0,1)	8,55	41,11
CAS45	(34,0 ± 0,2)	8,26	40,56
CAS55	(31,9 ± 0,1)	8,39	41,56

* Os valores teóricos para os tempos de vida utilizando a teoria de JO foram retirados da referência [41].

Conforme mostrado na Figura 26 e na Tabela 5, observamos que o tempo de decaimento luminescente diminui com o aumento da quantidade de sílica, sendo o tempo de vida medido do nível $^4I_{11/2}$ (980 nm) reduzido de 115 μs para 31 μs , uma redução de mais de 60 %. Observa-se que a redução mais significativa ocorre no intervalo de 7 % (LSCAS) a 30 % (CAS30) de sílica.

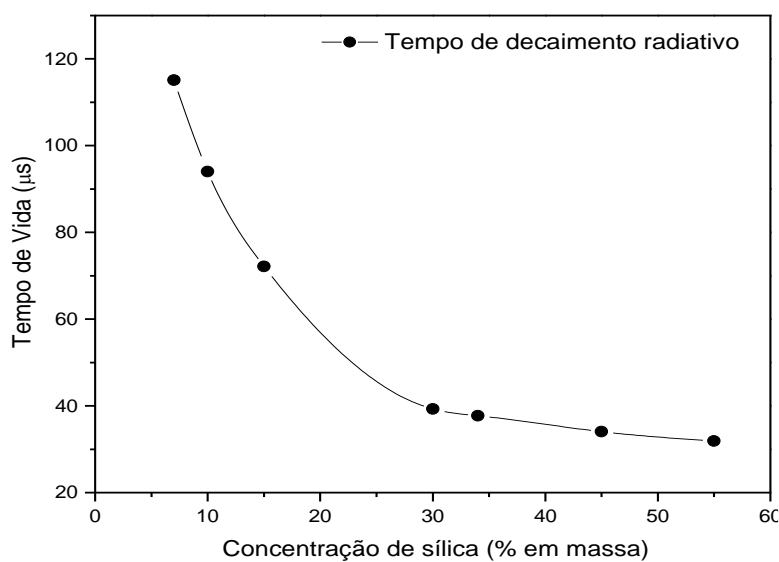


Figura 26: Tempo de vida para o nível $^4I_{11/2}$ do Er obtidos pelas curvas de decaimento luminescente para a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$ em função da concentração de sílica para as amostras CAS:Er(0,5%). A linha contínua é apenas um guia visual.

Contudo, quando a concentração de SiO_2 aumenta para 30% em massa, o tempo de decaimento mostra-se bastante próximo, variando entre 39 e 31 μs , para o intervalo de 30 a 55% de sílica.

Utilizando o modelo de JO, o tempo de vida calculado para o nível $^4I_{11/2}$ (τ_{20JO}) é da ordem de milissegundos [41], apresentando assim uma grande diferença com os resultados obtidos experimentalmente, o qual é praticamente mil vezes menor.

De fato, quando medimos a intensidade de emissão do nível $^4I_{11/2}$ quando as amostras foram excitadas com um laser de Argônio no comprimento de onda de 488 nm, pudemos observar para as amostras com diferentes concentrações de SiO₂ uma diminuição dessa intensidade de emissão e são mostradas na Figura 27.

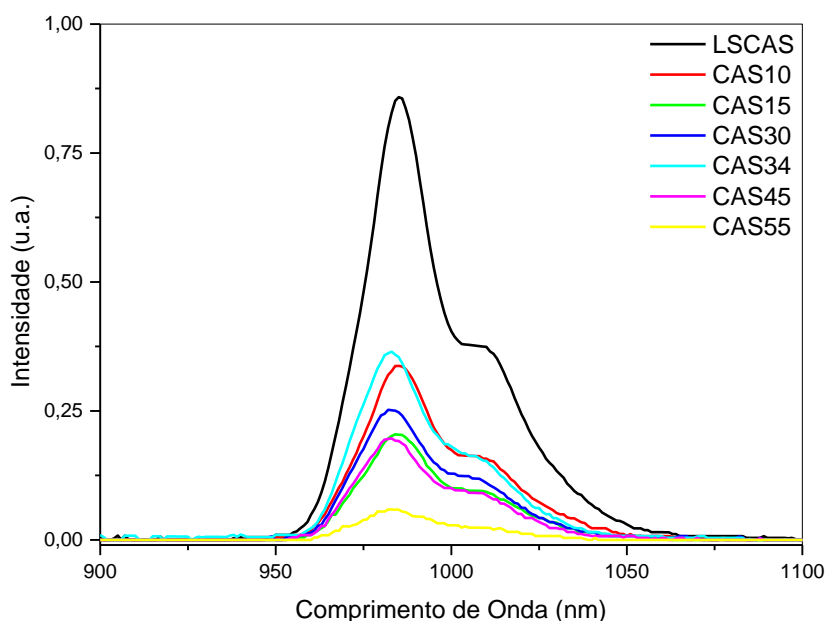


Figura 27: Espectro de emissão das amostras CAS dopadas com Érbio para as diferentes quantidades de sílica.

Conforme mencionado e apresentado no capítulo de preparação de amostras, nosso material foi produzido com reagentes de alta pureza em forno de atmosfera controlada, eliminando os contaminantes no material. Mantivemos a mesma porcentagem (concentração) de dopante e a principal diferença apresentada entre as amostras foi a composição de sílica na matriz. Isto pode ser um indício de que este precursor está, de alguma maneira, contribuindo para a redução no tempo de vida.

Em seu trabalho de mestrado, Farias [16] estudou a influência da concentração de sílica nas propriedades térmicas e ópticas dos vidros LSCAS e CAS com diferentes concentrações de sílica, co-dopadas com $Er^{3+}:Yb^{3+}$ e pode verificar que o tempo de vida e a intensidade da luminescência do nível $^4S_{3/2}$, dos íons de Er^{3+} , sofrem reduções à medida que a quantidade de sílica é aumentada. Com os resultados apresentados por Novatski [23], estudando os vidros LSCAS e CAS com diferentes concentrações de sílica, a qual relatou que um aumento na quantidade de sílica favorece também um aumento da banda Raman na região de 1000 cm^{-1} . Esta banda na região considerada por Novatski é atribuída aos grupos

tetraédricos formados pela sílica. Desta maneira, Farias associou o aumento na quantidade de sílica ao aumento da energia de fônons[16,23,61].

Considerando que a principal alteração realizada durante o processo de preparação de nossas amostras foi a alteração da concentração de sílica, nossos resultados evidenciam a ideia proposta por Farias, de que a quantidade de sílica aumenta a probabilidade de decaimentos por fônons, e podemos observar mediante a atenuação do tempo de vida luminescente do nível $^4I_{11/2}$ em cada matriz.

Portanto, aumentando a quantidade de sílica, aumentamos a energia de fônons, conseqüentemente a probabilidade de emissão radiativa será atenuada, pois um elétron ao decair para esse nível, a rede rapidamente fará com que ele transite para o nível mais estável, $^4I_{13/2}$, depopulando o nível superior rapidamente por relaxação multifônica, reduzindo a probabilidade de decaimento radiativo, conforme observamos por intermédio dos dados de tempo de vida obtidos experimentalmente.

Com os resultados experimentais e os esperados pela teoria de JO [41], podemos analisar as contribuições dos mecanismos que envolvem perdas de energia, seja por mecanismo de absorção, emissão espontânea ou relaxação por multifônons recorrendo a um sistema de equações de taxas. Assim, procuramos introduzir os principais processos que possam vir a contribuir para a redução do tempo de vida observado na Figura 25, afim de compreender quais mecanismos estão contribuindo efetivamente para a dissipação de energia do nível $^4I_{11/2}$.

Vamos iniciar tratando o caso mais geral possível envolvendo as equações de taxas com todos os processos de perda de energia que podem envolver os diversos níveis dos íons de Érbio, como: relaxação multifônons, relaxação cruzada e transferência de energia por conversão ascendente. Desta forma apresentamos na Figura 28 a ilustração dos principais mecanismos de decaimento para o Érbio, sob excitação em 488 nm.

No diagrama da Figura 28 os termos W_{if} representam as taxas de decaimento não radiativo, R_{if} representa a taxa de bombeio dada por: $R_{if} = \sigma_{if}I/E_e$ em que $I = 2P_e/(\pi\omega^2)$ e $E_e = hc/\lambda_e$ são: a intensidade do feixe e a energia do fóton de excitação, respectivamente. Os subscritos i e f , indicam os níveis de energia inicial e final envolvidos no processo. A taxa de decaimento espontâneo é representada por γ_{if} , a população de cada nível é representada por N_i , o termo C_{ij} é a constante de transferência de energia por *upconversion*, em que i e j denotam o íon doador e aceitador, respectivamente, e RC o mecanismo de relaxação cruzada.

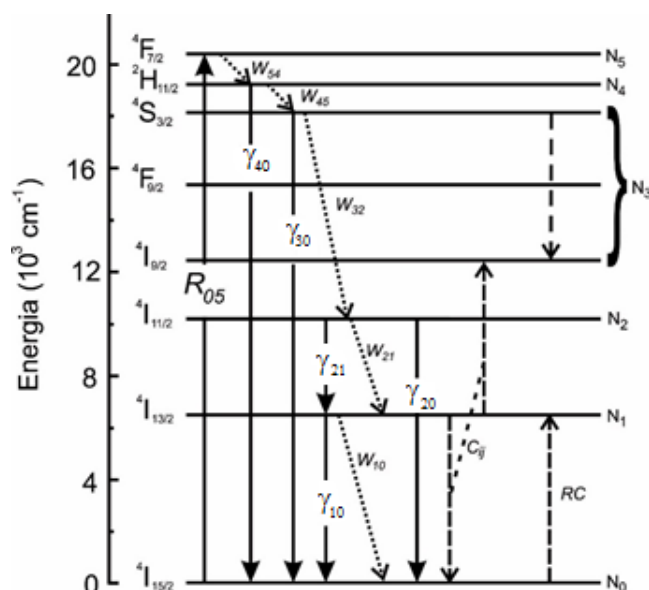


Figura 28: Ilustração do diagrama de energia para o Er³⁺ com os principais mecanismos de relaxação radiativas e não-radiativas.

O sistema representado é inicialmente bombeado no nível ${}^4F_{7/2}$ (~488 nm), excitando os íons do estado fundamental para o nível 5. A diferença de energia envolvida na separação entre o nível 5 e 4 é pequena, e o tempo de vida desses estados é muito curto, da ordem de microssegundos [44,69], emitindo uma parcela de energia por emissão espontânea e a outra parcela decai rapidamente para o nível 3 por processos multifônicos. O mesmo conceito utilizado para a transição do nível 5 para o nível 4 se estende para as transições entre os níveis 4 e 3 [44].

Os níveis representados dentro do nível 3: ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4I_{9/2}$, decaem rapidamente por processos multifônicos, pois nos espectros de luminescência reportados por Costa [41] praticamente não aparecem. Portanto, podemos considerar o decaimento radiativo como sendo zero e toda a energia envolvida no decaimento para o nível 2 é transferida para a matriz por meio de relaxação via fônons, W_{32} .

Entre os níveis ${}^4I_{9/2}$ e ${}^4I_{11/2}$ a diferença de energia que os separa é pequena, próxima da energia de fônons da matriz, o que sugere a maior probabilidade de decaimento por processos multifônicos [70].

A partir do nível ${}^4I_{11/2}$ podem ocorrer três processos de decaimento: emissão espontânea diretamente para o estado fundamental, ou para o nível ${}^4I_{13/2}$, ou relaxação multifônica para o nível ${}^4I_{13/2}$. A contribuição dos três processos que podem ocorrer nesse nível é a taxa de transição, que é o inverso do tempo de vida medido. Por fim, o nível ${}^4I_{13/2}$, envolve além da emissão espontânea e decaimento por fônons, também a transferência de energia por *upconversion* e relaxação cruzada. Porém, os processos de transferência de energia por conversão ascendente e relaxação cruzada, que pode ocorrer no nível ${}^4I_{13/2}$

dependem da concentração do dopante. Conforme a literatura reporta [50,70], concentrações de Er^{3+} abaixo de 1×10^{20} íons/ cm^3 são consideradas pequenas e os efeitos podem ser desprezados. Dentre nossas amostras a que apresenta maior densidade de íons de Er^{3+} por centímetro cúbico é a LSCAS e seu valor é de $4,6 \times 10^{19}$ íons/ cm^3 , portanto estes efeitos serão desconsiderados.

Podemos então calcular a probabilidade de emissão não radiativa do nível $^4I_{11/2}$, resolvendo o sistema de equação de taxas que descreve a população de cada nível, apresentado na Figura 28. Desta maneira, a equação geral pode ser escrita da seguinte forma:

$$\dot{N}_5 = R_{05}N_0 - W_{54}N_5 \quad (19)$$

$$\dot{N}_4 = W_{54}N_5 - W_{43}N_4 - Y_{40}N_4 \quad (20)$$

$$\dot{N}_3 = W_{43}N_4 - W_{32}N_3 - Y_{30}N_3 \quad (21)$$

$$\dot{N}_2 = W_{32}N_3 - (W_{21} + Y_{20} + Y_{21})N_2 \quad (22)$$

$$\dot{N}_1 = W_{21}N_2 + Y_{21}N_2 - (W_{10} + Y_{10})N_1 \quad (23)$$

$$\dot{N}_0 = -R_{05}N_0 + Y_{40}N_4 + Y_{30}N_3 + Y_{20}N_2 + (W_{10} + Y_{10})N_1 \quad (24)$$

$$N_{er} = 0 = \dot{N}_0 + \dot{N}_1 + \dot{N}_2 + \dot{N}_3 + \dot{N}_4 + \dot{N}_5 \quad (25)$$

Resolvemos as equações para o caso estacionário, $N_{er} = 0$, somando as equações de taxas que descrevem a população de cada nível, conforme a equação (25), obtemos:

$$0 = (Y_{20} + Y_{21} + W_{21} - \tau_{20med}^{-1})N_1 \quad (26)$$

e reescrevendo a equação (26) em termos da probabilidade de decaimento não radiativos, encontramos:

$$W_{21} = \frac{1}{\tau_{20med}} - \frac{1}{\tau_{20}} - \frac{1}{\tau_{21}} \quad (27)$$

em que os termos da direita, $\frac{1}{\tau_{20}}$ e $\frac{1}{\tau_{21}}$ representam a probabilidade de transição radiativa calculada por meio da teoria de JO[41] e $\frac{1}{\tau_{20med}}$ a probabilidade de transição radiativa experimental obtida mediante o tempo de vida medido.

Este resultado mostra que para a determinação da taxa de relaxação por multifônons do nível $^4I_{11/2}$ é necessário considerarmos um sistema de três níveis apenas, podendo desprezar as demais interações devido as propriedades física dos nossos materiais.

Desta forma, escrevemos o sistema de equações de taxas para o caso mais simples, considerando apenas os três primeiros níveis dos íons de Érbio ($^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$), e que logo após o bombeio no nível $^4F_{7/2}$, todos os elétrons decaem rapidamente para o nível $^4I_{11/2}$. Podemos considerar ainda que o rápido decaimento dos níveis superiores ocorre devido ao tempo de vida desses estados serem muito curtos, da ordem de microssegundo, e serem separados por pequenas diferenças de energia, o que favorece o decaimento por processos multifônons [44,69]. Desta maneira, apresentamos na Figura 29 uma ilustração do diagrama de energia simplificado para os íons de Er^{3+} .

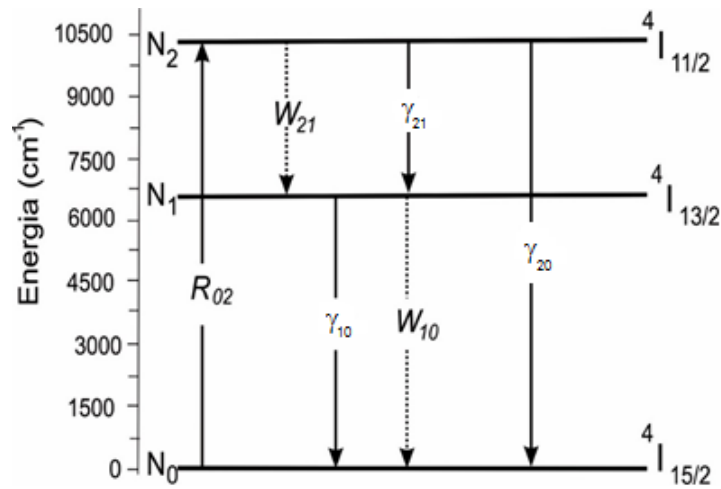


Figura 29: Diagrama de energia simplificado para o Er^{3+} .

Desta forma, podemos descrever a densidade de população de cada nível através do sistema de equação de taxas, como:

$$\dot{N}_2 = R_{02}N_0 - (W_{21} + \gamma_{20} + \gamma_{21})N_2 \quad (28)$$

$$\dot{N}_1 = W_{21}N_2 + \gamma_{21}N_2 - (W_{10} + \gamma_{10})N_1 \quad (29)$$

$$\dot{N}_0 = -R_{02}N_0 + \gamma_{20}N_2 + (W_{10} + \gamma_{10})N_1 \quad (30)$$

$$\dot{N}_{er} = 0 = \dot{N}_0 + \dot{N}_1 + \dot{N}_2 \quad (31)$$

O termo \dot{N}_{er} representa a densidade total de íons em nossa amostra, e como não há variação da densidade total de íons com relação ao tempo podemos resolver o sistema de equações de taxas no modo estacionário, ou seja, $\dot{N}_{er} = 0$, assim como fizemos para o modelo mais geral.

Considerando o tempo de vida experimental τ_j de um estado excitado $|j\rangle$ podemos escrevê-lo em termos das probabilidades de transição radiativa e não-radiativa, portanto:

$$\tau_{med}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + W_{NR} \quad (32)$$

em que o lado direito da equação representa a contribuição por processos radiativos e não-radiativos, respectivamente. Agora, podemos reescrever as equações (28), (29) e (30) em termos dos tempos de vida medidos experimentalmente, que são a contribuição de processos radiativos e não-radiativos, conforme mostrado na equação (32), e o novo sistema de equações passa a ser escrito como se segue:

$$\dot{N}_2 = R_{02}N_0 - \tau_{20med}^{-1}N_2 \quad (33)$$

$$\dot{N}_1 = W_{21}N_2 + \gamma_{21}N_2 - \tau_{10med}^{-1}N_1 \quad (34)$$

$$\dot{N}_0 = -R_{02}N_0 + \gamma_{20}N_2 + \tau_{10med}^{-1}N_1 \quad (35)$$

$$N\dot{e}r = 0 = \dot{N}_0 + \dot{N}_1 + \dot{N}_2 \quad (36)$$

em que,

$$\tau_{20med}^{-1} = \gamma_{20} + \gamma_{21} + W_{21} \quad (37)$$

$$\tau_{10med}^{-1} = \gamma_{10} + W_{10} \quad (38)$$

são os tempos de vida medidos, envolvendo os decaimentos por processos radiativos e não-radiativos.

As equações de taxas para os níveis \dot{N}_0 , \dot{N}_1 e \dot{N}_2 devem satisfazer a condição apresentada na equação (36) ao serem somadas. Desta maneira, os termos referentes ao bombeio se cancelam, resultando na equação (39) escrita em termos da probabilidade de decaimentos não radiativos.

$$W_{21} = \frac{1}{\tau_{20med}} - \frac{1}{\tau_{20}} - \frac{1}{\tau_{21}} \quad (39)$$

Podemos observar que esta equação é idêntica a obtida anteriormente em que consideramos o esquema de níveis completo para o Er^{3+} . Na Tabela 5 estão listados os resultados obtidos experimentalmente e os obtidos pela teoria de JO para os tempos de vida do nível $^4I_{11/2}$.

Como no modelo inicial consideramos apenas o mecanismo de relaxação por multifônons como o responsável pela perda de energia, assumiremos neste caso específico,

que W_{21} representa a taxa de decaimento apenas por processos multifônons entre os níveis 2 e 1. Desta maneira, utilizando os resultados experimentais e os resultados obtidos através da teoria de JO para as transições ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (Tabela 5), substituímos esses valores na equação (39) e calculamos a probabilidade de decaimento por relaxação multifônica e os resultados são mostrados na Figura 30.

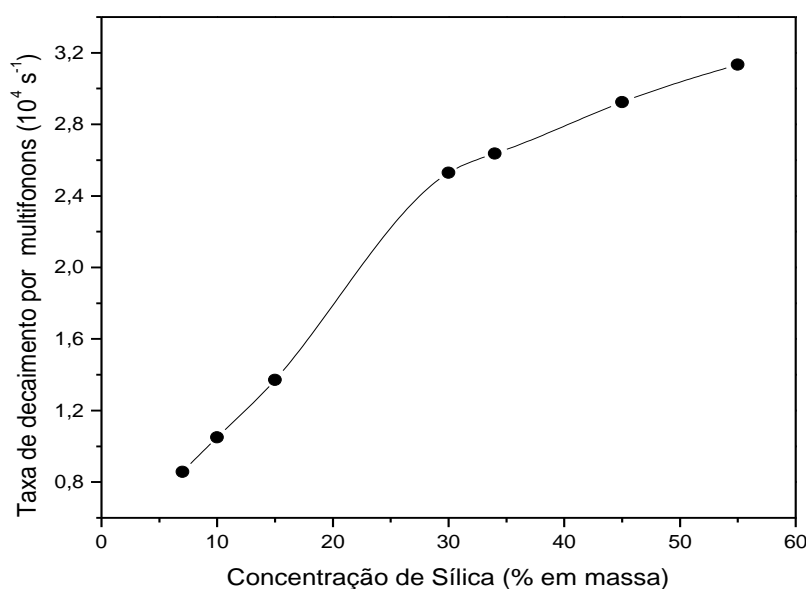


Figura 30: Taxa de decaimento por relaxação multifônica para as diferentes concentrações de Sílica. A linha em preto é apenas um guia visual.

De acordo com Farias [16] o aumento na concentração de sílica nos vidros CAS contribui para um aumento na energia de fônons. Nossos resultados parecem confirmar o que havia sido proposto pela autora, pois observamos, por meio da solução do sistema de equação de taxas, que a probabilidade de transição por caminhos multifônicos aumenta conforme a quantidade de sílica também é aumentada em nossas amostras.

Como o aumento da quantidade de sílica pode provocar o aumento da energia de fônons, ou seja, aumento da energia de vibração da rede cristalina, a população do nível 2 (N_2) passa a sofrer o maior efeito, tendo em vista que a energia que envolve a separação entre os níveis 2 e 1 é pequena, aproximadamente 3500 cm^{-1} , e conforme mencionamos, a energia de fônons está em torno de 1000 cm^{-1} , será mais provável para o elétron decair de forma não radiativa para um nível mais estável, de tempo de vida mais longo, nesse caso para o nível ${}^4I_{13/2}$ do que decair radiativamente a partir do nível ${}^4I_{11/2}$.

Segundo nossos resultados, a probabilidade de decaimentos por processos multifônicos apresentou um valor aproximadamente quatro vezes maior para as amostras CAS55 quando comparada com a LSCAS. A amostra LSCAS apresenta em sua composição 7% (em massa) de sílica, e energia de fônons de aproximadamente 800 cm^{-1} [43], devido a

vibrações dos grupos formados pela sílica e oxigênios não ligados. Podemos interpretar a diferença apresentada entre as amostras CAS e LSCAS principalmente devido à quantidade de sílica presente em cada matriz, que por sua vez, quando em grandes quantidades favorece o decaimento por relaxação multifônica em consequência da rápida depopulação dos níveis de energia menos estáveis, em nosso caso, o nível ${}^4I_{11/2}$.

Em um estudo realizado sobre a relaxação multifônica em vidros óxidos, é afirmado que para intervalos de energia entre níveis adjacentes pequenos, a maior probabilidade de ocorrência é de decaimentos não radiativos mais precisamente por processos multifônicos. Neste estudo é verificado que em dopantes terras raras trivalentes a taxa de transição por esse tipo de processo apresenta magnitude menor que 10^5 s^{-1} [52], ou seja, dos resultados obtidos, podemos observar na Figura 30 que nossos valores para decaimentos multifônicos são da ordem de 10^4 s^{-1} , o que concorda com o reportado por Layne [52]. Acreditamos que a sílica desempenha um forte papel no aumento da energia de fônons em nossas amostras, e que dentre os mecanismos de dissipação, a probabilidade de decaimentos por caminhos multifônicos é a que contribui de maneira efetiva [16,43].

Esse mecanismo desfavorece a emissão dos níveis superiores, no entanto, com o aumento do decaimento por processos multifônicos, os elétrons rapidamente decaem para o nível ${}^4I_{13/2}$, que é considerado um estado metaestável, de tempo de vida longo e eficiência quântica de luminescência alta, praticamente 100%, gerando inversão de população nesse nível e intensificando a emissão na região de 1540 nm do espectro eletromagnético.

Nosso objetivo inicial era de calcular a probabilidade de transição não radiativa, a partir do nível ${}^4I_{11/2}$ e verificar a influência da concentração de sílica sobre o tempo de vida nas amostras LSCAS e CAS. A partir dos resultados, foi possível estimar o aumento na taxa de probabilidade de decaimentos não radiativos e constatamos que os processos de perda de energia responsável pelo rápido decaimento estão associados principalmente à relaxação por multifônons, que dependem da concentração de sílica [44].

De acordo com a equação (1) a taxa de decaimento por multifônons pode ser escrita da seguinte forma:

$$W_{NR} = \beta [n(T) + 1]^q \exp(-\alpha \Delta E)$$

Para o nosso caso, ΔE é a diferença de energia entre os níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$, que pode ser obtido pelo espectro de absorção óptica (Figura 24):

$$\begin{aligned} \Delta E &= E \left({}^4I_{\frac{11}{2}} \right) - E \left({}^4I_{\frac{13}{2}} \right) = E(980 \text{ nm}) - E(1500 \text{ nm}) \\ \Delta E &= (10204 - 6667) \text{ cm}^{-1} = 3537 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Para estimar a energia de fônons ($\hbar\omega$) que contribuem para a relaxação multifônica utilizamos o pico de maior energia obtido dos espectros de espalhamento Raman mostrados na Figura 31 que se referem a ligações do tipo Si-O.

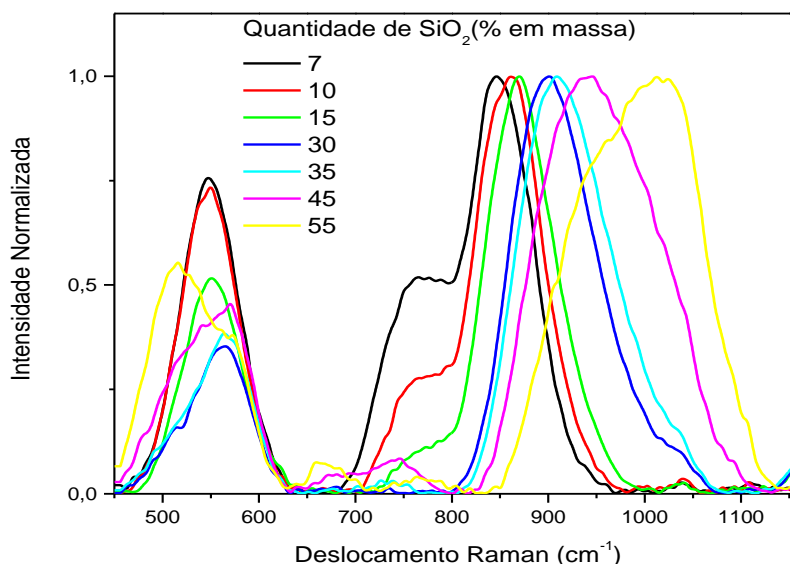


Figura 31: Espectro Raman para as amostras LSCAS e CAS com diferentes quantidades de Sílica [61].

Os resultados de ($\hbar\omega$) para as diferentes quantidades de sílica são listados na Tabela 6 e seu comportamento é mostrado na Figura 32. Como podemos observar, os valores variam de 850 cm^{-1} para a amostra de 7 % de sílica para 1015 cm^{-1} para a amostra com 55 % de sílica.

Tabela 6: Parâmetros utilizados para o ajuste do modelo de Miyakawa- Dexter às taxas de decaimento de multifônons.

Amostra	$\hbar\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}(\pm 4)$	$[\ln(T) + 1]^q$	$\alpha \text{ (10}^{-3} \text{ cm)}$	$\beta \text{ (10}^{12} \text{ s}^{-1}\text{)}$
LSCAS	850	1,070	5,66	3,2
CAS10	860	1,067	5,59	3,2
CAS15	869	1,064	5,53	3,3
CAS30	898	1,055	5,36	3,3
CAS34	908	1,052	5,30	2,8
CAS45	946	1,043	5,08	1,5
CAS55	1015	1,031	4,74	0,5

Considerando estes valores de $\hbar\omega$ e o valor de ΔE , podemos concluir que o número de fônons que participam deste processo de decaimento é $q = \Delta E/\hbar\omega = 4$. Desta maneira, assumindo os valores de $\hbar\omega$ e $q = 4$, podemos calcular a contribuição da temperatura W_{NR} ,

ou seja, podemos calcular o termo $[n(T) + 1]^q$, na qual $n(T)$ é dado pela distribuição de Bose-Einstein (equação 2), cujos resultados são mostrados na Tabela 6.

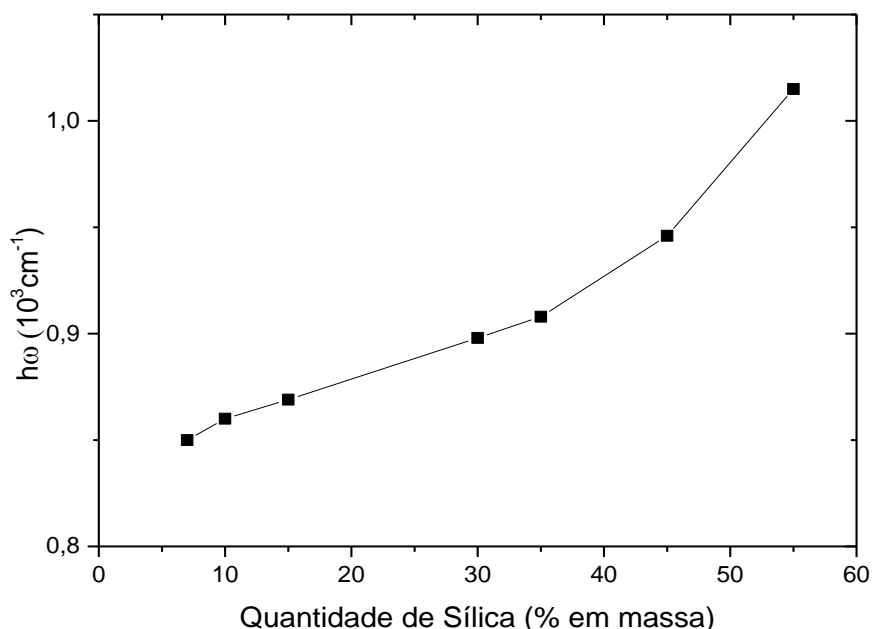


Figura 32: Energia de fônons em função da quantidade de sílica.

Como podemos observar, $[n(T) + 1]^q$ não apresenta variações significativas para as amostras estudadas, sendo que para temperatura ambiente (300 K) é essencialmente constante e igual a unidade.

Segundo o modelo de Miyakawa-Dexter [71,72] o parâmetro α pode ser escrito como:

$$\alpha = \frac{\ln(q/g) - 1}{\hbar\omega} \quad (40)$$

em que g é o parâmetro de acoplamento elétron-fônon.

De acordo com Izumitani e colaboradores [73] o parâmetro g é independente do íon terra-rara e depende majoritariamente do modo vibracional do grupo funcional com maior energia observado no espectro Raman, que em nosso caso é Si–O. Como podemos observar nas referências [72,73] este parâmetro varia muito pouco para as amostras contendo Sílica (vidros silicatos), apresentando valores próximos de $g = 0,012$. Assumimos este valor para nossas amostras independente da quantidade de sílica e ajustamos a equação (40) aos dados experimentais da taxa de decaimento por multifônons utilizando o parâmetro β como parâmetro de ajuste.

O resultado do ajuste é mostrado na Figura 33 e os valores obtidos para β estão listados na Tabela 6, e seu comportamento em função da quantidade de sílica é mostrado na Figura 34.

O parâmetro β é independente da temperatura e do íon dopante, ou seja, ele depende somente das propriedades da matriz hospedeira [43,44,71,72]. Como nossa matriz é isolante, o transporte de calor é realizado por fônons, portanto a condutividade térmica deve refletir as alterações na estrutura de fônons da matriz. Sendo assim, na Figura 34 comparamos os comportamentos da condutividade térmica e do parâmetro β em nossas amostras, na qual podemos observar a boa concordância entre eles, mostrando que o modelo de Miyakawa-Dexter para relaxação por multifônons descreve bem nossos resultados da taxa de decaimento não radiativo.

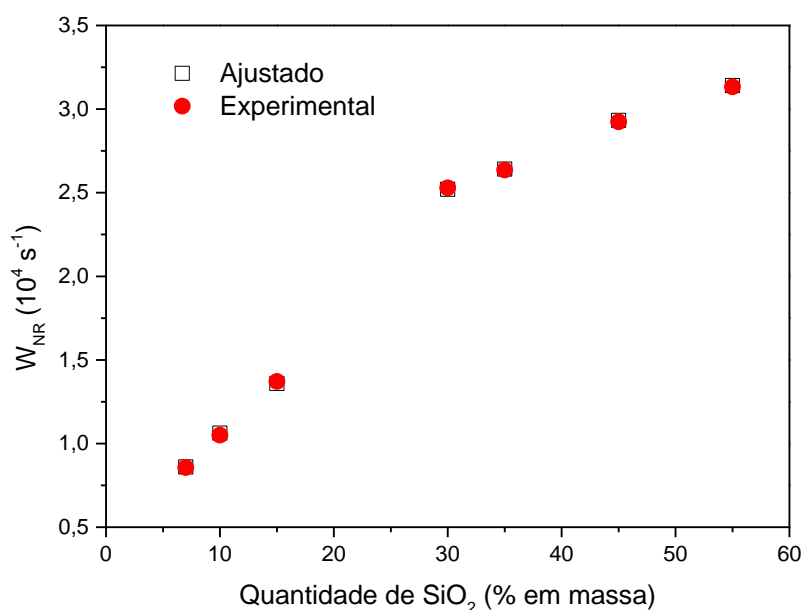


Figura 33: Ajuste da taxa de decaimento por multifônons utilizando β como parâmetro de ajuste na equação (40).

Segundo o modelo de Miyakawa-Dexter, o processo de transferência de energia em sistemas co-dopados com Er-Yb, por exemplo, é um processo assistido por fônons, e, portanto, seu comportamento deve ser o mesmo que o observado para a taxa de decaimento não radiativo, quando esta é governada pelo processo de relaxação multifônons [71].

Para efeito de comparação, na Figura 35 são apresentados os valores de W_{NR} e a eficiência de transferência de energia (η_{ET}) obtida por Viana [30] para os vidros CAS co-dopados com Er-Yb. Podemos observar a concordância entre seus comportamentos, o que demonstra que o mecanismo de transferência de energia neste sistema é um processo assistido por fônons.

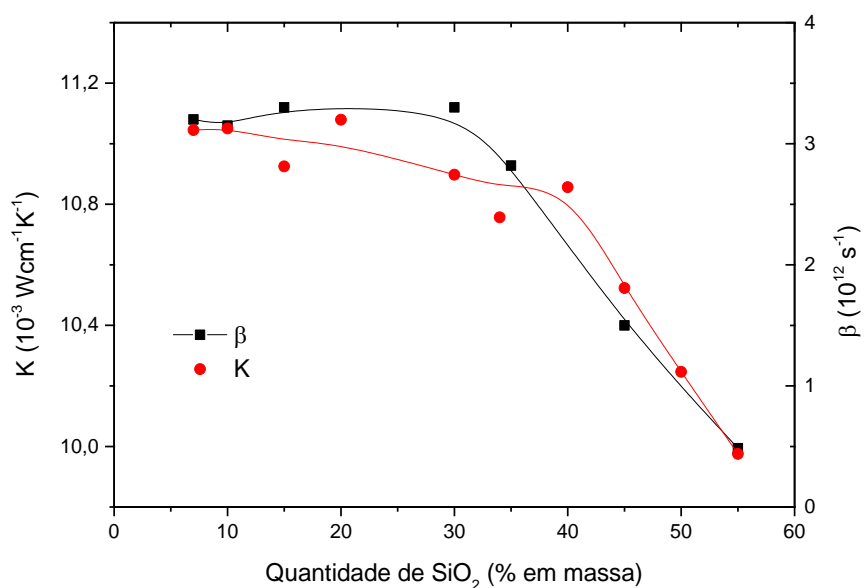


Figura 34: Comparação entre os comportamentos da condutividade térmica [61] e do parâmetro β em função da quantidade de SiO₂ para os vidros CAS e LSCAS.

Portanto, o aumento na eficiência de transferência de energia é resultado do aumento da energia de fônons com o aumento da quantidade de sílica da matriz.

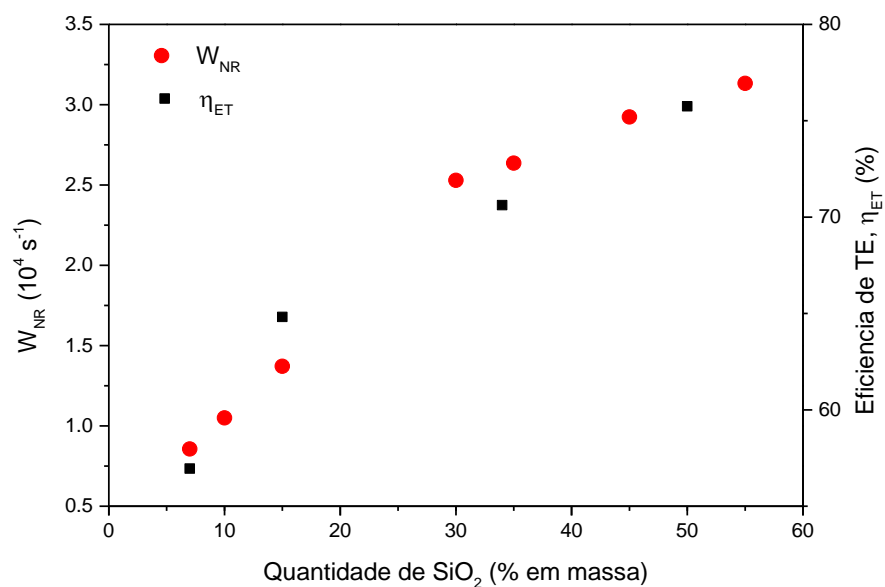


Figura 35: Comparação do comportamento da taxa de decaimento não radiativo (W_{NR}) e a eficiência de transferência de energia (η_{ET}) [30] em função da quantidade de SiO₂.

5.2 Resultados para as amostras dopadas com cromo

Apresentamos nesta seção os resultados obtidos para as amostras dopadas com Cromo (Cr_2O_3). Nossa discussão concentra-se na influência da concentração de sílica nos estados de oxidação do íon de Cromo nos vidros LSCAS e CAS34. Desta forma, iniciamos nosso estudo apresentando na Figura 36 o resultado para os espectros de absorção obtidos para as amostras LSCAS e CAS34 dopadas com Cr_2O_3 .

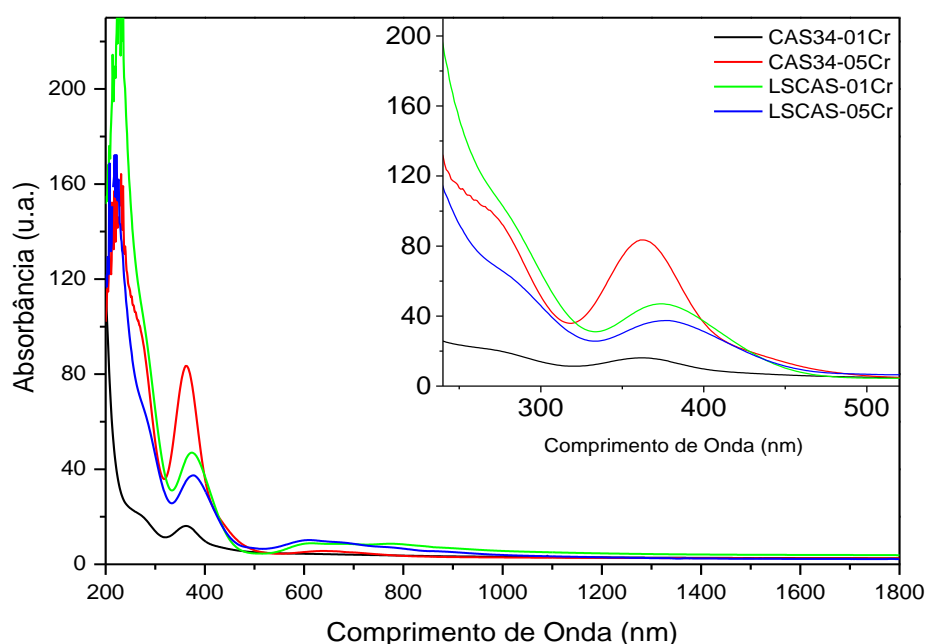


Figura 36: Espectro de absorção das amostras LSCAS e CAS34. No detalhe da figura apresentamos a região entre 250 e 500 nm.

A Figura 36 apresenta os resultados para as medidas de absorbância das amostras LSCAS e CAS34 dopadas com óxido de Cromo realizadas desde a região do infravermelho (IV) próximo até o ultravioleta (UV) do espectro de radiação eletromagnética. Os espectros evidenciam três regiões de absorção que podem ser atribuídas ao íon de Cromo, uma iniciando na região do IV próximo e estendendo até a região do visível (VIS), região em que apresenta o máximo de absorção, e outras duas bandas centradas na região do UV. No detalhe da Figura 36 apresentamos os espectros de absorção para a região contida entre 250 e 500 nm, onde podemos observar mais claramente as bandas que foram formadas na região do UV nas matrizes CAS34 e LSCAS.

No detalhe da Figura 36 evidenciamos a sobreposição de duas bandas de absorção e identificamos a posição dos picos por meio de ajustes gaussianos. Os resultados dos ajustes para as amostras CAS34 e LSCAS são mostrados na Figura 37.

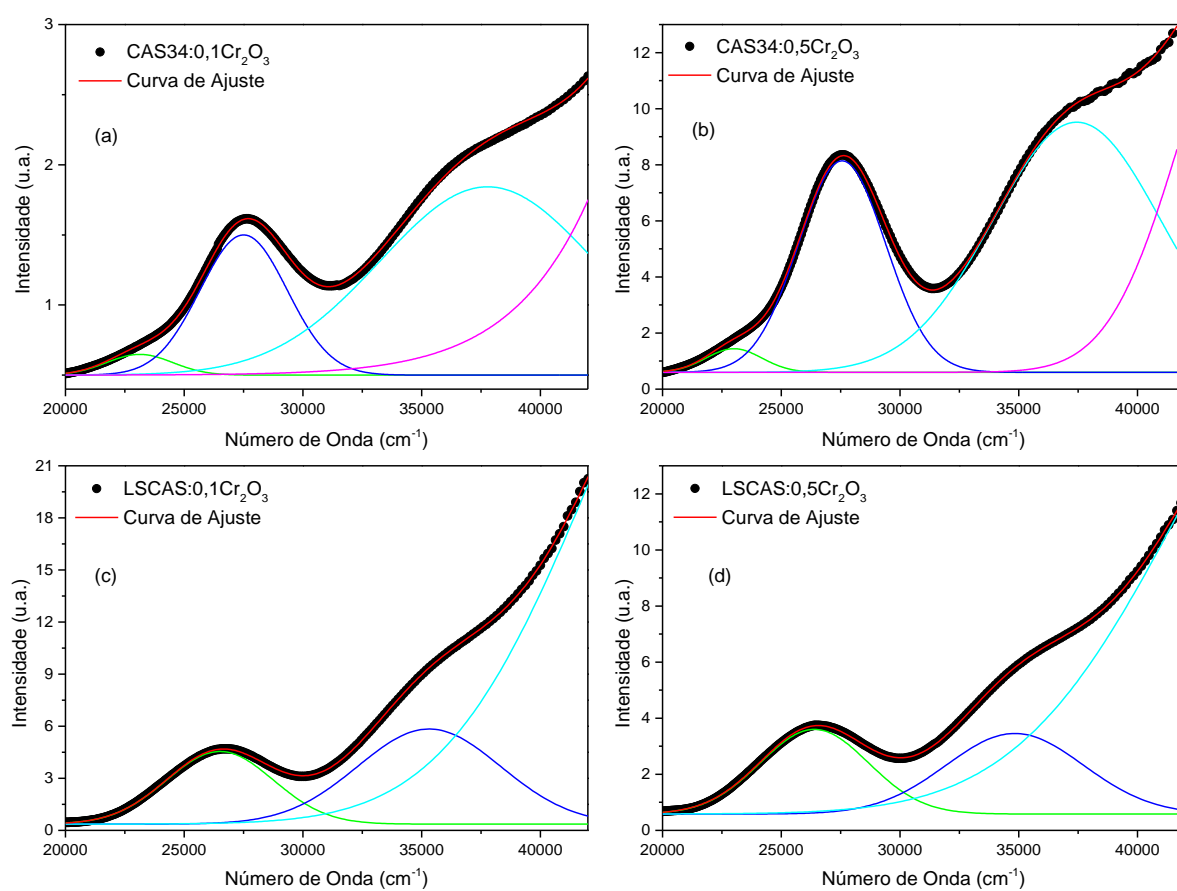


Figura 37: Espectros de absorção das amostras CAS34, (a) e (b), e LSCAS (c) e (d) dopadas com Cr_2O_3 na região entre 20000 cm^{-1} (500 nm) e 42000 cm^{-1} ($\sim 240 \text{ nm}$) com os respectivos ajustes gaussianos.

A Figura 37 mostra os espectros de absorção e os ajustes realizados para as amostras CAS34 e LSCAS compreendidos entre 20000 cm^{-1} ($\sim 500 \text{ nm}$) e 45000 cm^{-1} ($\sim 220 \text{ nm}$). Os espectros foram ajustados utilizando quatro gaussianas para as amostras CAS34:Cr e três para as LSCAS:Cr. Na Tabela 7 apresentamos a posição dos centros das bandas de absorção obtidos com os ajustes gaussianos.

Tabela 7: Posição dos picos de máxima absorção obtidos através dos ajustes gaussianos em nanômetros.

Amostras	Comprimento de Onda (nm)		
	λ_1	λ_2	λ_3
CAS34-01	265	363	432
CAS34-05	267	363	434
LSCAS-01	283	377	-
LSCAS-05	287	378	-

Os dados da Tabela 7 mostram a posição dos centros, já convertidos em nanômetros, em que λ_1 , λ_2 e λ_3 representam os comprimentos de onda dos picos de máxima absorção no sentido da maior energia para a menor. Nas amostras LSCAS:Cr os picos das bandas de absorção ficaram próximos de 285 nm e 380 nm, correspondendo a λ_1 e λ_2 , respectivamente, e nas amostras CAS34 encontramos λ_1 e λ_2 em 265 nm e 363 nm. Notamos um deslocamento de aproximadamente 2 nm entre as matrizes CAS34 referente a λ_1 e acreditamos que esse valor se deve a resolução do equipamento, tendo em mente que a banda de absorção é bastante larga. Portanto, trataremos as posições dos picos de máxima absorção em 265 nm (λ_1) e 363 nm (λ_2) nessas matrizes. Já para as amostras LSCAS a diferença referente a λ_1 foi um pouco maior, em torno de 4 nm. Assim como para as amostras CAS34 tal diferença pode ser uma composição da resolução do equipamento associada com a qualidade ótica das amostras devido à presença de cristalites e estrias. A maior diferença na posição dos máximos de cada banda foi observada entre as matrizes CAS34 e LSCAS, ficando próxima de 15 nm. Acreditamos que essa diferença possa ser compreendida em termos da simetria da rede hospedeira, como discutiremos mais adiante. Além disso, identificamos nas amostras CAS34 uma quebra na banda de absorção na região próximo a 400 nm, que pode ser um indício de outra banda de absorção. Por meio dos ajustes gaussianos identificamos a posição desta banda centrada em 430 nm. Nas amostras LSCAS esse comportamento não foi observado.

As bandas de absorção mostradas na Figura 37 na região UV já foram observadas anteriormente em outros trabalhos como o de Malyarevich [74], Murata [75], Hömmerich [76] e Munin [77] em diferentes matrizes. Malyarevich e colaboradores, por exemplo, estudando a absorção e emissão em vidros aluminatos de cálcio dopados com Cromo observaram a presença de duas bandas de absorção na região do UV, uma centrada próxima de 280 e outra em 380 nm, e atribuíram-nas a formação de íons de Cr^{6+} . Hömmerich e colaboradores [76] estudaram o estado de valência dos íons de Cromo presentes nos vidros Aluminosilicato de Cálcio sob diferentes condições de atmosfera e produziram amostras em atmosfera redutora, fraca e fortemente oxidante. Os autores reportaram, assim como Malyarevich [74], a presença de intensas bandas de absorção na região do UV e também associaram essas bandas à formação de íons de Cr^{6+} . Murata e colaboradores [75] estudaram a dependência do estado de valência dos íons de Cromo nos vidros óxidos e constataram que a valência final dos íons de Cromo depende da matriz hospedeira, podendo formar diferentes estados de valências alterando a estequiometria do material hospedeiro. Além disso, os autores reportaram a presença do íon de Cromo hexavalente na maioria das amostras, exceto para os vidros fosfatos, gerando bandas de absorção na região do UV.

Munin e colaboradores [77] estudaram a absorção óptica em vidros Aluminatos e Silicatos dopados com Cromo preparados utilizando diferentes tipos de atmosferas: inerte (Argônio), com controle da quantidade de oxigênio (O_2) e, por fim, com controle da quantidade

de nitrogênio (N_2) e notaram que o aumento na quantidade de O_2 fornecido durante a fusão do vidro favorecia a formação de estados de valência mais altos dos íons de Cromo. No Capítulo 3, apresentamos o método de produção dos materiais dopados com Cromo, os quais foram produzidos em forno comercial mantendo o ar como atmosfera. Considerando que a atmosfera oxidante favorece a formação de íons de Cromo hexavalente [76] assim como o excesso de O_2 no vidro formado favorece a formação de estados de oxidação maiores [77], parece-nos coerente atribuir as bandas de absorção observada na região UV a formação de íon de Cr^{6+} . Considerando os trabalhos de Malyarevich [74] e Murata [75], os autores relatam a presença de bandas de absorção na região do UV com máximos em 300 e 380 nm, e 270 e 370 nm, respectivamente. Mesmo deslocados, ambos foram associados aos íons hexavalente de Cromo devido uma transição de transferência de carga.

Conforme mostrado na Figura 37 e na Tabela 7, os espectros de absorção na região do UV evidenciam duas bandas de absorção, uma próxima de 265 nm e a outra em torno de 363 nm para as amostras CAS34 e 285 e 380 nm para as LSCAS. A semelhança entre nossos resultados e os resultados reportados na literatura [74–79], nos leva a acreditar que as bandas formadas na região do UV em nossas amostras possam ser associadas a formação de íons de Cr^{6+} . É válido salientar que o método de produção utilizado consiste em, produzir amostras em forno comercial mantendo o ar como atmosfera em que o controle da quantidade de O_2 durante a fusão não foi possível de ser feito levando a formação de íons de Cr^{6+} .

Ainda na região compreendida entre 20000 e 25000 cm^{-1} , como já mencionamos, foi observado apenas nas amostras CAS34 a existência de uma banda menos intensa, sobreposta pela banda maior centrada na região do UV (~ 363 nm). Identificamos a posição dos centros das gaussianas, já convertidos em nanômetros, e estes foram localizados em 432 e 434 nm para as amostras dopada com 0,1 e 0,5 % em massa de Cr_2O_3 , respectivamente.

Segundo os dados reportados na literatura [74,75,77–79], é possível observar na região entre 400 e 900 nm a formação de duas bandas de absorção em materiais dopados com Cromo quando formam íons de Cromo com estado de oxidação (+3). O íon de Cr^{3+} apresenta dois picos de absorção principais, um próximo de 450 nm e outro próximo de 650 nm, podendo aparecer deslocados devido ao material hospedeiro. Ao que tudo indica, as amostras CAS34 apresentaram uma banda de absorção na região do azul do espectro eletromagnético, que pode ser um indício da formação de íons de Cr^{3+} . Desta maneira, verificamos a formação de íons trivalente de Cromo nas amostras CAS34 apresentando o espectro de absorção na região do VIS e IV como mostrado na Figura 38.

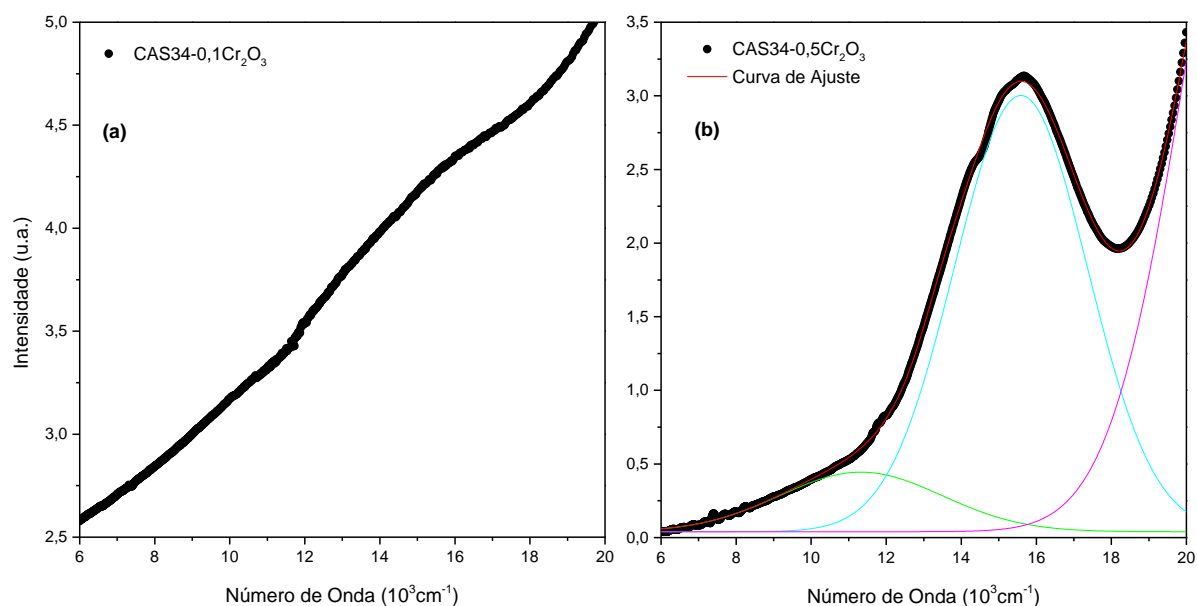


Figura 38: Espectro de absorção na região VIS e IV próximo para as amostras CAS34 dopadas com (a) 0,1 % em massa Cr_2O_3 e (b) 0,5 % em massa Cr_2O_3 .

A Figura 38 apresenta os espectros de absorção para as amostras CAS34 dopadas com 0,1 e 0,5 % em massa de Cr_2O_3 . Na Figura 38(b) é mostrado o ajuste com as gaussianas utilizadas para o ajuste da curva do espectro de absorção e as posições dos centros foram localizadas em 15707 cm^{-1} ($\sim 637 \text{ nm}$), e em 11315 cm^{-1} ($\sim 884 \text{ nm}$). Notamos uma quebra no espectro próximo de 14430 cm^{-1} ($\sim 690 \text{ nm}$) que coincide com a região de troca de filtros do espectrofotômetro. Na amostra CAS34 dopada com menor concentração de Cromo, Figura 38(a), o sinal da absorção se mostrou com baixa resolução, não sendo possível realizar ajustes confiáveis nesse espectro. No entanto, ao compararmos os espectros de absorção das amostras CAS34 notamos que as posições de início e fim da banda de absorção coincidem e, os comportamentos são semelhantes ao da Figura 38(b), de modo que assumiremos que os íons que participam da absorção na amostra com maior concentração de Cromo são idênticos aos da amostra dopada com menor concentração. Acreditamos que essa aproximação pode ser feita sem receio, se compararmos a semelhança entre os mesmos na região do UV tanto nas posições dos picos como no formato das bandas, sendo um motivo a mais para assumirmos que essas amostras formaram íons idênticos. Portanto, trataremos a posição do pico de absorção máxima ($\sim 637 \text{ nm}$), assim como os demais encontrados para a amostra dopada com 0,5 % em massa de Cr_2O_3 como sendo os mesmos para a amostra dopada com 0,1 % de Cr_2O_3 na região do VIS e IV próximos.

No início deste capítulo apresentamos os resultados obtidos para o íon de Érbio, em que a camada $4f$ aparece semipreenchida, e verificamos que as transições inicialmente são proibidas devido à regra de seleção de Laporte. Entretanto, devido à presença de um potencial perturbativo (campo cristalino) ocorre uma mistura dos níveis $4f^{n-1}5d$ e já não mais se pode

definir uma paridade e as transições que antes eram proibidas tornam-se permitidas. Esse conceito já apresentamos anteriormente e, no íon de Er, ocorre principalmente devido à interação spin-órbita, situação em que o campo cristalino é tratado apenas como um potencial perturbativo. De forma análoga, nos sistemas de configuração $3d$ algumas das transições que observamos também não são todas permitidas pela regra de Laporte e, assim como nos TR, após uma mistura de estados provocada pela ação do campo cristalino passam a ser observadas. A interação spin-órbita, no caso dos metais de transição, é fraca e as transições são regidas principalmente pela ação do campo cristalino. Todo o tratamento matemático necessário para descrever as transições em sistemas $3d$ foi realizado por Tanabe-Sugano [12,80]. Todavia, tanto a teoria de Judd-Ofelt como a de Tanabe-Sugano foram desenvolvidas considerando a estrutura de um cristal como matriz hospedeira, mas como discutimos no caso dos TR a teoria de Judd-Ofelt pode ser estendida aos vidros e, assim como ela, com boa aproximação, podemos estender a teoria de Tanabe-Sugano aos vidros também.

Desta maneira, considerando a teoria desenvolvida por Tanabe-Sugano, podemos por meio dos espectros ópticos identificar as transições, a simetria e o parâmetro de força do campo cristalino nos sistemas $3d^n$ semipreenchidos. Identificando duas transições associadas ao mesmo íon podemos utilizar o diagrama desenvolvido por Tanabe-Sugano e calcular os parâmetros mencionados. Neste sentido, trataremos inicialmente da amostra CAS34, que segundo o espectro de absorção foi possível identificarmos duas transições referentes às absorções dos íons de Cr^{3+} como encontrado na literatura [74–79].

Conforme o diagrama de Tanabe-Sugano, precisamos identificar com o espectro óptico duas transições ou mais referentes ao íon de Cr^{3+} . Associaremos aos picos de máxima absorção, ν_1 e ν_2 , as energias obtidas por meio do ajuste gaussiano e calculamos a razão entre elas (ν_1/ν_2). O valor encontrado deve ser igual a razão entre a separação de dois níveis de energia no diagrama de Tanabe-Sugano. No eixo das ordenadas a energia é fornecida em termos da razão E/B , em que E representa a energia e B o parâmetro de Racah. Encontramos dois valores nesse diagrama para a razão E/B , sendo E_1/B e E_2/B em que E_1 e E_2 correspondem aos valores de energia ν_1 e ν_2 , respectivamente. O parâmetro B de Racah é obtido realizando a média aritmética dos valores encontrados para a energia E_1 e E_2 , o qual representaremos por \bar{B} . No eixo das abscissas encontramos a razão Δ/B em que $\Delta = 10D_q$ e corresponde a posição da razão ν_1/ν_2 no diagrama.

Diante do exposto, identificamos as transições observadas no espectro de absorção (Figura 38(b)) como sendo $\nu_1 = 23042 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_2 = 15709 \text{ cm}^{-1}$ e realizamos os procedimentos mencionados anteriormente. Os resultados para as amostras CAS34 dopada com 0,1 e 0,5 % em massa de Cr_2O_3 são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros de Campo Cristalino para o Cr³⁺ nas amostras CAS34:Cr.

Amostra	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	\bar{E}_1/B	\bar{E}_2/B	$\bar{B}(\text{cm}^{-1})$	Δ/B	$D_q(\text{cm}^{-1})$
CAS34:Cr	15709	23042	22,4	32,9	700	2,22	1551

De acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano para o sistema d^3 , as transições na região do VIS correspondem a absorção do estado fundamental $^4A_2(^4F)$ para o primeiro estado excitado $^4T_2(^4F)$, região de menor energia ($\lambda = 637 \text{ nm}$), e para o segundo estado excitado $^4T_1(^4F)$, região de maior energia ($\lambda = 434 \text{ nm}$). As transições que observamos nas amostras CAS34 são devido ao sistema $3d^3$ dos íons de Cromo e correspondem as transições $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, proibida por paridade e permitida por multiplicidade de spin ($\Delta S = 0$) podendo ser ainda, devido à proximidade dos níveis envolvidos, resultado das transições do estado fundamental para os níveis (2T_1 , 2E). Contudo, transições para esses estados são consideradas proibidas tanto por spin como por paridade [74–79]. Além disso, essas transições são caracterizadas por linhas estreitas nos espectros ópticos[81] e não identificamos nada parecido, muito pelo contrário, identificamos uma banda bastante larga. Desta maneira, podemos definir as transições nas amostras CAS34 como: $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ e $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$, ambas proibidas por paridade e permitidas por multiplicidade de spin [74–79].

O parâmetro \bar{B} de Racah obtido foi de 700 cm^{-1} . Na literatura diferentes valores são reportados, por exemplo, em temperatura ambiente, no vidro *soda lime* dopado com íon de Cr^{3+} o parâmetro \bar{B} foi calculado próximo de 750 cm^{-1} [63], já para o cristal $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$, também dopado com Cr^{3+} , se aproximou de 735 cm^{-1} [64]. O valor obtido para nossa matriz difere em no máximo 7% dos valores reportados, neste caso, do vidro *soda lime* [63]. Pedro [64] fornece uma ideia que pode nos ajudar a compreender esse desvio. Se considerarmos o parâmetro \bar{B} este representa um valor aproximado da repulsão intereletrônica para um íon livre, o que indica que ao ser incorporado em uma matriz sofrerá influências dos átomos próximos, ou seja, dos primeiros vizinhos, podendo apresentar valores diferentes em diferentes materiais hospedeiros. Desta maneira, pequenas distâncias no arranjo em torno do íon dopante podem refletir na diferença observada.

Por outro lado o parâmetro Δ/B nos arremete a ideia da força de interação entre o íon dopante e os átomos vizinhos a ele, ou seja, é um parâmetro que nos indica se o campo cristalino em torno do íon interage fortemente, fracamente ou com uma força intermediária. Em nossos materiais, acreditamos que os primeiros vizinhos do íon de Cromo sejam átomos de Oxigênio, de maneira que a força de interação entre o íon dopante e seus vizinhos seja

devido aos átomos de oxigênio. A ação do campo cristalino desempenha um importante papel no entendimento das transições observadas nos espectros ópticos, por exemplo, considerando o íon de Cr^{3+} a ação do campo cristalino altera a probabilidade de transição para níveis proibidos por multiplicidade de spin. De acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano, quando o valor de Δ/B for menor que 2,3 ($\Delta/B < 2,3$), o primeiro nível excitado corresponde ao nível ${}^4T_{2g}$, que é permitido por multiplicidade de spin, em contrapartida, quando esta razão for maior que 2,3 ($\Delta/B > 2,3$), a força de interação com o campo cristalino passa a ser do tipo forte e o primeiro nível excitado, que antes era o ${}^4T_{2g}$, passa a ser o nível 2E_g . O nível 2E_g é proibido por multiplicidade de spin e sua probabilidade passa a ser maior quanto maior foi a ação do campo cristalino. O caso de força intermediária ocorre quando a razão Δ/B é igual a 2,3 e, nesta situação os níveis de energia são muito próximos podendo ser excitados tanto para os níveis permitidos como para os níveis proibidos 2E_g e ${}^2T_{1g}$.

De acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano para sistemas d^3 , encontramos $\Delta/B = 2,22$ e como discutido, podemos tratar a interação com o campo cristalino sobre os íons de Cr^{3+} do tipo fraca. Notamos ainda que o valor de Δ/B está próximo da região intermediária, podendo resultar em transições proibidas por multiplicidade de spin. No entanto, essas transições são bastante estreitas, e como já mencionamos, não observamos nada parecido, podendo descartar a possibilidade de mistura de sítios com força de interação fraca e intermediária. Desta maneira, nos vidros CAS34 observamos através do espectro de absorção a presença de dois estados de valência, sendo na região do UV os estados de valência (+6) e de (+3) na região do VIS e IV do espectro eletromagnético. A partir dos dados da absorção e do diagrama de Tanabe-Sugano, identificamos as transições devido ao íon de Cromo (+3) como ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ permitidas por spin e proibidas por paridade sob ação de um campo cristalino com força de interação do tipo fraca e devido a semelhança encontrada na literatura [74,75,77–79] ocupando sítios octaédricos.

De maneira análoga ao realizado para as amostras CAS34, apresentamos na Figura 39 o espectro de absorção das amostras LSCAS na região do VIS e IV próximo.

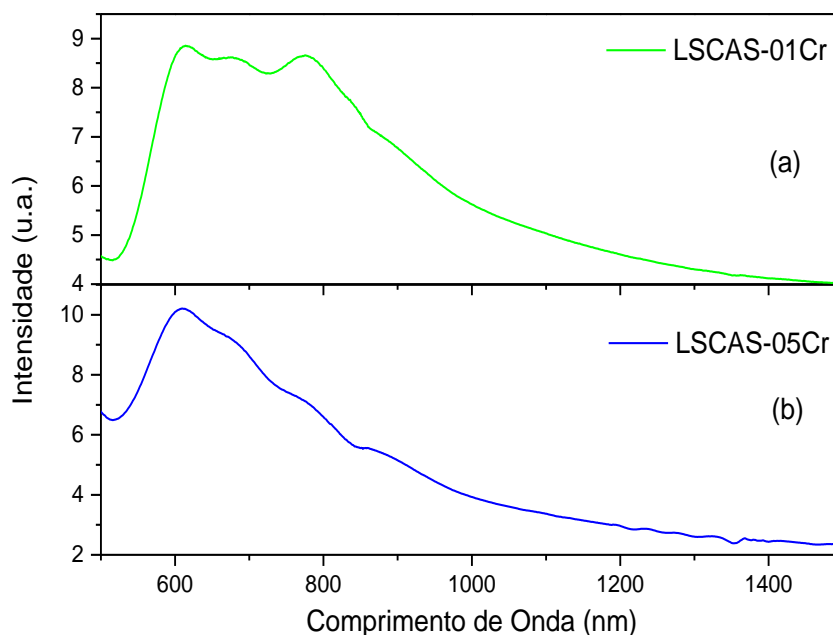


Figura 39: Espectro de absorção na região VIS e IV próximo para as amostras LSCAS dopadas com (a) 0,1 % em massa Cr_2O_3 e (b) 0,5 % em massa Cr_2O_3 .

A Figura 39 mostra o espectro de absorção das amostras LSCAS dopadas com 0,1 e 0,5 % em massa de Cr_2O_3 , na qual claramente evidenciamos a diferença nos espectros obtidos com relação as amostras CAS34. Embora as bandas de absorção tenham sido encontradas na mesma região do espectro eletromagnético, os comportamentos apresentados são diferentes, picos de absorção estão centrados em posições distintas, refletindo a ideia de que diferentes íons participam das absorções. Identificamos a posição do pico de cada banda em 613, 687, 777, 900 e 1026 nm para a amostra LSCAS:0,1 Cr_2O_3 e em 615, 693, 777 e 886 e 948 nm para a amostra LSCAS:0,5 Cr_2O_3 .

Segundo a literatura [67,74,76,78,79] os picos de absorção correspondem as transições características dos íons de Cr^{4+} em que a posição de máxima absorção é próxima de 610 nm. Esta transição é também reportada como a transição do estado fundamental, $^3\text{A}_2(^3\text{F})$, para o nível excitado $^3\text{T}_1(^3\text{F})$ nos sistemas $3d^2$, obtidos por meio do diagrama de Tanabe-Sugano.

Nas amostras LSCAS, observamos apenas uma banda de absorção e foi formada na região do VIS e IV e a posição de máximo obtida em torno de 615 nm seguida por outros quatro ombros, resultando numa banda larga. Como não identificamos duas transições referentes aos íons de Cr^{4+} nas amostras LSCAS, não foi possível executarmos o procedimento feito nas amostras CAS34 para encontrar os valores dos parâmetros \bar{B} e D_q . Contudo, nossos resultados mostraram ser compatíveis com os já reportados na literatura para íons de Cr^{4+} e serão mencionados convenientemente ao longo deste trabalho.

Neste sentido, Wu e colaboradores [79] estudaram os vidros Aluminato de Cálcio dopados com óxido de Cromo alterando a quantidade de MgO e Al₂O₃. Os autores notaram uma larga banda de absorção no intervalo entre 600 e 800 nm do espectro eletromagnético seguida por três ombros ao longo da mesma e atribuíram ao pico de absorção principal a transição ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ e aos ombros formados dentro desse intervalo o resultado da divisão do orbital 3T_1 disposto em sítios tetraédricos distorcidos. A transição reportada em [79] é característica dos íons de Cr⁴⁺ e são permitidas por multiplicidade de spin. De modo semelhante, Malyarevich [74] também observou uma larga banda de absorção entre 600 e 1600 nm e devido à semelhança com a forma da banda dos íons de Cr⁴⁺ nos cristais óxidos atribuiu as absorções na região compreendida entre 600 e 900 nm como a principal banda de absorção ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$ dos íons de Cromo tetravalentes coordenados em sítios tetraédricos e ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$ para a banda formada próxima de 1000 nm. Os ombros observados em [74] também foram apontados como resultados da divisão do orbital degenerado 3T_1 .

Os resultados obtidos para as amostras LSCAS apresentaram comportamentos semelhantes ao apresentado pelos autores, e conseqüentemente ao cristal óxido dopado com Cr⁴⁺ como mencionado em [79]. A posição do pico de máxima absorção também mostrou ser coerente com os observados nas referências [74] e [79] permitindo-nos afirmar que nas amostras LSCAS a banda de absorção com pico principal próximo de 615 nm ocorreu devido à formação de íons de Cr⁴⁺. Além disso, nossos resultados apresentaram ao longo da banda de absorção picos em 687, 693 e 777 nm que estão dentro do intervalo de comprimento de onda apresentado nas referências [74,76,79] podendo ser interpretados como transições ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ em que o nível 3T_1 é dividido pela ação do campo cristalino. Malyarevich [74] reporta ainda uma transição com início próximo de 900 nm e centrado em torno de 1000 nm sendo identificadas como a absorção do estado fundamental para o segundo estado excitado, ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$. Wu [78] também relata em seu trabalho uma transição na região do IV próximo e a identifica como sendo a transição ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$, porém, não apresenta a região espectral em seus resultados. Mesmo assim, acreditamos que os autores se referem a mesma transição, devido ao intervalo estudado.

É notável que a posição do pico de máxima absorção, assim como a dos demais picos ao longo da banda apareceram deslocados, mas é válido ressaltar que a diferença observada pode ser interpretada como consequência da interação do íon dopante com o campo elétrico dos átomos da rede que o circundam podendo resultar em pequenas distorções nos sítios, sejam octaédricos ou tetraédricos [67,79]. Diante do reportado, é possível observar uma banda de absorção próxima de 1000 nm nas amostras dopadas com íons de Cr⁴⁺ e, conforme Kück [65] apresenta em seu estudo sobre as transições vibracionais e eletrônicas nos cristais de *garnet*, ocorreu a formação de uma banda entre 800 e 1100 nm com um pico de máxima absorção próximo de 1000 nm atribuindo a transição aos íons de Cr⁴⁺ do estado fundamental

(3A_2) para o nível excitado 3T_2 . Essa transição apresenta um caráter puramente magnético, o que reflete na baixa intensidade. Em todos os casos [65,67,76,79] a banda de absorção foi atribuída a transição $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ e o nosso resultado para o espectro de absorção apresentou uma banda em 1026 nm (LSCAS:0,5Cr₂O₃), que acreditamos poder ser associada a transição $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ dos íons de Cr⁴⁺.

Os resultados para os espectros de absorção das amostras LSCAS e CAS34 apresentaram bom acordo com os dados da literatura para os íons de Cr⁴⁺ e Cr³⁺, respectivamente. Além disso, não observamos bandas de absorção que fossem relevantes devido aos íons de Cromo trivalentes nas amostras LSCAS bem como não observamos bandas de absorção relevantes devido aos íons de Cromo tetravalente nas amostras CAS34, o que sugere que a matriz hospedeira desempenha um importante papel na formação do estado de valência desse dopante. Todavia, sabemos que a região de absorção das amostras dopadas com íons de Cr⁴⁺ e Cr³⁺ ficaram bastante próximas, não nos permitindo simplesmente descartar por completo a possibilidade de formação de valência (+III) nas amostras LSCAS ou valência (+IV) nas CAS34.

De acordo com os resultados apresentados para as medidas de absorção, não temos dúvidas de que diferentes estados de valência foram formados em cada matriz. Íons de Cr⁶⁺ foram formados tanto nas matrizes CAS34 como nas LSCAS, mas nas amostras CAS34 observamos junto a formação de íons de Cr³⁺ e nas LSCAS de Cr⁴⁺. Se considerarmos o método de produção das amostras, em que todos os precursores utilizados pertenciam ao mesmo lote e a condição de preparação foi idêntica para todas amostras, o principal fator alterado e que pode ter provocado a formação de diferentes valências entre as CAS34 e LSCAS esta deve ser a concentração de SiO₂.

Munin e colaboradores [77] estudando os cristais de aluminato relacionaram a formação de íons de Cr⁴⁺ nesses cristais à necessidade de compensar e/ou substituir o tetraedro de Si⁴⁺. Nos vidros a base de SiO₂ é possível que essa substituição ocorra por dois fatores: primeiro porque estes íons apresentam tamanhos comparáveis e, segundo, ambos formam estruturas tetraédricas [82]. Sendo assim, podemos interpretar a formação de íons de Cr⁴⁺ afim de compensar todo o excesso de cargas negativas que se formaram devido à alta quantidade de oxigênios livres associada à baixa concentração de sílica. Todavia, não podemos descartar a possibilidade de que a quantidade de Cromo utilizada nas amostras não tenha sido suficiente para tratá-lo como formador de rede, o fato é que não dispomos de meios capazes de confirmar tal possibilidade, e por isso acreditamos que o mecanismo responsável pela formação de Cr⁴⁺ nas amostras LSCAS seja outro.

O vidro utilizado em nosso trabalho é composto por um sistema quaternário (CaO:Al₂O₃:SiO₂:MgO) em que a sílica é um formador de rede e a alumina um modificador, o cálcio desempenha um papel dual sendo intermediário, quando em grandes quantidades provoca

rompimento da rede aumentando o NBO, e por fim, o magnésio atua como compensador de cargas. Contudo, a baixa concentração de SiO₂ nos vidros LSCAS resulta em altas quantidades de NBO e as amostras LSCAS são compostas por uma pequena quantidade de sílica, 7% em massa, o que contribui para um aumento no número de oxigênios livres [13,21,22]. Entretanto, não podemos afirmar que os íons de Cr⁴⁺ formados nas amostras LSCAS ocorreram afim de compensar e/ou substituir os íons de Si⁴⁺ somente a partir dos resultados de absorção e emissão, pois estaríamos assumindo que o íon de Cromo desempenharia o papel de um formador de rede e não de dopante.

De acordo com Novatski [23] o SiO₂ apresenta grande influência no NBO de maneira que amostras contendo maiores quantidade de sílica apresenta menor NBO. Viana [31] em seu trabalho de mestrado associa o NBO por tetraedro de alumínio com a basicidade óptica dos vidros óxidos e afirma que o aumento da basicidade óptica contribui para o aumento do NBO. Considerando a afirmação de Viana [31] o aumento da basicidade óptica nos vidros óxidos deve refletir na formação de estados de oxidação maiores para compensar o excesso de cargas negativas formadas na rede [23]. Neste sentido, podemos associar a formação das valências Cr³⁺, Cr⁴⁺ e Cr⁶⁺ a necessidade de neutralizar e/ou compensar as cargas negativas em excesso contida em nossos materiais devido ao excesso de oxigênios. Portanto, usaremos a equação (41) [35] para estimar o NBO por tetraedros de alumínio:

$$\frac{NBO}{T_{Al}} = \frac{2[Ca] - [Al]}{[Si] + [Al]} \quad (41)$$

em que os termos entre colchetes representam a concentração em mols dos constituintes.

De acordo com a equação (41) encontramos para a amostra CAS34 o valor de 1,12 e para as LSCAS de 2,55 e, como proposto pelos autores, as amostras contendo maiores concentrações de sílica apresentam um valor menor para o NBO por tetraedro de alumínio. Considerando que o aumento na quantidade de sílica reduz o NBO por tetraedro de Alumínio esse resultado pode ser um indicativo da necessidade de estados de valência menores para a neutralização do vidro. Observamos em todas as amostras a formação de íons de Cr⁶⁺ por meio da banda de absorção intensa na região do UV, e nas amostras LSCAS a predominância de íons de Cr⁴⁺ na região do VIS e IV próximo, enquanto que nas amostras CAS34 identificamos a banda de absorção característica de íons de Cr³⁺. Desta forma, podemos interpretar o resultado do espectro de absorção, assim como o obtido pela equação (41), como a necessidade de formação de íons com estados de valência maiores para neutralizar o vidro LSCAS e de menores estados de valência nos vidros CAS34. Além disso, nos vidros é bastante provável que durante o processo de vitrificação vacâncias possam ser formadas em

sua rede ocasionadas pelo excesso de oxigênios livres, e íons de Cr^{4+} também podem ser formados para preencher essas vacâncias [83].

Engelhardt e colaboradores *apud* [23] realizaram um estudo no sistema ternário: CaO , Al_2O_3 e SiO_2 e observaram que para concentração de CaO maior ou igual a de Al_2O_3 e mantendo a concentração de SiO_2 menor ou igual a 0,5 mol%, os átomos de alumínio que são incorporados no vidro formam grupos de tetraedros de AlO_4 . O fato é que as técnicas que dispomos não fornecem subsídios para fazermos tal afirmação. Entretanto, não podemos descartar a possibilidade de que a estrutura AlO_4 tenha sido formada e devido à baixa concentração de SiO_2 nas amostras LSCAS tenha contribuído para a formação do íon de Cr^{4+} . Além disso, a grande quantidade de CaO na rede nos vidros óxidos pode provocar maior despolimerização na rede do vidro aluminato, ou seja, o CaO provoca ruptura e expande a rede tetraédrica formada pelos AlO_4 [20]. Com essa expansão, íons com simetria tetraédrica podem ser favorecidos, sejam eles formadores ou dopantes. Aliás, o íon de Cr^{4+} , segundo Munin [77], apresenta nos vidros óxidos uma estrutura tetraédrica, corroborando com a ideia de que a rede formada pela matriz favoreça a formação desses íons.

A alumina, (Al_2O_3), em sua condição natural apresenta uma estrutura octaédrica [22], mas que na presença do modificador Ca^{2+} pode sofrer alterações em sua simetria ao ser incorporada nos vidros óxidos, devido ao efeito de contrapolarização que ocorre com o complexo AlO_6 , promovendo uma transformação do grupo AlO_4 . Com isso o grupo de AlO_4 desempenha um papel semelhante ao composto SiO_4 , atuando como formador de rede. Na realidade, o íon de CaO provoca ruptura na rede do vidro fornecendo oxigênios “livres” que “intermediam” o óxido de alumínio rearranjando esses íons numa coordenação tetraédrica [20]. Os íons de Ca nessa situação desempenham um papel semelhante ao do tetraedro de SiO_4 , formando grupos tetraédricos. Sendo assim, os íons de Ca , de certa forma, preparam a rede para receber íons com estrutura tetraédrica, e neste sentido, acreditamos que os íons de Cr^{4+} possam ter sido formados nos vidros LSCAS por encontrarem uma estrutura propícia. Nos cristais de YAG, por exemplo, quando dopados com óxido de Cromo, a adição de Ca na matriz coopera para a formação de íon de Cr^{4+} que são incorporados substituindo o íon de Al , que geralmente são dispostos em sítios tetraédricos [53].

Os resultados obtidos para o espectro de absorção são compatíveis com o reportado na literatura [65,74,76–79,84], todavia, a possibilidade de ter ocorrido a formação de íons trivalentes de Cromo nas amostras LSCAS e tetravalentes nas amostras CAS34 não pode simplesmente ser descartada, tendo em vista que os espectros de absorção ocorreram em regiões muito próximas. Desta maneira, para constatar se houve a formação de diferentes valências nas amostras CAS34 e LSCAS realizamos as medidas de luminescência bombeando as amostras nos picos de máxima absorção, reportados pela literatura, referente aos íons de Cr^{3+} e Cr^{4+} . Na

Figura 40 apresentamos os espectros de luminescência para as amostras CAS34 dopadas com 0,1 e 0,5 % em massa de Cr_2O_3 .

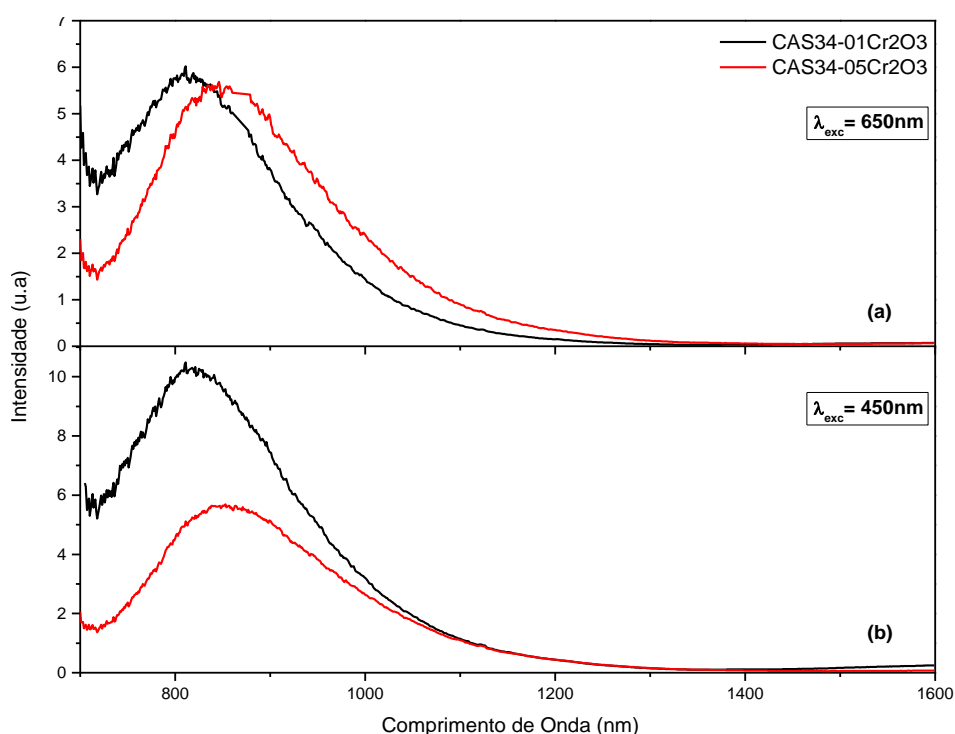


Figura 40: Espectros de emissão para as amostras CAS34:Cr excitadas em: (a) 650 nm e (b) 450 nm.

A

Figura 40 mostra os espectros de emissão para as amostras CAS34 bombeadas em: (a) 650 e em (b) 450 nm. A identificação da posição de máxima emissão foi obtida através de ajustes gaussianos e são mostrados na Figura 41

A partir dos ajustes gaussianos mostrados na Figura 41 identificamos a posição dos baricentros, já convertidos para nanômetros, em 820 e 864 nm nas amostras CAS34:0,1 Cr_2O_3 e CAS34:0,5 Cr_2O_3 , respectivamente. Na parte inferior, Figura 41(c) e (d), o procedimento realizado foi semelhante ao obtido para a parte superior da figura e a posição dos centros, em nanômetros, foram localizadas em 812 e 854 nas amostras CAS34 dopadas com 0,1 e 0,5 % de Cr_2O_3 , respectivamente.

De maneira análoga, realizamos o procedimento com os espectros das amostras LSCAS e, conforme observamos na literatura [79], materiais dopados com Cr^{4+} são excitados em torno de 610 nm. Sendo assim, optamos por bombear as amostras LSCAS no comprimento de onda de 610 nm sem grandes prejuízos, pois conforme observamos nos espectros de absorção a região é bastante larga. Além disso, realizamos um bombeio em 450 nm, região em que bombeamos os íons de Cr^{3+} nas amostras CAS34 para verificar quanto a

possível formação de íons de Cr^{3+} nessas amostras, uma vez que as regiões de absorção se mostraram próximas.

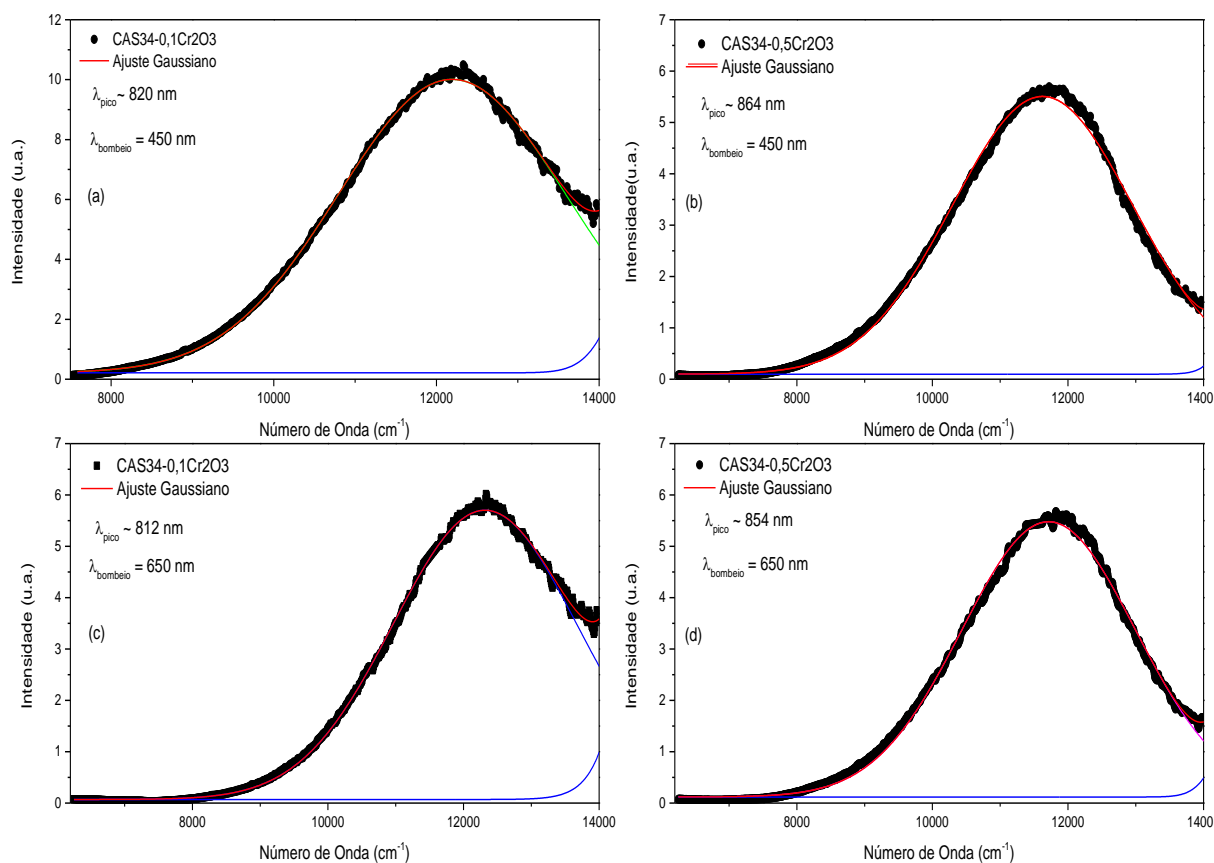


Figura 41: Os espectros com excitação em 450 nm nas amostras (a) CAS34:0,1Cr2O3 e (b) CAS34:0,5Cr2O3. Na (c) CAS34:0,1Cr2O3 e (d) CAS34:0,5Cr2O3 as amostras foram excitadas em 650 nm.

Diante do exposto, na Figura 42 mostramos o resultado para as medidas de emissão realizados nas amostras LSCAS. A região espectral de interesse compreendeu o intervalo entre 720 nm e 1600 nm. A limitação do espectro em 1600nm se deve à limitação do sensor de InGaAs.

A partir do espectro de emissão comprovamos que os íons incorporados nas matrizes LSCAS e CAS34 são realmente distintos. Na Figura 42(a) o espectro de emissão mostrou ter um comportamento semelhante ao esperado para os íons de Cr^{4+} quando excitados na região do vermelho [84]. Na Figura 42(b) observamos um espectro semelhante ao obtido na Figura 42(a), isto é, mesmo excitando a amostra na região do comprimento de onda referente à excitação dos íons de Cr^{3+} a emissão é semelhante à que observamos para os íons de Cr^{4+} , porém bastante ruidosa e sem boa resolução. A identificação dos picos de emissão foi feita diretamente dos espectros obtidos para o bombeio em 610 nm, por apresentar uma banda com maior definição, mostrados na Figura 43.

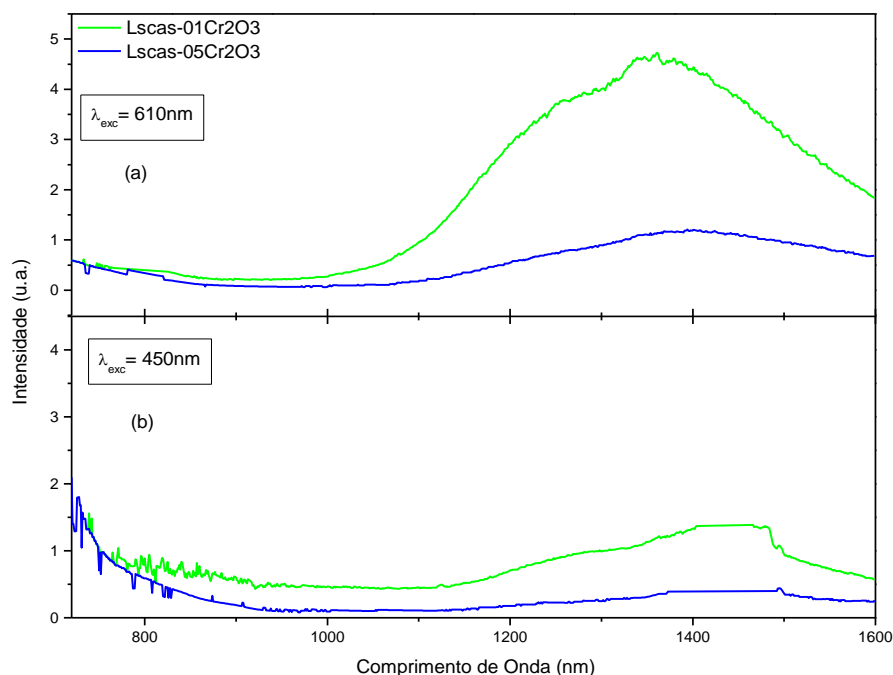


Figura 42: Espectros de emissão das amostras LSCAS:Cr excitadas em (a) 610 nm e (b) 450 nm.

Conforme mostrado na Figura 43 identificamos na parte (a) a posição do centro principal próximo de 1395 nm antecedido por um ombro em 1304 nm e na parte (b) da figura em 1405 nm e em 1315 nm para o pico principal e para o ombro formado, respectivamente. Notamos um deslocamento de aproximadamente 10 nm entre as posições dos baricentros das amostras LSCAS e acreditamos que possa ter sido causada pela interação do campo elétrico dos átomos vizinhos sobre o íon de cromo, provocando ligeiras distorções em sua simetria, como já havíamos apresentado nos espectros de absorção. Tanto nos espectros de emissão das amostras CAS34 como nos espectros das amostras LSCAS notamos que os espectros que apresentaram melhor resolução ocorreram nas amostras dopadas com menor concentração de Cromo. Isso pode ser um indicativo de que a concentração de dopante (Cr_2O_3) utilizada em nossas amostras tenha sido alta ou próxima de um valor limite, resultando na supressão da luminescência.

A banda de emissão obtida para as amostras CAS34 é reportada como característica da transição ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ dos íons de Cr^{3+} ocupando sítios octaédricos de baixo campo cristalino [74,85]. Nas amostras LSCAS a banda de emissão centrada próximo de 1395 nm é reportada como sendo característica das transições ${}^3\text{T}_2$ ou ${}^1\text{E} \rightarrow {}^3\text{A}_2$ dos íons de Cr^{4+} coordenados em sítios tetraédricos com força de campo cristalino intermediária [78,85]. No entanto, há um posicionamento diferente para a força de campo cristalino nessa região, sendo interpretados como sítios com força de campo cristalino baixa e não intermediária [74]. Todavia, conforme discutiremos adiante, acreditamos que os sítios formados atuam com força de campo cristalino baixo.

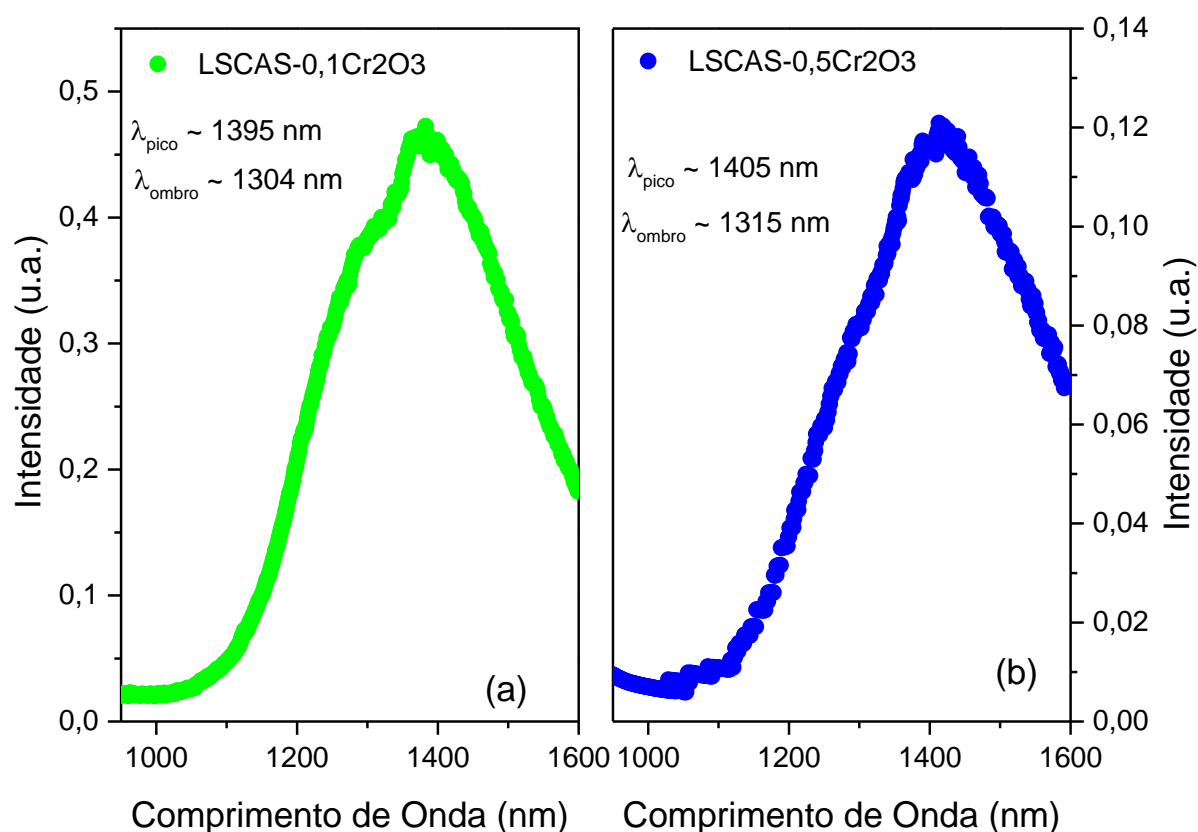


Figura 43: Espectros de emissão das amostras LSCAS dopadas com (a) 0,1 e (b) 0,5 % em massa de Cr_2O_3 , bombeadas em 610 nm.

Podemos interpretar os resultados de luminescência das amostras CAS34 da seguinte maneira. Nos vidros com altas quantidades de sílica (SiO_2) as ligações dos tetraedros de SiO_2 são predominantemente do tipo covalente e a adição de íons modificadores, como o CaO por exemplo, faz com que ocorra o rompimento das ligações entre os íons de oxigênio e de sílica, Si-O-Si, sendo substituídos pela ligação Si-O-Ca²⁺-O-Si [47,66]. O papel desempenhado pelo íon modificador é essencial para a formação de íons Cr^{3+} , pois com a ruptura da rede de SiO_2 é possível que os íons da camada $3d^3$ ocupem os espaços gerados pelo rompimento da rede formando sítios octaédricos. Além disso, o íon de CaO faz com que a densidade de íons de oxigênio livre seja reduzida, aumentando a predominância de sítios com simetria de baixo campo cristalino, fazendo com que os íons incorporados nessa estrutura apresentem largas bandas de emissão [2]. É importante ressaltar que os íons da configuração $3d^3$ são fortemente afetados pelos cátions modificadores que ao compactar ou distender os tetraedros de SiO_2 leva ao rompimento dos intervalos de longa periodicidade deixando as estruturas da rede bem mais abertas. Com a estrutura da rede mais aberta a distância entre o íon de Cr^{3+} e os ligantes tornam-se maiores variando a força Dq dos campos octaédricos com a distância do íon metal de transição aos vizinhos ligantes mais próximos, levando a distorção do sítio octaédrico e induzindo os íons de Cr^{3+} a ocuparem esses sítios. Sendo assim, é possível que nas amostras

CAS34 os íons de Cr^{3+} tenham sido incorporados, majoritariamente, em sítios octaédricos distorcidos pela ação do campo elétrico gerado pelos íons da vizinhança.

No trabalho realizado por Andrew [86] sobre a espectroscopia e fotocinética do Cromo (+3) nos vidros óxidos, o autor produziu uma série de diferentes matrizes dopadas com Cromo e as caracterizou quanto a absorção e luminescência. Os resultados mostraram picos de absorção em torno de 650 e 465 nm para a absorção e a banda de emissão na região do IV próximo com centros compreendidos dentro do intervalo de 830 a 860 nm. A banda de emissão foi associada a transição do nível excitado 4T_2 para o estado fundamental 4A_2 em sítios com baixa simetria de campo cristalino. Mais uma vez, nossos resultados mostram concordância com a região de emissão e de absorção, confirmando que nas amostras CAS34 íons de Cr^{3+} foram formados majoritariamente.

Nos espectros da Figura 42, mostramos os resultados obtidos para as amostras LSCAS, em que evidenciamos um pico principal em 1395 nm e 1405 nm nas amostras LSCAS:0,1 Cr_2O_3 e LSCAS:0,5 Cr_2O_3 , respectivamente. Os ombros observados no espectro de fotoluminescência em 1304 nm na amostra LSCAS:0,1 Cr_2O_3 e em 1315 nm na LSCAS:0,5 Cr_2O_3 , podem ser o resultado da mistura dos estados 1E e 3T_2 dos íons de Cr^{4+} devido a interação spin-órbita, que embora menor que a interação com o campo cristalino, pode provocar transições.

Feng e colaboradores [67] analisaram as propriedades espectroscópicas e de campo cristalino dos íons de Cr^{4+} em vidros aluminossilicato com composição semelhante a utilizada em nosso estudo; 66CaO–29 Al_2O_3 –5 SiO_2 –x Cr_2O_3 (x=0,01, 0,02, 0,05 e 0,1), porcentagem em mol, variando a concentração de Cromo. Os resultados apontaram para a coexistência de dois sítios simultâneos para os íons de Cr^{4+} , tanto sítios com campo cristalino de alta ou baixa simetria. Neste estudo os autores constataram que para concentrações acima de 0,15 mol% de Cr_2O_3 os íons de Cr^{4+} aparecem dispostos em sítios com alto e baixo campo cristalino, e os íons em sítios de alto campo cristalino acabam sendo neutralizados pelos íons de Cr^{4+} em sítios de baixo campo cristalino, transferindo rapidamente sua energia para os estados misturados 1E - 3T_2 , conforme esquematizado na Figura 44.

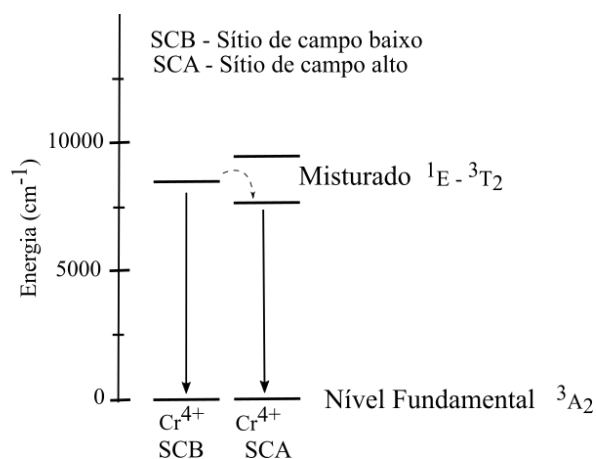


Figura 44: Mecanismo de transferência de energia entre os íons de Cr^{4+} em sítios de campo alto e baixo nos vidros aluminossilicato [67].

No entanto, havendo íons de Cr^{4+} dispostos em sítios de baixo campo em grandes quantidades pode ocorrer a neutralização dos íons pelos vizinhos de Cromo tetravalente dispostos em sítios também de campo baixo, o resultado reflete diretamente na atenuação da luminescência e no deslocamento para comprimentos de onda maiores, em torno de 1400 nm. Se compararmos os resultados obtidos para a amostra LSCAS:0,5 Cr_2O_3 notamos que a posição do pico de luminescência ocorreu em aproximadamente 1405 nm e a luminescência mostrou-se menor que a observada para a amostra dopada com menor concentração de Cromo. Desta forma, é coerente justificar esse resultado em termos da alta quantidade de Cromo utilizada.

Neste sentido, calculamos a porcentagem em mols das amostras LSCAS e encontramos valores de 0,04 e 0,2 mol% de Cr_2O_3 para a amostra dopada com 0,1 e 0,5 % em massa de Cr_2O_3 , respectivamente. Considerando o proposto por Feng [67], trabalhamos com uma amostra dentro do limite e outra acima. Portanto, podemos entender a supressão da luminescência e o deslocamento do pico de máximo para comprimento de onda superior a 1400 nm como resultado da alta concentração de Cr_2O_3 utilizada nessa amostra. Mesmo não tendo sido mencionado nada à respeito do íon de Cr^{3+} , acreditamos que a atenuação da luminescência observada na amostra CAS34:0,5 Cr_2O_3 pode ser devido à alta concentração do dopante. Ainda, segundo o próprio autor, nos metais de transição os diferentes materiais hospedeiros ou diferentes campos cristalinos podem alterar significativamente algumas propriedades, como energia de transição e a largura das bandas de emissão e absorção. Para o caso de íons de Cr^{4+} em sítios com alto campo cristalino as bandas de emissão geralmente são estreitas [78,67], diferente da que observamos em nossos espectros, que são bandas largas. Portanto, a partir dos espectros de emissão para as amostras LSCAS, podemos afirmar que os íons de Cr^{4+} são compatíveis com sítios com baixa simetria e força de campo cristalino fraca.

Segundo Malyarevich [74] nos vidros a base de aluminato é possível o aparecimento simultâneo das bandas de emissão referente aos íons de Cr^{3+} e Cr^{4+} podendo ficar sobrepostas, inibindo a visualização de uma delas. Contudo, observamos em nossos materiais bandas de emissão bastante distintas e centradas em posições bem definidas, porém como mencionamos, não podemos desprezar a possibilidade de formação de íons de Cr^{3+} nas amostras LSCAS e de Cr^{4+} nas CAS34. Neste sentido, para verificar o argumento proposto em [74], realizamos medidas de excitação nas amostras CAS34 e LSCAS e mostramos os resultados na Figura 45 para as amostras CAS34.

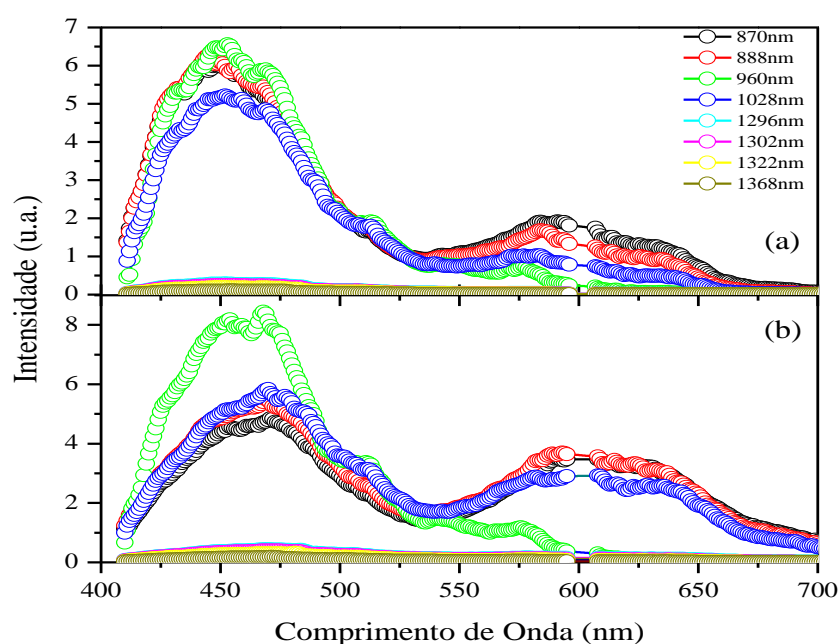


Figura 45: Espectro de Excitação para as amostras CAS34 dopadas com (a) 0,1 % em massa e (b) 0,5 % em massa de Cr_2O_3

A Figura 45 apresenta os espectros de excitação para as amostras CAS34 dopadas com 0,1 e 0,5 % em massa de Cr_2O_3 . A medida foi realizada fixando o monocromador nos picos de máxima emissão sugeridos na literatura e alguns dentro do intervalo da banda de emissão medidos em nossos materiais referentes aos íons trivalentes e tetravalentes de cromo. Os comprimentos de onda de 870 a 1028 nm, são picos de emissão referentes aos íons de Cr^{3+} e os picos de 1296 até 1368 nm são característicos dos íons de Cr^{4+} . Novamente, devido ao fato da banda de emissão ser larga, acreditamos que não houve grandes prejuízos ao fixarmos os comprimentos de onda mencionados anteriormente.

Os resultados para o espectro de excitação mostraram uma banda na região compreendida entre 525 e 675 nm similar ao espectro de absorção das amostras CAS34, e além disso, mostrou uma banda de excitação na região entre 410 e 575 nm que ocorre aos íons de Cr^{3+} como constatamos nas medidas de absorção. Através do resultado das medidas

de excitação, observamos que a região de maior excitação dos íons de Cr^{3+} ocorre próxima de 450 nm e mostra-se menor na região do vermelho, praticamente o oposto ao obtido na absorção. Isso de fato é possível, pois a região de máxima absorção não significa ser a que apresenta a maior excitação, pois efeitos de reabsorção, decaimento por fônons entre outros podem fazer com que o material emita partindo de outro nível. Na região característica da emissão dos íons de Cromo tetravalente, praticamente não ocorre excitação, corroborando com a ideia de que foram formados, majoritariamente, íons de Cr^{3+} , e podemos desconsiderar os efeitos causados por íons tetravalentes de Cromo. Assim, como na absorção, os espectros são bastante largos levando-nos a acreditar que sítios octaédricos com baixa simetria de campo cristalino também foram predominantes nessas amostras. Na parte (a) da Figura 45, notamos também que entre a região de 870 e 960 nm a amostra é excitada tanto próximo de 450 nm como de 650 nm, contudo a maior excitação ocorre na região de maior energia. Para os demais comprimentos de onda de emissão notamos que os espectros são praticamente nulos, confirmando que se houve formação de outras valências que são desprezíveis. Na parte (b) da Figura 45 notamos um comportamento muito semelhante ao mostrado em (a), porém a excitação na região do vermelho mostrou-se mais pronunciada. De fato, esse resultado comprova o que havíamos observado nas medidas de absorção, em que a amostra com maior quantidade de dopante apresentou um espectro com melhor resolução nessa região.

Igualmente feito para as amostras CAS34, realizamos as medidas de excitação nas amostras LSCAS fixando o monocromador em regiões de emissão características dos íons de Cr^{3+} e de Cr^{4+} . Os resultados são mostrados na Figura 46.

De acordo com os espectros apresentados na Figura 46, fica clara que a região de maior excitação pertence aos íons de Cr^{4+} e ocorre em torno de 610 nm, como reportado na literatura, evidenciando a formação de íons de Cr^{4+} . A banda mostrou-se também bastante larga, confirmando que os sítios apresentam baixa simetria e força de campo cristalino fraca. Notamos ainda que a região de emissão característica dos íons de Cr^{3+} o espectro é praticamente nulo, confirmando que se houve a formação da valência (+3) dos íons de Cromo é insignificante e pode ser desconsiderada.

Na Figura 46(b) o sinal ficou bastante ruidoso e acreditamos que é devido aos possíveis efeitos relacionados a alta concentração de dopante. Mesmo assim, ainda é possível identificar uma região em que a excitação se assemelha à observada em (a), confirmando, de fato, que as amostras LSCAS formaram íons de Cr^{4+} em sua maioria.

A partir das medidas de absorção, luminescência e excitação nos vidros CAS34 e LSCAS, verificamos que a formação de íons de Cr^{3+} foi favorecida nas amostras CAS34 enquanto que nos vidros LSCAS a formação predominantemente foi de íons de Cr^{4+} . Afim de compararmos qualitativamente os principais centros absorvedores obtidos nas amostras

CAS34 e LSCAS utilizadas neste trabalho, fizemos um mapa de emissão/excitação para as amostras dopadas com 0,1 % em massa de Cr_2O_3 cujos resultados são mostrados na Figura 47.

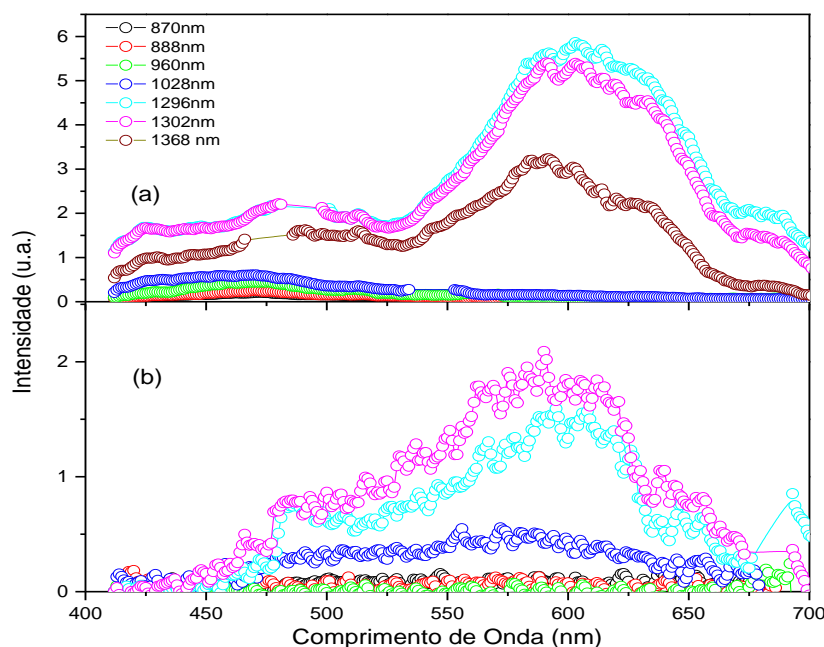


Figura 46: Espectro de excitação das amostras LSCAS dopadas com (a) 0,1 % em massa e (b) 0,5 % em massa de Cr_2O_3 .

De acordo com os mapas de emissão/excitação mostrados na Figura 47 fica evidenciado os resultados apresentados até o momento, confirmando a formação de dois centros emissores distintos entre as amostras CAS34 e LSCAS. Como pode ser visto, na amostra CAS34, figura da direita, duas regiões de excitação são observadas para a emissão em torno de 860 nm e, conforme mencionado anteriormente, são característica dos íons de Cr^{3+} , tanto a excitação na região do vermelho como na região do azul.

Para a amostra LSCAS observamos apenas uma região de excitação, em torno de 600 nm correspondendo a emissão em 1400 nm. Como reportado anteriormente, essa banda de luminescência é característica dos íons de Cr^{4+} . Um pequeno sinal também foi observado em torno de 460 nm, mas que pode ser compreendido se considerarmos que mesmo que pequena, também podem ter sido formados íons de Cr^{3+} e seus efeitos podem ser desconsiderados por serem pequenos.

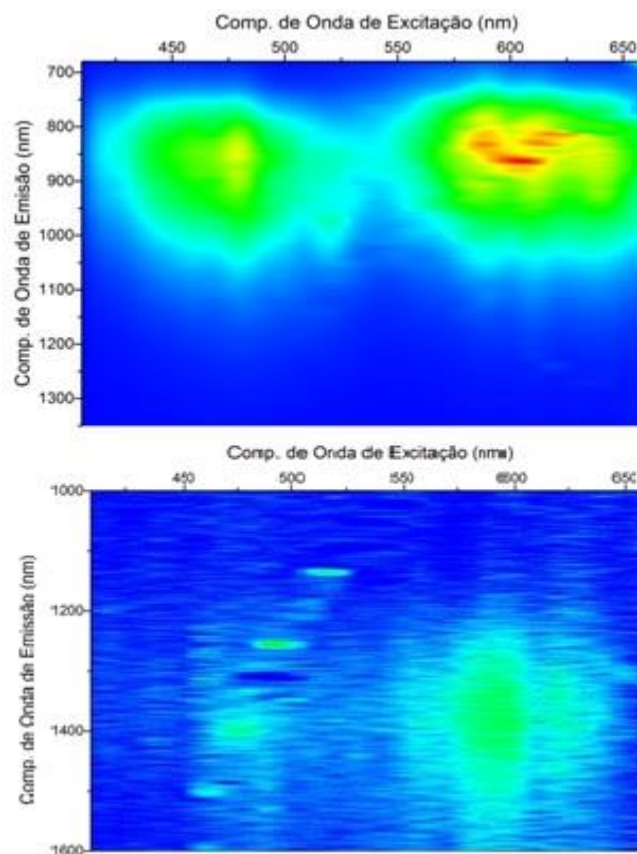


Figura 47: Mapas de emissão/excitação das amostras CAS34:0,1Cr mostrada na parte superior da figura e para a LSCAS:0,1Cr na parte inferior.

Capítulo 7

CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a influência da quantidade de sílica nas propriedades luminescentes dos vidros CAS dopados com Er e Cr. Na primeira parte estudamos a influência que a concentração de sílica produz no tempo de vida radiativo do nível $^4I_{11/2}$ dos íons de Er quando incorporados nos sistemas vítreos CAS. Na segunda parte estudamos a influência que a concentração de sílica pode exercer no estado de oxidação do metal de transição Cr quando incorporado nos vidros CAS34 e LSCAS produzidos em atmosfera oxidante e os consequentes efeitos em sua luminescência.

A partir dos resultados de tempo de vida medidos para o nível de interesse, $^4I_{11/2}$, verificamos que a redução de aproximadamente 60%, está relacionada a concentração de sílica, que em grandes quantidades aumenta a probabilidade de decaimentos por processos não radiativos, resultando em tempos de vida da ordem de 1000 vezes menores que os calculados considerando apenas o decaimento radiativo. Resolvendo o sistema de equações de taxas, verificamos que a dissipação de energia é regida principalmente por processos multifônicos. Ajustando nossos resultados com o modelo de Miyakawa-Dexter mostramos que a probabilidade de decaimentos por multifônons aumenta com o aumento da concentração de sílica, e os comportamentos dos parâmetros obtidos deste modelo em função da quantidade de sílica estão em acordo com o comportamento da condutividade térmica, que em materiais isolantes é governada pela condução via fônons.

A comparação do comportamento da taxa de decaimento por multifônons com resultados anteriormente obtidos para a eficiência de transferência de energia em amostras co-dopadas com Er:Yb, indicam que este processo de transferência de energia é mediado por fônons, e que o aumento da taxa de decaimento por multifônons contribui significativamente para o aumento da luminescência observado na região de 1550 nm para tais amostras.

Nas amostras dopadas com Cromo, nossos resultados permitiram identificar a formação de íons de Cr^{6+} em todas as matrizes utilizadas, devido à presença de duas bandas intensas centradas na região do UV, banda atribuídas à transferência de carga. Através das medidas de absorção, concluímos que houve a formação de bandas características do íon de

Cr^{3+} para o CAS34 e de Cr^{4+} para o LSCAS e associamos a formação das valências (+3) e (+4) ao NBO, reflexo da concentração de sílica. Através dos cálculos dos parâmetros de campo cristalino, identificamos que os íons de Cr^{3+} nas amostras CAS34, encontram-se em uma estrutura com simetria octaédrica e que a força de campo cristalino é fraca. Nas amostras LSCAS o Cr ocupa sítio com simetria tetraédrica com força de campo cristalino também fraca.

A partir dos espectros de emissão e excitação, evidenciamos a formação de diferentes íons nas diferentes matrizes, compatíveis com íons de Cr^{3+} e de Cr^{4+} para as amostras CAS34 e LSCAS, respectivamente. Assim, foi possível concluirmos que as diferentes valências formadas nos vidros CAS34 e LSCAS resultaram do NBO na rede, sendo maior nas LSCAS levando a formação de maiores estados de oxidação para neutralizar o vidro e, conseqüentemente, menor nos vidros CAS34, favorecendo a formação dos estados de menores valências.

PERSPECTIVAS FUTURAS

De acordo com nossos resultados, verificamos que a concentração de sílica influencia na redução do tempo de decaimento luminescente do nível $4I_{11/2}$ dos íons de érbio, e foi possível modelarmos, de maneira simples, um sistema de equação de taxas capaz de descrever o comportamento da energia de fônons. Neste sentido, o próximo passo será estender este estudo para as amostras co-dopadas com érbio e itérbio e verificar se é possível também modelarmos esse sistema e, se possível, obter informações mais detalhadas do processo de transferência de energia do érbio para o itérbio, e vice-versa. Pretendemos também estender este estudo a outras matrizes vítreas, a fim de verificar a influência da energia de fônons na inversão de população para o Er e sua consequente contribuição à emissão na região de 1500nm.

Nos materiais dopados com Cromo o primeiro passo é tentar eliminar a banda na região do UV produzindo amostras em diferentes condições de atmosfera, ou ainda, sob diferentes tratamentos térmicos. Além disso, produzir amostras com concentrações de sílicas intermediárias e verificar se nesse intervalo ocorre a formação de estados puramente tri ou tetravalente ou ambos. Poderemos assim, verificar se o sinal luminescente desses materiais é melhorado. Em particular a emissão do Cr^{4+} , na região entre 1200 e 1500 nm é de grande interesse para a área de comunicação e fotônica, assim temos como perspectivas futuras aumentar a intensidade da luminescência do Cr^{4+} observada para as amostras com baixa concentração de sílica, para tanto faz-se necessário a preparação de amostras com diferentes composições e em diferentes condições de preparação.

REFERÊNCIAS

- [1] Steimacher, A., "Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Nd^{3+} ". Tese (Doutorado em Física). Universidade Estadual Maringá, Maringá - PR, p. 135, 2008.
- [2] Barboza, M. J., "Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb". Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, p. 84, 2010.
- [3] Eliseeva, V. S., Bünzli, J.-C. G., "Rare earths: jewels for functional materials of the future," *New J. Chem.*, **35**, pp. 1165–1176, 2011.
- [4] Miura, R. K. *et al*, "Thermo-optical properties of iron-doped low silica calcium aluminosilicate glasses determined by photothermal methods" *J. Phys. IV*, **125**, p. 197–199, 2005.
- [5] Baesso, M. L. *et al*, "Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties", *J. Appl. Phys.*, **85**, p. 8112–8118, 1999.
- [6] Baesso, M. L. *et al*, "Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, **219**, p. 165–169, 1997.
- [7] Baesso, M. L., Bento, A. C., "Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids," *Phys. Rev. B*, **57**, p. 545–549, 1998.
- [8] Judd, B. R., "Optical absorption intensities of rare-earth ions," *Phys. Rev.*, **127**, p. 750–761, 1962.
- [9] Ofelt, G. S., "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions," *J. Chem. Phys.*, **37**, p. 511–520, 1962.
- [10] Hehlen, M. P., *et al*, "50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application," *J. Lumin.*, **136**, p. 221–239, 2013.
- [11] Pedro, S. S., "Propriedades ópticas do Fe^{3+} tetraédrico em matriz cerâmica", Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, p.1-61, 2007.
- [12] Tanabe, Y., Sugano, S., "On the absorption spectra of complex ions I". *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, p. 753-766, 1954.
- [13] Lai, S. T., "Highly efficient Emerald laser," *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, p. 1286–1290, 1987.
- [14] Shand, M. L., Lai, S. T., "CW laser pumped emerald laser," *IEEE J. Quant. Elet.*, **20**, p. 105–108, 1984.
- [15] Hanna, D., "*Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*", 2^a ed., **39**, 2003.

- [16] FARIAS, A. M., "Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb," Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, p. 78, 2010.
- [17] Huang, F., Hu, L., Chen, D., "NIR to visible upconversion in Er³⁺-doped fluoride glass under 1550 and 980 nm excitations," *Ceram. Int.*, **41**, p. 189–193, 2014.
- [18] Laroche, M., *et al*, "Accurate efficiency evaluation of energy-transfer processes in phosphosilicate Er³⁺-Yb³⁺-codoped fibers," *J. Opt. Soc. Am. B*, **23**, p. 195–202, 2006.
- [19] Farias, A. M., "Estudo das propriedades luminescentes dos íons Eu²⁺ e Eu³⁺ incorporados em vidros aluminossilicatos de cálcio," Tese (Doutorado em Física) Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, p. 80, 2013.
- [20] Zachariasen, W. H., "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, p. 3841–3851, 1932.
- [21] Alves, O. L., Gimenez, I. F., Mazali, I. O., "Vidros", *Cad. temáticos-química Nov. na Esc.*, vol. único, p. 9-20, 2001.
- [22] Gupta, P. K., "Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids," *J. Non. Cryst. Solids*, **195**, p. 158–164, 1996.
- [23] Novatski, A., "Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti³⁺ ou Ce³⁺ para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente" Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, p. 163, 2009.
- [24] Shelby, J. E., "Introduction to Glass Science and Technology", 2nd ed., **208**, 2005.
- [25] Shepherd, E. S., Rankin, G. S., "The binary systems of alumina with silica, lime, and magnesia; with optical study by Fred. Eugene Wright" *Am J Sci October 1*, **28**, p.293-333, 1909.
- [26] Davy, J. R., "Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 μ m," *Glass Technology*, **32**, p. 10, 1978.
- [27] Bianchi, G. S., "Estado excitado ressonante e mecanismos de relaxação no vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Tb³⁺ e co-dopado com Tb³⁺ e Yb³⁺: estudo com a espectroscopia de espelho térmico," Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, p. 96, 2014.
- [28] Souza, D. F., *et al*, "On the observation of 2.8 μ m emission from diode-pumped Er³⁺ and Yb³⁺ doped low silica calcium aluminate glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **74**, p. 908–910, 1999.
- [29] Udo, P. T., "Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio," Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, p.134, 208.
- [30] Viana, J. R., "Influência da composição e condições de preparo de vidros aluminossilicato de cálcio na formação de diferentes valências do Európio e na transferência de energia entre Érbio e Itérbio" Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, p. 102, 2015.
- [31] Viana, J. R. M., "Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio

- incorporados na matriz vítrea aluminosilicato de cálcio,” Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, p. 79, 2010.
- [32] Rawson, H., “Inorganic Glass-Forming system,” *London, New York Academic Press*, 1967.
- [33] Neuville, D. R., *et al*, “Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy” *Chemical Geology*, **213**, p. 153-163, 2004.
- [34] Huang, C., Behrman, E. C., “Structure and properties of calcium aluminosilicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, **128**, no. 3, pp. 310–321, 1991.
- [35] Dutt, D. A., Higby, P. L., Griscom, D. L., “A structural model for low silica content calcium aluminosilicate glasses” *Phys. Chem. Glas.*, **33**, p. 51-55, 1992.
- [36] Hannon, A. C., Parker, J. M., “Structure of aluminate glasses by neutron diffraction,” *J. Non. Cryst. Solids*, **274**, p. 102–109, 2000.
- [37] Higby, P. L., *et al*, “Glass formation and thermal properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, **126**, p. 209–215, 1990.
- [38] Martins, T. S., Isolani, P. C., “Rare earths: Industrial and biological applications” *Quim. Nova*, **28**, p. 111–117, 2005.
- [39] “Entenda o que são e para que servem os minerais terras raras,” Disponível em: http://bbc.com/portuguese/noticias/2011/07/110704_china_minerais_raros_bg.shtml. Acessado em 17/04/2016.
- [40] Barreto, P. G. “Estudo da influência do itérbio na conversão ascendente de frequências do praseodímio em nanocristais com base em óxido de alumínio,” Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro-RJ, 2009.
- [41] Costa, L. S., “Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Érbio,” Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, p. 98, 2014
- [42] Liu, G., Jacquier, B., "Spectroscopic properties of rare earths in optical materials", **18**. 2005.
- [43] González-Borrero, M. L., *et al*, “The influence of SiO₂ content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped calcium aluminosilicate glasses,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, **107**, p. 415–420, 2012.
- [44] Gomes, L., *et al*, “Energy transfer rates and population inversion of ⁴I_{11/2} excited state of Er³⁺ investigated by means of numerical solutions of the rate equations system in Er:LiYF₄ crystal,” *J. Appl. Phys.*, **105**, p. 113503, 2009.
- [45] Martins, V. M., "Caraterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd³⁺, Er³⁺ e Pr³⁺ e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, p. 280, 2013.
- [46] Resnick, R., Eisberg, R., “Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas,” Rio de Janeiro: Campus, p. 500, 1979.

- [47] Lemm, J. M., "Handbook on the physics and chemistry of rare earths", Elsevier, **9**, p.92, 1987.
- [48] Weber, M. J., "Multiphonon relaxation of rare earth ions in yttrium orthoaluminate", *Phys. Rev. B*, **8**, pp. 54–64, 1973.
- [49] R. Sheps, "Upconversion lasers processes", *Progress in quantum electronics*, **20**, p. 271–358, 1996
- [50] Denker, B. I., Galagan, B. I., Sverchkov, S. E., "Up-conversion losses in different erbium-doped laser glasses". *Applied Physics B*, **120**, p. 367-372, 2015.
- [51] Hwang, B.C., *et al*, "Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er³⁺ and Yb³⁺:Er³⁺ doped phosphate glasses," *J. Opt. Soc. Am. B*, **17**, p. 833–839, 2000.
- [52] Layne, C. B., Lowdermilk, W. H., Weber, M. J., "Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses," *Phys. Rev. B*, **16**, p. 10–20, 1977.
- [53] Florence, J. M., Glaze, F. W., Black, M. H., "Infrared Transmittance of Some Calcium Aluminate and Germanate Glasses", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **55**, p. 231-237, 1955.
- [54] Kale, B. B., *et al*, "Removal of OH impurities from GeS₂ by reactive atmosphere and its glass preparation," *Mater. Chem. Phys.*, **78**, p. 330–336, 2003.
- [55] Savellii, I., *et al*, "Management of OH absorption in tellurite optical fibers and related supercontinuum generation," *Opt. Mater. (Amst)*, **35**, p. 1595–1599, 2013.
- [56] Jiang, X., *et al*, "Fluorogermanate glass with reduced content of OH⁻ groups for infrared fiber optics," *J. Non. Cryst. Solids*, **355**, p. 2015–2019, 2015.
- [57] Worrall, A. J., "Materials for infra-red optics," *Infrared Phys.*, **8**, p. 49–58, 1968.
- [58] Walsh, B. M., "Judd-ofelt theory: principles and practices," *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, p. 403–433, 2006.
- [59] Coelho, A. L., "Química Inorgânica," vol. único, p.73, 2008.
- [60] Marfunin, A. S., "Physics of Minerals and Inorganic Materials", *Berlin, Springer-Verlag*, 1979.
- [61] Sandrini, M., "Síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%," Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, p. 105, 2012.
- [62] Xavier, P. F. R., "Espectroscopia Eletrônica de Complexos," *vol. único*, 2014.
- [63] Baesso, M. L., "Aplicações da espectroscopia fotoacústica e ressonância paramagnética eletrônica no estudo de vidros especiais e metafosfato de ferro." Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, p. 138, 1990.
- [64] Pedro, S. S., "Propriedades ópticas, magnéticas e estruturais de monocristais Cs₂NaAlF₆ dopados com cromo trivalente," Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, p. 195, 2011.

- [65] Kück, S., *et al*, "Electronic and vibronic transitions of the Cr⁴⁺ doped garnets," *J. Lumin.*, **68**, p. 1-14, 1996.
- [66] Rasheed, F., *et al*, "Disorder and the optical spectroscopy of Cr³⁺ doped glasses: I. Silicate glasses," *J. Phys.*, **3**, p. 1915–1930, 1991.
- [67] Feng, X., Tanabe, S., "Spectroscopy and crystal-field analysis for Cr(+IV) in aluminosilicate glasses," *Opt. Mat.*, **20**, p. 63–72, 2002.
- [68] Pastoril, J. C. A., "Avaliação das propriedades luminescentes do sistema vítreo aluminosilicato de cálcio dopado com európio por meio de espectroscopia de excitação e emissão óptica," Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, p. 81, 2015.
- [69] Agazzi, L., "Spectroscopic excitation and quenching processes in rare-earth-ion-doped Al₂O₃ and their impact on amplifier and laser performance", Tese (Doutorado em Física), University of Twente, Netherlands, p 169, 2012.
- [70] Ohtsuki, T., Honkanen, S., "Cooperative upconversion effects on the performance of Er₂O₃-doped phosphate glass waveguide amplifiers," *America (NY)*, **14**, p. 1838–1845, 1997.
- [71] Miyakawa, T., Dexter, D. L., "Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids," *Phys. Rev. B*, **1**, p. 2961–2969, 1970.
- [72] Toratani, H., Izumitani, T., Kuroda, H., "Compositional dependence of nonradiative decay rate in Nd laser glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, **52**, p. 303–313, 1982.
- [73] Izumitani, T., Toratani, H., Kuroda, H., "Radiative and nonradiative properties of neodimium doped silicate and phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, **47**, p. 87–99, 1982.
- [74] Malyarevich, A. M., *et al*, "Absorption, emission and absorption saturation of Cr⁴⁺ ions in calcium aluminate glass," *J. Non. Cryst. Solids*, **351**, p. 3551–3555, 2005.
- [75] Murata, T., *et al*, "Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, **220**, p. 139–146, 1997.
- [76] Hömmerich, U., *et al*, "Near infrared emission at 1.35 μm in Cr doped glass," *J. Lumin.*, **61**, p. 119–122, 1994.
- [77] Munin, E., *et al*, "Optical absorption, absorption saturation and a useful figure of merit for chromium doped glasses," *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, p. 51–57, 1997.
- [78] Wu, X., *et al*, "Compositional dependence of the luminescence from Cr⁴⁺-doped calcium aluminate glass," *J. Lumin.*, **66&67**, p. 285–289, 1996.
- [79] Wu, X., *et al*, "Spectroscopy of Cr⁴⁺ in MgCaBa aluminate glass. The coupling of ³T₂ and ¹E states," *Chem. Phys. Lett.*, **233**, p. 28–32, 1995.
- [80] Tanabe, S., *et al*, "Upconversion properties, multiphonon relaxation, and local environment of rare-earth ions in fluorophosphate glasses," *Phys. Rev. B*, **45**, p. 4620–4625, 1992.
- [81] Silveira, R. N. J., "Propriedades fotoluminescentes da fase Sr₃Al₂O₆ dopada com íons

de Cr³⁺," Dissertação (Mestrado em Física), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

- [82] Devi, P. S., *et al*, "Synthesis and spectroscopic properties of (Cr⁴⁺) doped sol-gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, p. 78–83, 1996.
- [83] Sugimoto, A., Nobe, Y., Yamagishi, K., "Crystal growth and optical characterization of Cr, Ca: Y₃Al₅O₁₂," *J. Cryst. Growth*, **140**, p. 349–354, 1994.
- [84] Tanabe, S., Feng, X., "Temperature variation of near-infrared emission from Cr⁴⁺ in aluminate glass for broadband telecommunication," *Appl. Phys. Lett.*, **77**, p. 818, 2000.
- [85] Batchelor, C., *et al*, "Enhanced room-temperature emission in Cr⁴⁺ ions containing alumino-silicate glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **82**, p. 4035–4037, 2003.
- [86] Andrews, L. J., Lempicki, A., McCollum, B. C., "Spectroscopy and photokinetics of chromium (III) in glass," *J. Chem. Phys.*, **74**, p. 5526, 1981.