



Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física

Diogo Rubio Sant' Anna das Dôres

**Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com
Terras Raras para Aplicações Tecnológicas**

Juiz de Fora
2022

Diogo Rubio Sant' Anna das Dôres

**Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com
Terras Raras para Aplicações Tecnológicas**

Tese apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Federal de Juiz de Fora,
para a obtenção do título de Doutorado
em Física.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Zélia Maria da Costa Ludwig

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Sant Anna das Dores, Diogo Rubio.

Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicações Tecnológicas / Diogo Rubio Sant Anna das Dores. -- 2022.

140 p.

Orientadora: Zélia Maria da Costa Ludwig

Coorientador: Welber Gianini Quirino

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Fosfato. 2. Germanatos. 3. Érbio. 4. Itérbio. I. da Costa Ludwig, Zélia Maria, orient. II. Gianini Quirino, Welber, coorient. III. Título.

Diogo Rúbio Sant'Anna das Dores

"Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicações Tecnológicas"

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 24 de junho de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Zélia Maria da Costa Ludwig - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Antonio Carlos Fontes dos Santos

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Tiago de Sousa Pacheco

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Valdemir Eneias Ludwig

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Eduardo Ferreira da Silva

Prof. Dr. Wesley William Gonçalves Nascimento

Universidade Federal de Juiz de Fora - Governador Valadares

Juiz de Fora, 24/06/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Zelia Maria da Costa Ludwig, Professor(a)**, em 24/06/2022, às 17:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Carlos Fontes dos Santos, Usuário Externo**, em 24/06/2022, às 17:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valdemir Eneias Ludwig, Professor(a)**, em 24/06/2022, às 17:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **TIAGO DE SOUSA PACHECO, Usuário Externo**, em 24/06/2022, às 17:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Ferreira da Silva, Professor(a)**, em 24/06/2022, às 17:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wesley William Gonçalves Nascimento, Usuário Externo**, em 24/06/2022, às 17:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0842337** e o código CRC **95627770**.

“Há verdadeiramente duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber; em crer que se sabe reside a ignorância”. - ***Hipócrates (460 a. C. há 370 a. C.)***

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela vida e por ter sempre me abençoado e nunca ter me faltado ou me desamparado ao longo da minha vida, inclusive em minha trajetória acadêmica;

Aos meus pais Nilton das Dôres e Lucia de Fátima Sant' Anna das Dôres, pelo apoio, incentivo, amor, dedicação, paciência e por sempre estarem do meu lado nas horas mais difíceis e turbulentas;

A minha namorada Caroline Dutra Mascarenhas de Souza, pela a sua enorme compreensão, carinho, dedicação e palavras de sabedoria em todos os momentos, em especial nos turbulentos;

A minha orientadora Prof. Dra. Zélia Maria da Costa Ludwig, pelo seu apoio, dedicação, amizade e por seus ensinamentos que proporcionaram novos conhecimentos e a realização deste projeto;

A todos os professores do Departamento de Física da UFJF pelo incentivo e ajuda;

Aos amigos de Graduação e de infância que sempre estiveram comigo;

Ao professor Dr. Virgílio Carvalho dos Anjos e ao Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais por possibilitar as mais variadas técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho;

Aos Colegas do Centro de Pesquisa em Materiais, por dedicar tempo e estrutura para o desenvolvimento deste trabalho;

A Dr(a) Leticia Ducente Campos Rodrigues e Dr. Daniel Villani e a todos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Ao secretario da Pós-Graduação em física Sr. Domingos Souza Barros de Oliveira Lopes.

A agências de fomento: FAPEMIG, CNPq, CAPES, FADEPE e FAPESP pelo apoio financeiro.

Resumo

O interesse na pesquisa em vidros fosfato alcalino-terroso resultou do fato desse tipo de vidro apresenta alta transparência para a luz ultravioleta (UV), novamente quando comparada com vidros de silicato. No entanto, a baixa durabilidade química desses primeiros vidros ópticos limitou suas aplicações e (temporariamente) desencorajou seu desenvolvimento posterior. Recentemente o desenvolvimento de novos vidros fosfato alcalino-terroso são aplicados em diversas tecnológicas, como lasers de estado sólido, vidros de vedação de baixa temperatura, dosimetria, fibras ópticas e entre outras. Todas estas aplicações levaram a um interesse renovado na compreensão do arranjo estrutural tetraédrica desses compostos. Este trabalho descreve a caracterização espectroscópica vibracional de uma matriz base de fosfato com incrementos alcalino-terroso e dopantes terras raras. Para melhorar as propriedades estruturais, térmicas e óticas, assim como, o desenvolvimento de fibras ópticas para aplicações sensores, telecomunicações e entre outras. Foram adicionadas 1.0 mol %, de óxido de germânio, como vários óxidos modificadores (alcalinos e alcalinos-terrosos). Também foram adicionados diferentes dopantes terras raras, Érbio, Itérbio e Neodímio, em concentrações variadas. Foram sintetizadas 8 amostras, Base (Fosfogermanato), 0.5mol%Er, 0.5mol%Yb, 0.1mol%Nd, 0.2mol%Nd, 0.3mol%Nd, 1.0mol%Nd e 2.0mol%Nd. Foram encontrados resultados promissores para utilização em dosimetrias e em fibras ópticas, incluindo resultados para os parâmetros da teoria de Judd-Ofelt, que relaciona várias características internadas das amostras.

Palavra Chave: Vidro, Fosfato, Germanatos, Érbio, Itérbio, Absorção, Raman.

Abstract

The interest in alkaline earth phosphate glasses resulted from its high transparency to ultraviolet (UV) light, again when compared to silicate glasses. However, the low chemical durability of these first optical glasses limited their applications and (temporarily) discouraged their further development. Recently, the development of new alkaline earth phosphate glasses is applied in several technologies, such as solid state lasers, low temperature sealing glasses, dosimetry, optical fibers and among others. All of these applications have led to renewed interest in understanding the tetrahedral structural arrangement of these compounds. This work describes the vibrational spectroscopic characterization of a phosphate-based matrix with alkaline earth increments and rare earth dopants. To improve structural, thermal and optical properties, as well as the development of optical fibers for sensor, telecommunications and other applications. 1.0 mol% of germanium oxide was added as various modifying oxides (alkaline and alkaline earth). Different rare earth dopants, Erbium, Iterium and Neodymium were also added, in varying concentrations, 8 samples were synthesized, Base (Phosphogermanate), 0.5mol% Er, 0.5mol% Yb, 0.1mol% Nd, 0.2mol% Nd, 0.3mol% Nd, 0.3mol % Nd, 1.0 mol% Nd and 2.0 mol% Nd. Promising results were found for use in dosimetry and in optical fibers, including results for the parameters of the Judd-Ofelt theory, which relates several internal characteristics of the samples.

Keywords: Glass, Phosphate, Germanates, Erbium, Ytterbium, Absorption, Raman.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Representação bidimensional: a) Arranjo simétrico e periódico de um cristal, b) Arranjo desordenado de vidro sem periodicidade e simetria. Ambos de um mesmo material. Onde as bolinhas azuis são Silícios e as bolinhas cinzas são Oxigênios. Adaptado de [1].

Figura 1.2 - Nível de energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 6 átomos ($N=6$). Adaptado de [12].

Figura 1.3 - (a) Uma representação convencional da estrutura de banda eletrônica para separação de equilíbrio interatômico de um material sólido (b) Energia dos elétrons em função de separação interatômica em (a). Adaptado de [13].

Figura 1.4 - Possíveis estruturas de bandas eletrônicas em sólidos a 0K. (a) e (b) Estrutura de bandas eletrônicas de metal, (c) Estrutura de bandas eletrônicas característica de isolantes, (d) Estrutura de bandas eletrônicas encontrada em semicondutores. Adaptado de [13].

Figura 2.1 - Comportamento do volume específico de um determinado material em função da temperatura quando o mesmo passa da fase líquida para a fase sólida. Adaptado de [17 e 18].

Figura 2.2 - Esquema mostrando o comportamento das moléculas de um material que estão passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado. Adaptado de [18].

Figura 2.3 - a) Configuração de uma rede de tetraedros de PO_4 , onde os oxigênios são classificados como, oxigênios ligantes (OL), terminais (OT) e não ligantes (ONL). Fonte: Elaborado pelo Autor b) Representação de um tetraedro PO_4 respectivamente. Adaptado de [21].

Figura 2.4 – Ilustração do efeito da adição de cátions modificadores na rede vítrea do germanatos. As esferas azuis correspondem ao

germânio, as esferas vermelhas correspondem ao oxigênio e as esferas verdes correspondem aos cátions modificadores de rede. Adaptado de [31]

Figura 2.5 - Estrutura atômica dos íons Terra Raras. Adaptado de [42].

Figura 2.6 - Ilustração esquemática do desdobramento dos estados $^{2S+1}L_J$ do íon Nd^{3+} e as transições em diferentes comprimentos de onda. Adaptado de [45]

Figura 2.7 - Diagrama esquemático dos níveis de energia para o íon emissor Terra Rara Er^{3+} . Adaptado de [48 - 53].

Figura 2.8 - Níveis de energia do Yb em matriz sílica. As transições de

Figura 3.1 – Composição básica de uma fibra óptica. Fonte: Próprio Autor.

Figura 3.2 – Estrutura de um cabo de Fibra Óptica. Adaptado de [59]

Figura 4.1 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção óptica. Adaptado de [82].

Figura 4.2 - Espalhamento da radiação eletromagnética: (a) espalhamento elástico (Rayleigh), (b) espalhamento inelástico (região Stokes) e (c) espalhamento inelástico (região anti Stokes). Adaptado de [83].

Figura 4.3 - Esquema do equipamento de espectroscopia Raman. Adaptado de [84].

Figura 4.4 - Esquema das medidas de luminescência. Adaptado de [87].

Figura 4.5 - Esquema dos níveis de energia. Adaptado de [117].

Figura 5.1 – Amostras estudadas nesse trabalho. Fonte: Próprio Autor.

Figura 5.2 – Refratômetro Abbe. Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.1 - Resultados das Medidas de Absorção no Infravermelho Médio para as amostras: Matriz (em preto) e dopadas com 0,5mol% de Érbio (em vermelho) e 0,5mol% de Itérbio (em azul). Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.2 - Resultados das Medidas de Absorção no Infravermelho Médio para as amostras: Matriz Pura (em preto) e as dopadas com 1mol% (em vermelho), 0,2mol% (em azul), 0,3%mol% (em verde), 1,0mol% (violeta claro) e 2,0%mol% de Neodímio (marrom). Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.3 – Mostra os resultados da técnica de absorção no ultravioleta e visível para as amostras: Matriz (em preto), 0,5mol% Eb (em vermelho) e 0,5mol% Yb (em azul). Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.4 – Resultados da técnica de absorção no ultravioleta e visível para as amostras: Matriz Pura (Preto) e as amostras dopadas com: 0,1mol% (Vermelho), 0,2mol% (Azul), 0,3%mol% (Verde), 1,0mol% (Violeta Claro) e 2,0%mol% (Marrom) de Neodímio. Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.5 – Resultados das medidas feitas na região do infravermelho próximo para as amostras: Matriz Pura (em preto) e as dopadas com 0,5mol% de Érbio (em vermelho) e 0,5mol de Itérbio (em azul). Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.6 – Resultados obtidos a partir das medidas de absorção na região do infravermelho próximo para as amostras: Matriz Pura (Preto) e dopadas com: 0,1mol% (Vermelho), 0,2mol% (Azul), 0,3%mol% (Verde), 1,0mol% (Violeta Claro) e 2,0%mol% de Neodímio (Marrom). Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.7 – Resultados das medidas usando a técnica de espectroscopia Raman para as amostras: Matriz (em preto) e 0,5mol% Yb (em azul). Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.8 – Resultados das medidas usando a técnica de espectroscopia Raman para a amostras 0,5mol% Er (vermelho). A figura menor em destaque mostra a estrutura comum em todas as amostras. Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.9 – Resultados das medidas usando a técnica de espectroscopia Raman para as amostras: Matriz Pura (Preto) e as amostras dopadas com: 0,1mol% (Vermelho); 0,2mol% (Azul); 0,3%mol% (Verde); 1,0mol% (Violeta Claro) e 2,0%mol% (Marrom) de Neodímio. Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.10 – Curva de emissão a e b apresenta as curvas termoluminescente para diferentes doses (1 a 20Gy) em função da temperatura para vidro fosfato não dopado e dopado com Er^{3+} , respectivamente. Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.11 - Curvas de dose-resposta para os vidros de fosfato dopados com Er^{3+} e não dopados irradiados com doses 1 – 20Gy. Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.12 – Resultado das Medidas de decaimento de OSL das amostras dopadas com Érbio irradiadas com doses de 1 a 20 Gy. Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.13 - Curvas de dose-resposta obtidas através das medidas OSL para o vidro de fosfato dopado com Er^{3+} . Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.14 – Resultado obtido a partir da medida luminescência na região do infravermelho próximo para os vidros de fosfogermanato dopados com Er^{3+} (mol %). Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.15 – Resultados das medidas de luminescência no infravermelho próximo para os vidros de fosfogermanato dopados com Yb^{3+} (mol %). Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.16 – Resultados das medidas de luminescência na região do infravermelho próximo Fonte: Próprio Autor.

Figura 6.17 – Fibra óptica constituída do vidro dopado com Neodímio. Fonte: Próprio Autor.

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Diferentes definições de sistemas vítreos segundo vários autores. Adaptado de [5, 8 e 9].

Tabela 2.1 - Configurações eletrônicas dos átomos da série dos lantanídeos. Adaptado de [42].

Tabela 6.1 – Resultados das medidas dos índices de refração das amostras de vidro. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.2 – Resultados encontrados na literatura. Adaptado de [125] e Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.3 – Resultados das Medidas de Densidade por concentração de dopantes.

Tabela 6.4 – Alguns resultados encontrados na literatura para comparação com os resultados obtidos nesse trabalho. Adaptado de [88 – 95]. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.5 - Estruturas relacionadas com os picos observados no Espectro de Infravermelho Médio (MIR). Fonte: Próprio Autor. Adaptado de [96-98].

Tabela 6.6 – Atribuição do comprimento de onda absorvido associado à transição eletrônica do Érbio. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.7 – Relação do comprimento de onda absorvido associado à transição eletrônica do Neodímio.

Tabela 6.8 – Relação do comprimento de onda absorvido associado a transição eletrônica do Érbio na região do infravermelho. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.9 – Relação do comprimento de onda absorvido associado a transição eletrônica do Neodímio na região do Infravermelho Próximo. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.10 - Estruturas relacionadas com os picos observados no Espectro de Raman. Adaptado [96, 97], Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.11 - Número de íons N por volume contido em cada amostra dopada com Terras Raras. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.12 - Elementos da matriz de dipolo elétrico e magnético para os íons de Érbio, segundo a referência. Adaptado de [70].

Tabela 6.13 - Elementos da matriz de dipolo elétrico e magnético para os íons de Neodímio, Adaptado de [70]

Tabela 6.14 - Parâmetros de Judd-Ofelt calculados para as amostras dopadas com Érbio. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.15 - Parâmetros de Judd-Ofelt calculados para as amostras dopadas com Neodímio. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.16 – Comparativa para análises dos resultados calculados. Adaptado de [131]. Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6.17 – Comparativa para análises dos resultados calculados. Adaptado de [127 – 130] e Fonte: Próprio Autor.

Tabela B1. – Operadores de momento angular relevantes para o magnetismo atômico e seus respectivos autovalores. Adaptado de [121]

Tabela C1- Expressões usadas para os cálculos das incertezas combinadas ou propagadas de algumas grandezas R que possuem formas funcionais simples. Fonte: Próprio Autor.

Tabela C2 - Medida das Massas. Fonte: Próprio Autor.

Tabela C3 - Medida das Alturas. Fonte: Próprio Autor.

Tabela C4 - Medida dos Comprimentos. Fonte: Próprio Autor.

Tabela C5 - Medida das Larguras. Fonte: Próprio Autor.

Tabela C6 – Cálculo da Área. Fonte: Próprio Autor.

Tabela C7 – Cálculo do Volume. Fonte: Próprio Autor.

Tabela C8 – Cálculo da Densidade. Fonte: Próprio Autor.

Sumario

Capítulo 01 – Introdução.....	01
1.1. Motivação.....	01
1.2. Objetivos Gerais.....	01
1.3. Objetivo Especifico.....	01
1.4. História dos Vidros.....	01
1.5. Definições sobre os materiais Vítreos.....	03
1.6. Estrutura Eletrônica dos Vidros.....	07
1.7. A História das Fibras Ópticas.....	10
1.8. Fibras Óticas.....	11
1.9. Dosimetria.....	12
Capítulo 02 – Vidros Dopados.....	15
2.1. Processo de Transição Vítreas.....	15
2.2. Vidros Fosfatos.....	19
2.3. Vidros Germanatos.....	21
2.4. Dopantes.....	23
2.5. Terras Raras.....	24
2.6. Neodímio.....	27
2.7. Érbio.....	29
2.8. Itérbio.....	31
Capítulo 03 – Fibras Óticas.....	33
3.1. Fibras Opticas.....	33
3.1.1. Guia de Onda.....	33
3.1.2. Lei de Snell – Descartes.....	34
3.2. Dosimetria.....	35
3.3. Teoria de Judd – Ofelt.....	41
3.3.1. Transição Dipolares Magnéticas.....	49
3.3.2. Transição Dipolares Elétricas.....	41
3.3.3. Determinação dos Parâmetros de Judd – Ofelt....	44
3.3.4. Cálculo dos Tempos de Vida e da Razão de Ramificação.....	47

Capítulo 04 – Técnicas	49
4.1. Medida de Índice de Refração.....	49
4.2. Medida de Densidade.....	49
4.3. Absorção Óptica.....	50
4.4. Espectroscopia Raman.....	53
4.5. Espectroscopia de Fotoluminescência.....	58
Capítulo 05 – Resultado e Discussões	63
5.1. Preparação das Amostras.....	63
5.2. Metodologia das Técnicas de Caracterização.....	64
Capítulo 06 – Resultado e Discussões	67
6.1. Resultados Obtidos a partir das medidas do Índice de Refração.....	67
6.2. Resultados Obtidos a partir das medidas de Densidade.....	69
6.3. Resultados Obtidos a partir das medidas de Absorção Óptica.....	72
6.3.1. Resultados Obtidos a partir das medidas de Absorção Região Infravermelho Médio.....	72
6.3.2. Resultados Obtidos a partir das medidas de Absorção na região do UV-VIS.....	75
6.3.3. Resultados Obtidos a partir das medidas de Absorção na região do Infravermelho Próximo (NIR).....	81
6.4. Resultados Obtidos a partir das medidas de Espectroscopia Raman.....	84
6.5. Resultados Obtidos a partir das medidas de Termoluminescência.....	89
6.6. Resultados Obtidos a partir das medidas de Fotoluminescência.....	93
6.7. Obtenção dos Parâmetros Judd – Ofelt.....	98
6.8. Fibra Ópticas.....	106
Capítulo 07 - Conclusão	108
Apêndices	119

Referências.....	123
-------------------------	------------

Capítulo 01

Nesse capítulo será discutido, a motivação, os objetivos, os conceitos históricos, definições, estrutura eletrônicas dos vidros e fibras ópticas.

1.1. Motivação

A grande motivação desse trabalho é comparar e analisar alguns resultados obtidos pelo Centro de Pesquisa em Vidros da Universidade Federal de Juiz de Fora, com a literatura, afim de se obter as melhores técnicas de análise e caracterização dos sistemas vítreos, assim como a busca da melhor matriz vítrea, que permite otimizar os resultados obtidos, além de, contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico do Brasil.

1.2. Objetivos Gerais

O grande objetivo desse trabalho é dar um pontapé inicial na obtenção de novas tecnologia na área de Fibras Ópticas, Meio para Laser do Estado Sólido e Dosimetria.

1.3. Objetivos Específicos

Além de verificar a influência e comportamento dos íons Terras Raras inseridos na matriz vítrea através da análise dos resultados obtidos a partir de vidros Fosfato_Germanato sintetizados no Centro de Pesquisa em Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora utilizando as técnicas: Índice de Refração Densidade, Absorções Ópticas, Espectroscopia Raman e Luminescência (Fotoluminescência e Termoluminescência).

1.4. A História dos Vidros

Antes do homem dominar as técnicas de fabricação, os vidros já existiam na natureza, o que permitiu aos humanos da Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para uso doméstico e de defesa do grupo. Tais vidros foram formados quando diferentes tipos

de rochas foram fundidos em elevadas temperaturas, que, em seguida, resfriaram-se rapidamente, formando os vidros naturais. Esses processos ocorriam frequentemente em erupções vulcânicas e os produtos formados recebiam o nome de obsidiana e tektitas [1].

A descoberta precisa do vidro ainda é duvidosa, para o naturalista romano Plínio (*Gaius Plinius Secundus*) foram os Fenícios os primeiros a obter o vidro por volta de 7000 anos a.C. Posteriormente, a técnica de fabricação do vidro passou a ser difundida na Mesopotâmia e no Egito, sendo encontrados, na tumba do rei egípcio Tutmosis III, os primeiros artigos feitos em vidro que datam de 1500 a.C [1]. No primeiro século antes de Cristo, já era sabido que se tinha o domínio sobre a técnica de sopro do vidro, usada para fins práticos como a produção de vasos.

No século XVII, ocorreu um forte interesse nesses tipos de materiais. Michael Faraday iniciou por volta de 1824 seu estudo sobre eletrólise e condutividade em meios vítreos e definiu os vidros como sendo um material “mais aparentado a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Foi também nessa época que Galileu Galileu e Isaac Newton se destacaram no desenvolvimento científico de instrumentos ópticos [1].

Entre os anos de 1990 a 2000 os estudos dos vidros revelaram-se de grande importância, principalmente com a evolução da telecomunicação e das aplicações no campo da óptica [2].

Atualmente, muitos pesquisadores buscam novos materiais vítreos com propriedades que possam trazer benefícios à ciência e ao desenvolvimento da tecnologia, como na utilização de lasers de estado sólido, na dosimetria, na medicina, na odontologia e etc..... Um exemplo de pesquisa contemporânea são os biovidros, que tem como função, substituir implantes e maximizar a regeneração óssea [3].

1.5. Definições sobre os materiais Vítreos

Segundo a American Association for Materials Testing (Associação Americana para Testes de Materiais), o vidro é um composto inorgânico resultado da fusão e do resfriamento sobre condições específicas sem sofrer cristalização. Mas, essa definição não é completa porque existem outros processos de fabricação do vidro, tais como aquelas usando o método sol-gel ou pelo método deposição de vapor químico [4].

Em 1932, o pesquisador Zachariasen propôs em seu artigo intitulado " *The atomic arrangement*" que o arranjo dos átomos nos vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade de curto alcance. A Figura 1.1 ilustra o exemplo do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal (a) e a rede desordenada de um vidro (b) de um mesmo material, onde se observa que existem unidades estruturais repetitivas que estão localizadas aleatoriamente na rede, por esse motivo, diz-se que materiais vítreos apresentam periodicidade em curto alcance [5].

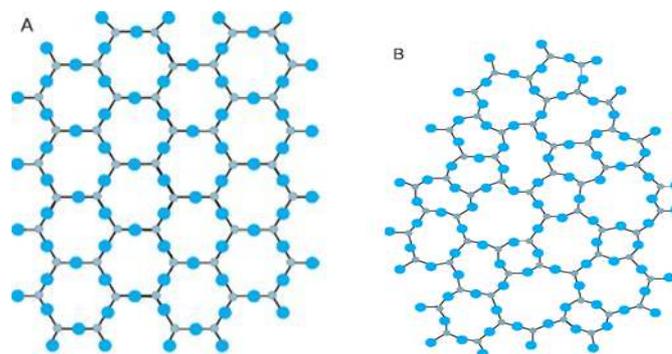


Figura 1.1 - Representação bidimensional: a). Arranjo simétrico e periódico de um cristal, b) Arranjo desordenado de vidro sem periodicidade e simetria. Ambos de um mesmo material. Onde as bolinhas azuis são Silícios e as bolinhas cinzas são Oxigênios. Adaptado de [1].

Neste trabalho foi considerado a definição de que o vidro é um sólido não cristalino com ausência completa de ordem, simetria e periodicidade de longo alcance, exibindo uma região de transição vítrea. Um material que exibe esse fenômeno de transição é um vidro, segundo alguns autores [6 e 7].

Os sólidos não cristalinos são divididos em duas classes distintas termodinamicamente: os vidros e os sólidos amorfos. A diferença é que os sólidos amorfos não apresentam o fenômeno de transição vítrea.

Um sistema é um bom formador vítreo se ele obedece às seguintes características:

- A ordem de periodicidade a curto alcance do sólido não cristalino é igual a ordem de curto alcance do cristal desse material.
- O sólido não cristalino é topologicamente (Estruturalmente) desordenado, ou seja, possui posicionamento estrutural desordenado.
- A ordem de curto alcance no vidro é igual a ordem de curto alcance desse mesmo material quando o mesmo está em um estado fundido.

Para complementar essas definições, pode-se dizer que a diferença entre um vidro e um material amorfo é que os sólidos amorfos não obedecem a última condição, ou seja, apresenta ordem de curto alcance diferente da ordem de curto alcance de seu fundido [7]. Porém, ao longo dos anos, na tentativa de definir de forma adequada o que é um vidro, vários autores sugeriram diferentes definições, como mostra a Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Diferentes definições de sistemas vítreos segundo vários autores. Adaptado de [5, 8 e 9].

	Ano	Definição
Elliott [10]	1990	Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos sólidos amorfos não cristalinos são sinônimos com mostras esta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea.
Zazyckiv [10]	1991	Um vidro é um sólido não cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.
Doremus [9]	1994	Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem à longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreas e amorfas.
Varshneya [10]	1994	Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição de desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios X.
Shelby [8]	1997	Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicamente, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um

		fenômeno de transição vítrea é um vidro.
Zanotto [108]	2017	O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.

Nas definições modernas de vidro, identificaram-se o uso frequente das expressões sólido não cristalino, sólido amorfo, material vítreo (ou simplesmente vidro). Todas são usualmente utilizadas como sinônimas.

Em 1995, Gupta publicou o artigo denominado *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids*, no qual ele definiu que um sólido não cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Consequentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não cristalinos que não exibem a transição vítrea.

Segundo Gupta, as definições resumidas na Tabela 1.1 apresentariam uma imprecisão, na medida em que consideram como vidros os sólidos amorfos. Os vidros e os sólidos amorfos seriam duas classes distintas de materiais não cristalinos, uma vez que apresentam diferenças tanto do ponto de vista topológico quanto do termodinâmico.

Feitas essas considerações, o que, afinal, seria um vidro? Como resposta, pode-se dizer que “um vidro é um sólido não cristalino. Portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea (...), podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de técnicas de preparação” [7].

1.6. Estrutura Eletrônica dos Vidros

Para compreender como um material se comporta no transporte de informações, é preciso fazer uma investigação dos mecanismos envolvidos na absorção dos fótons pelo material.

A absorção óptica em sólidos e líquidos ocorre devido a mecanismos que envolvem a absorção da energia do fóton pela estrutura de rede ou pelos elétrons [5 e 11]. Em vidros, como se comportam os elétrons no material quando estes absorvem energia? Vamos ver a seguir como os elétrons no material se comportam nos vidros durante um processo de absorção de energia.

Nos sólidos cristalinos, de acordo com os princípios da mecânica quântica, as distribuições eletrônicas dos elétrons nos átomos acontecem em níveis energéticos quantizados, ou seja, discretos. Considere um sólido cristalino consistindo de N átomos independentes, inicialmente separados por uma distância definida entre si, conforme ilustrado na Figura 1.4, onde os níveis de energia do sistema de átomos contêm degenerescência de troca, isto é, as autofunções dos elétrons possuem o mesmo autovalor (mesma energia) e uma combinação das autofunções espaciais individuais dos átomos que seja simétrica numa troca de pares de coordenadas eletrônicas (diferentes coordenadas espaciais). Quando os átomos são aproximados a degenerescência de troca é removida, ou seja, um dado nível de energia do sistema é desdobrado em N níveis de

energia distintos. Quanto maior for o número de átomos acrescentados ao sistema, maior será o número de subníveis contido no mesmo conjunto desdobrado. À medida que são acrescentados os átomos, os níveis de cada conjunto num sólido ficam estreitamente espaçados e forma o que é denominada banda de energia eletrônica, uma banda contínua de energia [12, 13].

Como ilustrado nas Figuras 1.2 e 1.3, pode-se perceber que há locais em que não é possível encontrar elétrons, essa é a chamada banda de energia proibida ou “*gap*”.

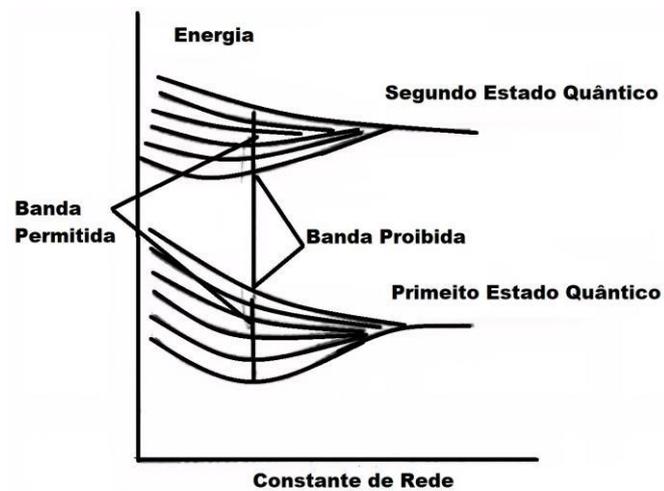


Figura 1.2 - Nível de energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 6 átomos ($N=6$). Adaptado de [12].

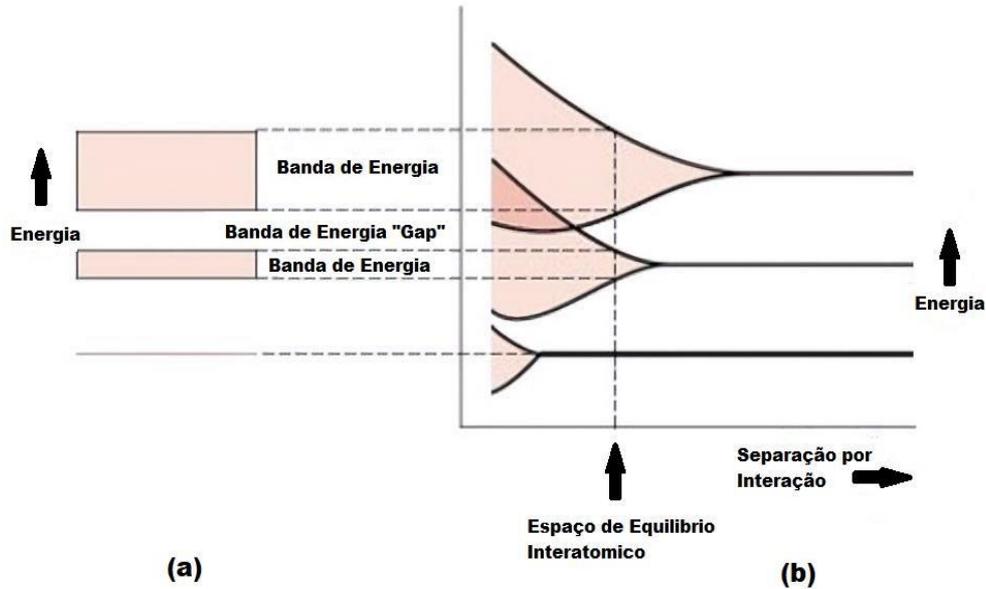


Figura 1.3 - (a) Uma representação convencional da estrutura de banda eletrônica para separação de equilíbrio interatômico de um material sólido (b) Energia dos elétrons em função de separação interatômica em (a). Adaptado de [13].

A banda de energia que contém os elétrons de maior carga energética (elétrons de valência) é denominada banda de valência; já a banda de energia proibida ou “*gap*” é a banda que não se pode encontrar elétrons, o “*gap*” pode existir em alguns materiais; e a banda de condução é a próxima banda de maior energia, conforme demonstra na Figura 1.4.

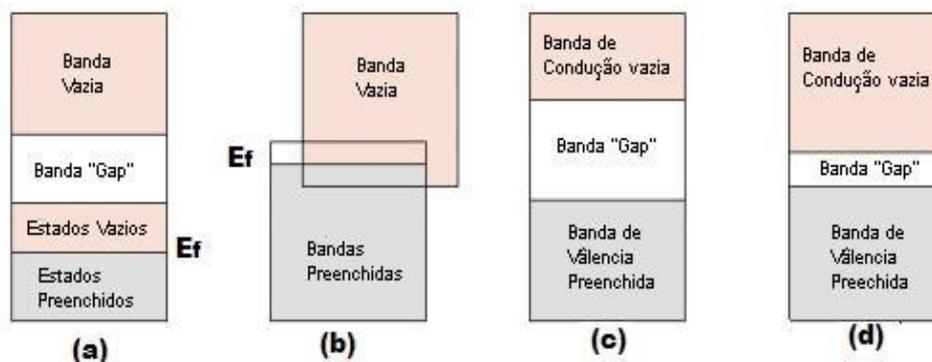


Figura 1.4 - Possíveis estruturas de bandas eletrônicas em sólidos a 0K. (a) e (b) Estrutura de bandas eletrônicas de metal, (c) Estrutura de bandas eletrônicas característica de isolantes, (d)

Estrutura de bandas eletrônicas encontrada em semicondutores. Adaptado de [13].

A Figura 1.4 ilustra diferentes estruturas de bandas eletrônicas apresentadas por diferentes materiais [13 e 14]. Nota-se o acréscimo de substâncias condutoras ou semicondutoras que podem modificar a diferença de energia entre as bandas “*Gap*”.

1.7. A História das Fibras Ópticas

Na década de 1960, foram desenvolvidas pesquisas avançadas no campo da óptica e da fotônica, com intuito de promover uma tecnologia substituta que permitisse otimizar os sistemas de comunicação. Já em 1970, a fibra óptica foi eleita para substituir os fios de cobre e as redes de micro-ondas [15 e 16].

Foi nos Estados Unidos, em 1970, que os cientistas conseguiram vencer as últimas duas barreiras para a utilização da fibra óptica no meio industrial: a grande perda de sinal luminoso na transmissão e o excesso de calor que os lasers geravam.

Por sua vez, a primeira fibra óptica brasileira foi produzida pela Unicamp (Universidade de Campinas) em 1977, simbolizando o início de um projeto ambicioso de modernização das telecomunicações no país, que somente se tornou possível devido a uma parceria entre o governo, as universidades e as empresas nacionais [15 e 16].

Já em 1976, o governo decidiu implementar o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações (CPqD) em Campinas, perto dessa época começaram a transferência de tecnologia, de pessoal e de equipamento para o CPqD, que assumiu depois o processo de puxamento da fibra e posteriormente a tecnologia de fabricação seria oferecida à indústria [15 e 16].

A primeira fibra óptica puxada industrialmente foi produzida pelo grupo CPqD utilizando uma fonte de calor que proporciona uma temperatura acima dos 2000 °C. Essa fibra foi desenvolvida especificamente para um equipamento de conversão de corrente elétrica na usina de Itaipu, porém, a mesma foi rejeitada pela empresa fornecedora dos equipamentos de Itaipu. Em que pese tal rejeição, é preciso destacar que se trata da primeira experiência de transferência de tecnologia do CPqD para a indústria [15 e 16].

1.8. Fibras Óticas

A Fibra Óptica é um filamento flexível, transparente, com diâmetro pouco maior do que um fio de cabelo humano, ou seja, da ordem entre 50µm a 62,5µm, obtido a partir do vidro, que é capaz de transportar informações a diferentes distâncias. Geralmente, é um condutor dielétrico (isolantes) em que os dados são transmitidos através da reflexão total de sinais de luz, isto é, a luz transmite a informação no sistema binário, enviando pulso ou não [15].

As fibras óticas permitem que enormes quantidades de dados e informações possam ser enviadas a qualquer parte do mundo com uma eficiência surpreendente. Com a criação das fontes de luz sólidas (raio laser e LED (Light Emitting Diode)) na década de 1960. Hoje, se mostra singular no sistema de transmissão de dados. Por representar uma revolução na forma de transmitir informações, vem sendo utilizada na transmissão de sistemas que exigem alta largura de banda (ou seja, apresenta maior velocidade de conexão), sendo aplicadas em sistemas como: videoconferência e sistema telefônico, podendo integrar numa mesma via vários serviços de telecomunicações. Seu estudo é de grande importância devido às inúmeras vantagens oferecidas em sua utilização. Atualmente, são conhecidos dois tipos de fibras óticas: as do tipo monomodo e as multimodos [15]:

- Uma fibra do tipo Monomodo apresenta um único caminho possível de propagação óptica e é a mais utilizada na transmissão de dados por longas distâncias – devido às baixas perdas de informações.
- As fibras do tipo Multimodo, permitem a propagação da luz em diversos modos e são as mais utilizadas em redes locais (LAN), devido ao seu custo moderado.

Como a maioria das fibras utilizam em construção seus materiais vítreos, se faz necessário o desenvolvimento de novos materiais vítreos para melhorar a qualidade dos transportes de informações e diminuição dos custos de produção.

Atualmente, boa parte das fibras ópticas são construídas com uma liga de Óxido de Silício (SiO_2) com Óxido de Germânio (GeO_2), materiais esses que pertencem à mesma família na tabela periódica. Esses materiais apresentam alto índice de refração, que tem como objetivo estudar a substituição do Óxido de Silício como formador vítreo pelo Pentóxido de Difósforo (P_2O_5) juntamente com Óxido de Germânio (GeO_2) e materiais da Família dos Terras Raras (Érbio, Itérbio e Neodímio), para confinar a luz no interior das fibras ópticas, de modo que, diminuam as perdas nos transportes de informação.

Ante ao exposto, nas próximas seções serão estudadas a construção estrutural do material vítreo, a constituição das fibras ópticas, suas vantagens e desvantagens, a teoria de Judd [50] e Ofelt [51] para vidros dopados com Terras Raras.

1.9. Dosimetria

Através de inúmeras experiências, nem todas desejáveis, os pesquisadores foram adquirindo conhecimentos capazes de garantir que a radiação ionizante a par dos incontáveis benefícios que propicia, é indubitavelmente perigosa e capaz de produzir nos irradiados efeitos deletérios de natureza somática e genética,

irreversíveis. A dosimetria é uma parte da física nuclear que estuda os valores que caracterizam a ação da radiação ionizante sobre as substâncias e os métodos e dispositivos para sua medição. Entretanto, a necessidade de medir doses de radiação ionizante surgiu a partir da descoberta da radioatividade, em 1896. A medição da radiação ionizante requer uma compreensão completa da interação da radiação e da matéria, e uma compreensão dos mecanismos dos vários sistemas de medição disponíveis. O conhecimento acerca de radiação passa por uma abordagem de algumas noções fundamentais sobre ciência. Nesse seminário faremos uma revisão de alguns conceitos básicos para sermos capazes de estabelecer uma conversa esclarecedora sobre os níveis, efeitos e riscos da exposição à radiação, que são a base da dosimetria de radiação ionizante. O objetivo da dosimetria é determinar a exposição de radiação recebida pelo usuário em um determinado período de tempo. A radiação ionizante absorvida fora dos limites admissíveis, poderá acarretar danos biológicos e, portanto, deve ser precisamente monitorada. O dosímetro individual é a maneira mais utilizada para detectar exposições em operadores, pois são compostas de pastilhas sensíveis a radiação ionizante e permite avaliar se a dose de radiação está ou não abaixo dos níveis de restrição. A dosimetria termoluminescente é a medida de doses de radiação por meio de materiais que emitem energia durante aquecimento e esta energia pode ser relacionada à dose de radiação anteriormente recebida. Esse dosímetro é capaz de medir fraco e forte incidente de radiação. O que será esclarecido no seminário é que as definições de dosímetros, e como é possível fazer a medida de exposição de radiação corporal com relógio-dosímetro, um dos mais utilizados para esse tipo de medição. No século XXI, em conjunto com o gerenciamento trabalhista por meio de um prontuário, também é necessário implantar uma fiscalização sobre as exposições a raios ionizadores, adotando práticas e procedimentos apropriados que garantam o bem-estar dos trabalhadores. A fiscalização deve ser uma exigência de um

programa de radioproteção para garantir que os dosímetros estejam sempre disponíveis para todos os trabalhadores, como também dentro das especificações técnicas.

Capítulo 02

Nesse capítulo será discutido os processos de transição vítreas, vidros fosfatos, vidros germanatos, metais da família das terras raras, dopantes, estrutura de transições do neodímio, érbio e itérbio.

2.1. Processo de Transição Vítreas

Para que ocorra a formação de um vidro é necessário resfriar um líquido de forma suficientemente rápida de modo que não haja tempo para o mesmo cristalizar-se [17].

Durante o processo de resfriamento do vidro, que se encontra na fase líquida, sua viscosidade aumenta até uma determinada faixa de temperatura, ocorrendo redução na movimentação das moléculas, sem que haja a sua cristalização. É nessa fase que acontece a solidificação final do material vítreo. A faixa de temperatura quando ocorre esse fenômeno recebe o nome de temperatura de transição vítrea (T_g), onde o líquido super-resfriado passa por mudanças em suas propriedades físicas e termodinâmicas.

Para compreender melhor o papel da temperatura de transição vítrea (T_g) é necessário analisar a evolução de uma variável termodinâmica em função da temperatura [17].

A Figura 2.1 mostra como se dá a evolução da variável termodinâmica volume em função da temperatura para uma substância vitrificável.

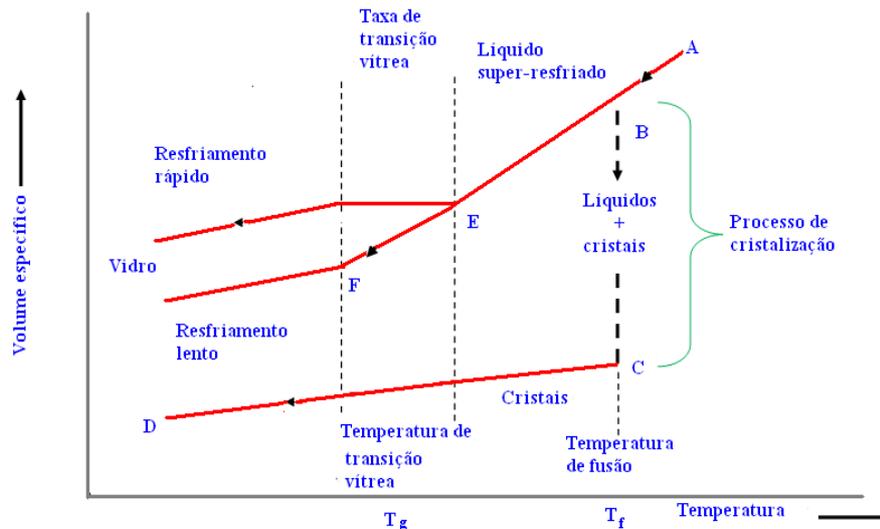


Figura 2.1 - Comportamento do volume específico de um determinado material em função da temperatura quando o mesmo passa da fase líquida para a fase sólida. Adaptado de [17 e 18].

Ao observar o gráfico da Figura 2.1 a partir do ponto A, nota-se que o material apresentado é um líquido. À medida que o processo de resfriamento aumenta, até atingir a temperatura de fusão (ou solidificação), suas moléculas tendem a se contrair (ponto B), tendo em vista que quanto menor for a temperatura menor será a agitação dessas, e, conseqüentemente, uma mesma massa passará a ocupar um espaço cada vez menor, aumentando a sua densidade [18].

Assim, na temperatura de fusão (T_f) ocorre uma redução de volume, pois as moléculas que antes estavam soltas, rolando umas sobre as outras, passam a se ordenar de uma forma como acontece nos cristais. Por esse motivo, costuma-se definir um cristal como sendo um sólido constituído por arranjos ordenados de moléculas que se repetem em períodos regulares [18].

O ponto definido como transição vítrea nesse gráfico, mesmo sob uma pressão constante, varia com a taxa de resfriamento. Quando o resfriamento é rápido a tendência é um deslocamento de T_g para altas temperaturas, e ocorre o oposto quando o material é resfriado mais lentamente. Diante disso, é mais apropriado considerar um intervalo de transição vítrea (T_g), ao invés de um

ponto fixo T_g . Porém, quando as moléculas de um material passam do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado, é possível observar algumas mudanças que são apresentadas na Figura 2.2.

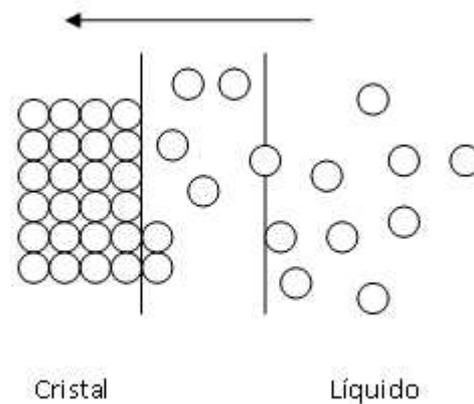


Figura 2.2 - Esquema mostrando o comportamento das moléculas de um material que estão passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado. Adaptado de [18].

Para que ocorra o processo de cristalização, é necessário certo tempo até que as pequenas unidades se orientem e atinjam posições adequadas para a formação de um cristal. Um resfriamento rápido faz com que essas unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem, fazendo com que o líquido entre em um estado metaestável [6].

A mobilidade molecular é o que difere o estado vítreo da fase líquida. Durante a passagem pela transição vítrea não ocorre mudança de fase, uma vez que se mantém a periodicidade e a simetria de curto alcance da fase líquida.

Voltando aos resultados apresentados na Figura 2.1, analisando, agora, o ponto C que mostra que a cristalização do material estará completa. Todavia, observa-se que se o mesmo

continuar resfriando ocorrerá uma redução ainda maior no processo de agitação das suas moléculas, diminuindo seu volume, e causando assim, um aumento na sua densidade. Por isso, a reta CD mostrada nessa figura tem uma inclinação menor do que a observada no trecho AB, tendo em vista que no estado sólido os átomos arranjados na forma de cristais, possuem menor liberdade de movimentação [18].

Regressando ao ponto B da Figura 2.1, é possível observar o momento em que o líquido está resfriando muito rapidamente sem que haja tempo para que as moléculas se desloquem umas em relação às outras formando os cristais, obtém-se um líquido super-resfriado, onde a redução de volume só continuaria devido à diminuição do agitação térmico, mas sem a possibilidade de cristalização [18].

Sabe-se que a viscosidade do líquido aumenta muito com a diminuição da temperatura, assim, no ponto E da Figura 2.6, o líquido apresenta viscosidade e a aparência semelhante à de um mel. Essa viscosidade alta é alcançada, caso não ocorra a possibilidade de qualquer movimentação das moléculas, umas em relação às outras [18].

A partir do ponto E, embora o material continue com a característica de um líquido, isto é, suas moléculas amontoadas ao acaso sem um arranjo definido, nota-se que esse passa a se comportar de forma semelhante ao sólido cristalino. É justamente nesse ponto E que se tem a temperatura de transição. Abaixo dessa temperatura, verifica-se que o comportamento do material é de um sólido, ou seja, o vidro. E, acima, o comportamento é de um líquido. Contudo, na passagem por esse ponto não há uma transformação como a cristalização, que ocorre na temperatura de fusão [18].

Teoricamente, então, poderia se dizer que é possível existir vidros de qualquer material, bastando apenas resfriar o material em questão de forma suficientemente rápida. No entanto, na prática, não é bem assim que o processo ocorre, isso porque os materiais

que podem vir a constituir vidros são somente aqueles que possuem a característica de ter uma alteração grande de viscosidade com a mudança da temperatura [18].

2.2. Vidros Fosfatos

A escolha da matriz vítrea hospedeira é uma condição importante, porque essa escolha tem influência sobre as características das transições eletrônicas dos elementos dopantes, como por exemplo, dos íons Terras Raras [19] que podem a ela serem incorporados a ela.

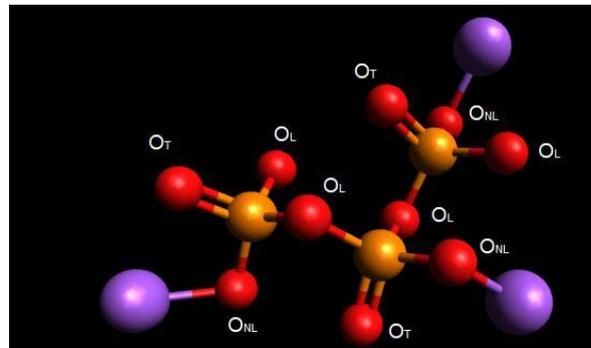
Neste trabalho foi dada atenção especial aos vidros fosfatos, porque quando comparados aos vidros telúritos eles são bons candidatos para diversas aplicações, entre eles, na síntese de fibras ópticas considerando além de apresentarem boas propriedades térmicas e resistência à cristalização, elevado número de oxigênio não ponte e podem ser produzidos em temperaturas de fusão (T_F), temperatura de transição vítrea (T_G) e de amolecimento (T_A), relativamente baixas.

Para vidros fosfatos e silicatos, esse intervalo de temperatura é relativamente grande [20 e 21], o que os tornam excelentes candidatos para o estiramento de uma fibra óptica de alta qualidade. Outra consequência que está relacionada ao elevado número de oxigênio não pontes é a possibilidade maior incorporação de íons terras raras, permitindo assim obter melhores resultados na construção de um amplificador óptico que seja mais compacto e com uma quantidade maior de íons TR [22]. Esses vidros apresentam, também, outra vantagem, que é a síntese a partir de técnicas considerada mais simples e de baixo custo [23 e 24].

A unidade básica de formação dos vidros fosfatos (Figura 2.3 a) é o tetraedro PO_4 , que tem uma ligação covalente entre um átomo de fósforo e quatro átomos de oxigênio. Esse tetraedro é conectado com outros por compartilhamento de no máximo 3 de seus vértices.

Os oxigênios de um grupo PO_4 são definidos como: oxigênios terminais (O_T), que fazem a ligação $\text{P} = \text{O}$; oxigênios ligantes (O_L), que fazem a ponte $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ e os oxigênios não ligantes (O_{NL}) que fazem ligação $\text{O} - \text{M}^+$ com qualquer cátion que não seja o fósforo (Figura 2.3 b).

A)



B)

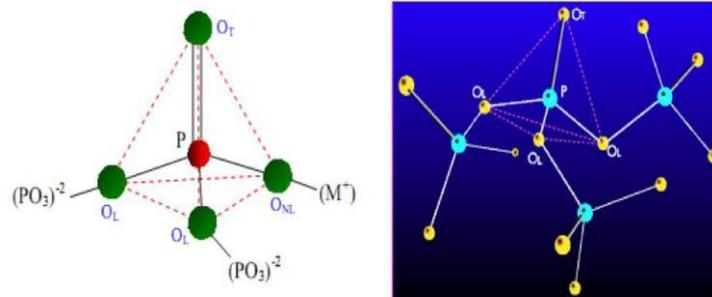


Figura 2.3 - a) Configuração de uma rede de tetraedros de PO_4 , onde os oxigênios são classificados como, oxigênios ligantes (O_L), terminais (O_T) e não ligantes (O_{NL}). Fonte: Elaborado pelo Autor b) Representação de um tetraedro PO_4 respectivamente. Adaptado de [21].

Contudo, esses vidros apresentam baixa durabilidade química, pois se degradam na presença de água (são higroscópicos), ou seja, conseguem absorver umidade ambiental [21]. Devido a esse fato, os vidros fosfatos antes de 1988, não tinham utilidade tecnológica. A partir dessa data, surgiram novos métodos de fabricação desses vidros, que resultavam em vidros que com boa durabilidade química, que permitiu uma variedade de aplicações tecnológicas como dispositivos ópticos (lasers, amplificadores ópticos, etc).

Os vidros fosfatos puros podem formar vidros facilmente. Porém, quando combinados com óxidos metálicos (agentes modificadores) têm suas propriedades estruturais modificadas e, que podem ser controladas para obter vidros com características desejadas [25 e 26].

Para conseguir vidros fosfatos com melhor estabilidade à cristalização e durabilidade química é necessário que eles sejam combinados com elementos modificadores antes de serem submetidos ao processo de fusão. Por exemplo, o óxido de alumínio e o trióxido de tungstênio são incorporados nos vidros fosfatos para aumentar a durabilidade química, a mecânica e a resistência à cristalização [21].

2.3. Vidros Germanatos

Os vidros à base de germânio foram primeiramente desenvolvidos no início do século XX. Até então, conhecia-se apenas os vidros feitos à base de Silício, Fósforo e Boro, os quais eram obtidos a partir de seus respectivos ácidos [27].

O dióxido de germânio (GeO_2) é um formador típico de vidro, que tem algumas características semelhantes às observadas nos vidros silicatos por pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica. Vários trabalhos foram publicados ao longo dos últimos anos com o propósito de entender os efeitos da introdução dos óxidos alcalinos nos vidros germanatos [28 - 30]. Muitos trabalhos desses tiveram como objetivo principal o entendimento de características que ocorre nesses vidros.

Esse efeito consiste no fato de que a coordenação do germânio pode ser 4 ou 6, dependendo da rede vítrea e da proporção dos modificadores presentes na rede. O efeito provocado por essa mudança é chamado de "*germanate anomaly*"

em português, anomalia do germânio.

A adição de óxido modificador introduz oxigênio na rede. É a necessidade de acomodar estes oxigênios adicionais que promovem as alterações estruturais. Esse efeito de mudança de coordenação é observado nas mudanças das propriedades físicas e químicas das composições, sendo decisivo para aplicações em ciência dos materiais. [31 - 33]

Na Figura 2.4 tem-se uma ilustração da mudança gerada na coordenação do germânio pela presença de cátions modificadores de rede.

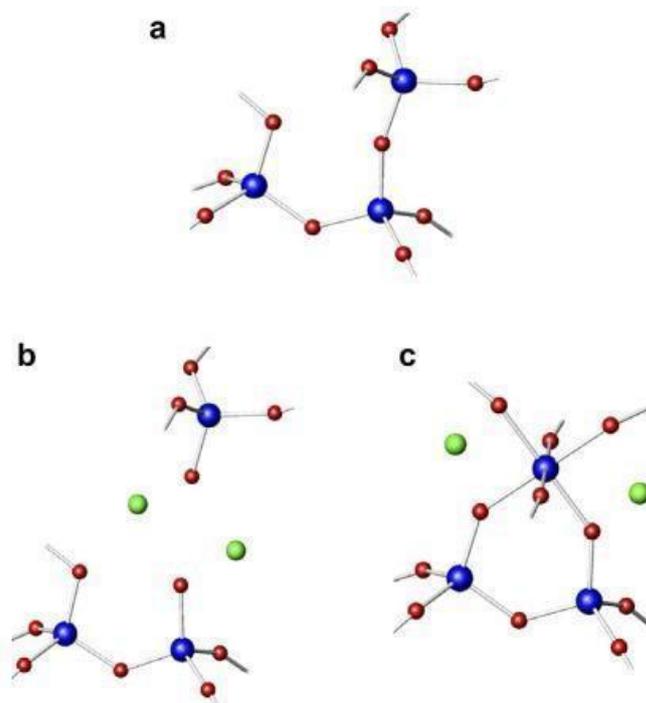


Figura 2.4 – Ilustração do efeito da adição de cátions modificadores na rede vítrea do germanatos. As esferas azuis correspondem ao germânio, as esferas vermelhas correspondem ao oxigênio e as esferas verdes correspondem aos cátions modificadores de rede. Adaptado de [31]

A incorporação de cátions modificadores de rede a matriz inicialmente composta apenas por unidades GeO_4 [Figura 2.4 (a)] promove a ruptura das ligações Ge-O-Ge nas unidades tetraédricas do germanatos, inserindo novos átomos de oxigênio a

essa rede [Figura 2.4(b)]. Com a adição contínua de modificadores de rede, há a mudança na coordenação do germânio [Figura 2.5(c)], onde é possível observar átomos de germânio em coordenação 4 e 6. Esse efeito também é observado com a modificação da quantidade de óxidos intermediários na rede vítrea.

Em comparação aos vidros silicatos, boratos e fosfatos, esses vidros foram pouco explorados na literatura. Atualmente, há um grande interesse no estudo desses sistemas vítreos devido à procura por materiais que possam ser usados na produção de fibras ópticas por apresentarem menores perdas de absorção na região do infravermelho, pois é justamente nessa região onde as fontes de transmissão emitem os sinais.

Em comparação com os vidros silicatos, os vidros germanatos apresentam uma perda menor do sinal óptico por meio de fônons ($800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$), tornando-se assim um material bastante útil em tecnologias de transmissão de dados [34 - 37].

Há também a possibilidade de fabricação de diversos dispositivos com esse tipo de vidro, como por exemplo, defletores, filtros, dispositivos de realimentação, multiplexadores e demultiplexador ou desmultiplexer para utilização em sistemas integrados ópticos. [38].

2.3. Dopantes

A dopagem é um processo de introdução de impurezas químicas dentro de um determinado material de modo intencional. Essa adição pode ser controlada pela concentração e pelo tipo de elemento químico utilizado como agente de impureza.

A finalidade da dopagem é ajustar as propriedades do material para sua utilização na produção de inúmeros produtos tecnológicos, entre eles os dispositivos ópticos. Um exemplo disso são as propriedades ópticas que podem ser melhoradas com o uso do

processo de dopagem fazendo com que a absorção e a emissão de energia em determinados comprimentos de ondas diferentes daqueles presentes na matriz não dopada.

Uma das aplicações importantes para os vidros dopados com íons de terras raras é a sua utilização em dispositivos amplificadores de sinal. Para evitar perda na conversão de sinal nos circuitos de telecomunicações faz-se um estudo de circuitos que sejam totalmente ópticos, retirando os dispositivos eletrônicos que necessitam da conversão do sinal, tais como capacitores, resistores, bobinas, etc. Um exemplo disso seria o uso de nanopartículas de prata ou de ouro que podem desempenhar as mesmas funções na manipulação de corrente elétrica que um indutor faz em uma placa de circuito impresso [39 - 41].

2.4. Terras Raras

Entre os elementos dopantes usados para modificar as propriedades dos vidros destacam-se os íons Terras Raras, que apresentam características importantes quando comparados com outros materiais opticamente ativos, uma vez que eles absorvem e emitem em uma faixa de comprimento de onda estreita, os tempos de vida de seus estados excitados são longos e a eficiência quântica de luminescência tende a apresentar valores elevados em suas linhas de absorção e emissão.

Dentre as suas inúmeras aplicações, destacamos seu uso para a produção de materiais que podem ser utilizados como meios ativos para lasers de estado sólido, amplificadores ópticos, sensores de temperatura, células solares, displays ópticos, etc. [39 - 41].

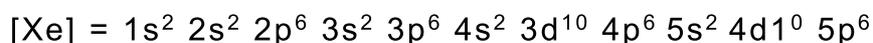
Nesse trabalho vamos dar ênfase para aqueles que podem ser usados tanto como meio ativo para lasers de estado sólido como materiais usados em dosimetria e no desenvolvimento de fibras ópticas.

Os elementos Terras Raras presentes na Tabela Periódica, correspondem aos quinze elementos das séries dos Lantanídeos, com número atômico entre 51 (Lantânio) e 71 (Lutécio). A distribuição eletrônica dos elementos Terras Raras é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Configurações eletrônicas dos átomos da série dos lantanídeos. Adaptado de [42].

<i>Número Atômico</i>	<i>Elemento Químico</i>	<i>Símbolo Químico</i>	<i>Configuração Eletrônica do Átomo</i>	<i>Configuração Eletrônica do Átomo Trivalente</i>
57	Lantânio	La	[Xe]6s ² 4f ⁰ d ¹	[Xe]4f ⁰
58	Cério	Ce	[Xe]6s ² 4f ²	[Xe]4f ¹
59	Praseodímio	Pr	[Xe]6s ² 4f ³	[Xe]4f ²
60	Neodímio	Nd	[Xe]6s ² 4f ⁴	[Xe]4f ³
61	Promécio	Pm	[Xe]6s ² 4f ⁵	[Xe]4f ⁴
62	Samário	Sm	[Xe]6s ² 4f ⁶	[Xe]4f ⁵
63	Európio	Eu	[Xe]6s ² 4f ⁷	[Xe]4f ⁶
64	Gadolínio	Gd	[Xe]6s ² 4f ⁷ d ¹	[Xe]4f ⁷
65	Térbio	Tb	[Xe]6s ² 4f ⁹	[Xe]4f ⁸
66	Disprósio	Dy	[Xe]6s ² 4f ¹⁰	[Xe]4f ⁹
67	Hólmio	Ho	[Xe]6s ² 4f ¹¹	[Xe]4f ¹⁰
68	Érbio	Er	[Xe]6s ² 4f ¹²	[Xe]4f ¹¹
69	Tulio	Tm	[Xe]6s ² 4f ¹³	[Xe]4f ¹²
70	Itérbio	Yb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³
71	Lutécio	Lu	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ d ¹	[Xe]4f ¹⁴

As configurações eletrônicas da série dos lantanídeos podem ser expressas na forma simplificada em função da configuração eletrônica do gás nobre Xenônio (Xe). O número atômico (Z) do Xenônio é igual a 54 e a configuração eletrônica é:



Para uma visualização melhor das camadas dos íons Terras Raras a Figura 2.5 apresenta uma esquematização da estrutura atômica para estes íons, no qual a camada 4f, não se encontra totalmente preenchida, ou seja, ela apresenta níveis de energia sem a ocupação de elétrons.

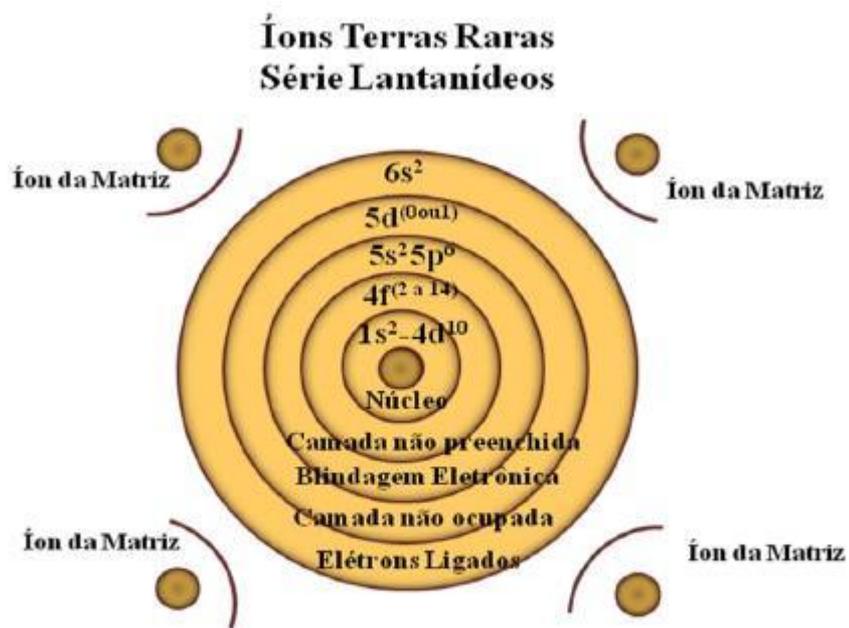


Figura 2.5 - Estrutura atômica dos íons Terra Raras. Adaptado de [42].

Quando estão na forma de íons, os Terras Raras em geral possuem valência (+3) que corresponde geralmente ao estado de oxidação mais abundante e mais estável destes elementos. Mas, podem ser encontrados também no estado divalente (Samário e Európio) e tetravalente (Praseodímio e o Itérbio).

Cabe ressaltar que todos os íons Terras Raras possuem a mesma estrutura eletrônica nas camadas $5s^2 5p^6 6s^2$, que são camadas preenchidas. Os elétrons que ocupam a camada 4f não são os mais externos. Devido a esse fato os íons Terras Raras

trivalentes sofrem forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Essa blindagem faz com que os Terras Raras não sintam significativamente a influência do meio externo, como a variação do campo cristalino presente no interior das matrizes.

2.5. Neodímio

Dos vários elementos pertencentes aos Terras Raras, abordou o neodímio no presente trabalho porque o mesmo foi usado nas dopagens dos vidros produzidos durante esta pesquisa.

O neodímio é um elemento químico que pertence ao grupo dos lantanídeos e que possui número atômico 60. O íon Nd^{3+} possui 3 elétrons na camada 4f com a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^3$. O Nd^{3+} é considerado como um dos centros luminescentes de terras-raras mais eficientes e que a maior parte de suas transições estão situadas na região do infravermelho. Em decorrência de suas propriedades físicas, os íons de neodímio podem ser utilizados como amplificadores ópticos em fibras ópticas e, em especial, como elementos ativos para lasers de estado sólido [43 - 46].

A figura 2.6 mostra o diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} onde pode ser observado o desdobramento dos estados $^2S + ^1L_J$.

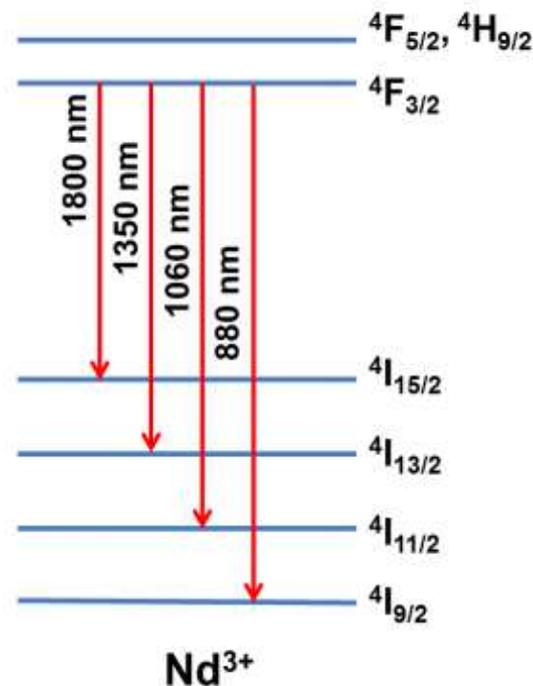


Figura 2.6 - Ilustração esquemática do desdobramento dos estados $2S+1L_J$ do íon Nd^{3+} e as transições em diferentes comprimentos de onda. Adaptado de [45]

A importância tecnológica do Nd^{3+} está associada ao seu diagrama de níveis de energia. A disposição dos níveis desse íon possibilita geração de ação lasers mais eficientes, são chamados lasers de quatro níveis (*four-level laser*) [45]. As principais emissões lasers observadas em sistemas dopados com Nd^{3+} ocorrem em torno dos comprimentos de onda de 880, 1060, 1350 e 1800nm e correspondem às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, respectivamente, sendo que a principal emissão laser é aquela proveniente da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ que ocorre em torno do comprimento de onda de 1060nm, Figura 2.6. O interesse por matrizes cristalinas ou vítreas dopadas com o íon Nd^{3+} deve-se a possibilidade de usá-las na produção de lasers de diodo em que apresentam emissão em 800nm como fonte de excitação do meio ativo, possibilitando a construção de um laser com baixo consumo energético [46, 47].

2.6. Érbio

Além do Neodímio, como já dito, existem vários outros elementos Terras Raras com importantes aplicações tecnológicas. Outro elemento importante usado nesse estudo foi o Érbio tendo em vista devido às suas características.

Trata-se de um elemento Terra Rara comumente usados em sistemas ópticos, que tem suas bandas de absorção espectral nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta. Quanto às bandas de emissão, esse elemento possui uma especialmente centrada em torno de 1530nm, a qual é amplamente utilizada em amplificadores de fibra óptica. Para o Érbio, o nível de energia com um tempo de vida suficientemente longo para manter uma população significativa é o estado $^4I_{13/2}$. Elétrons em quaisquer outros níveis de energia acima do estado $^4I_{13/2}$ irão decair rapidamente a esse estado, mas, provavelmente, através de meios não radiativos, e a partir desse poderá ocorrer a emissão para o estado fundamental. O diagrama de energia para o Érbio é apresentado na Figura 2.7 juntamente com sua emissão em torno do comprimento de onda 1530nm correspondente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, que é amplamente usada em telecomunicações.

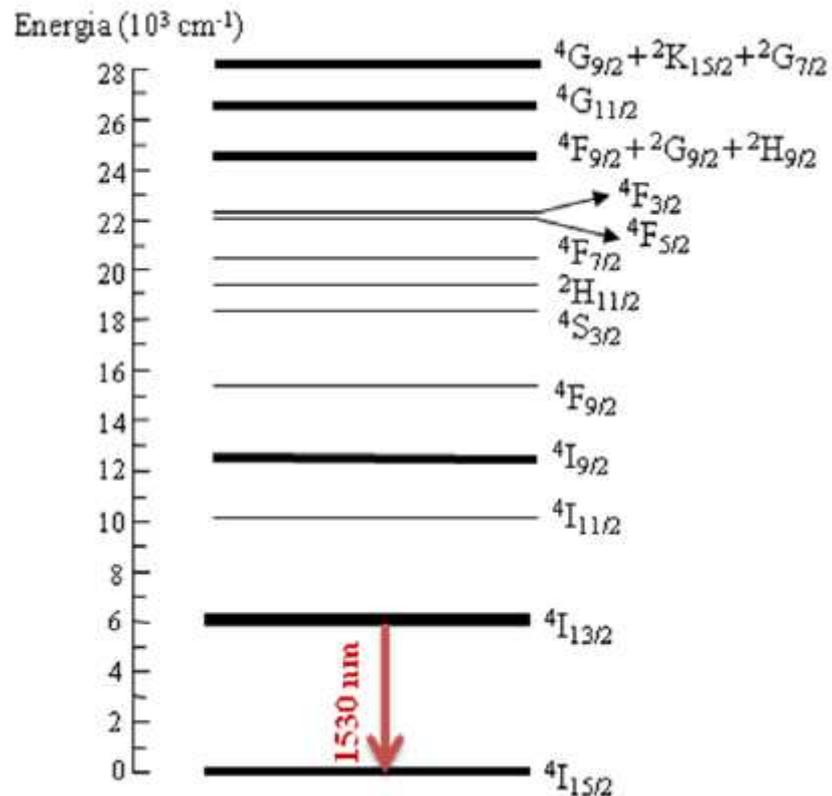


Figura 2.7 - Diagrama esquemático dos níveis de energia para o íon emissor Terra Rara Er³⁺. Adaptado de [48 - 53].

Os Lasers e amplificadores ópticos têm sido produzidos utilizando matrizes cristalinas e vítreas dopadas com Érbio, pois apresentam diversas transições de Er³⁺, mas sem dúvida, a emissão mais estudada é a centrada em torno de 1530nm.

O que torna o Érbio um forte candidato é que o nível superior da transição de amplificação, o $^4I_{13/2}$ está separado por uma grande diferença de energia em relação ao nível inferior mais próximo, que o nível fundamental $^4I_{15/2}$ sendo também que o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ é relativamente mais longo em comparação com outros níveis.

2.7. Itérbio

É importante entender algumas características do meio dopado com Itérbio, como disposição dos níveis de energia e seções de choque, que permitem compreender melhor o funcionamento do laser. Os níveis de energia e suas transições são determinantes para escolhermos o comprimento de onda que será usado para bombear a inversão de população. A escolha do comprimento de onda de bombeio também determinará o comprimento de onda da transição laser, que está diretamente ligada com a aplicação de praticamente todos os lasers.

Na Figura 2.8 podemos ver os níveis de energia do Itérbio quando usado como dopante dentro da matriz de um vidro de sílica, material utilizado como nosso meio de ganho. Note que os níveis de energia estão bem separados. Em contrapartida, as bandas de cada nível são altamente estreitas, sendo a separação entre os subníveis cerca de 100 vezes menor do que a separação entre o nível excitado e o nível fundamental. Essa característica faz com que as emissões do meio sejam extremamente definidas e sem transições intermediárias que possam causar algum tipo de comportamento indesejado em lasers, como a absorção de estado excitado, o que aumentaria a complexidade do sistema. O número de estados nas bandas fundamental e excitada também permitem que uns grandes números de combinações de transições sejam usados, permitindo diferentes comprimentos de onda para bombeio na absorção e diferentes formas de decaimento na emissão. Outra consequência da combinação de níveis bem separados e bandas estreitas é o pequeno desperdício de energia, também conhecido como defeito quântico. [54].

Isso permite que os lasers de Yb sejam muito eficientes e também permite amplificação para altas potências, como nas referências [55, 56], onde potências médias da ordem de 100W são obtidas. Consequentemente, essa mesma característica faz com que

o Yb tenha emissões em comprimentos de onda muito semelhantes aos do bombeio.

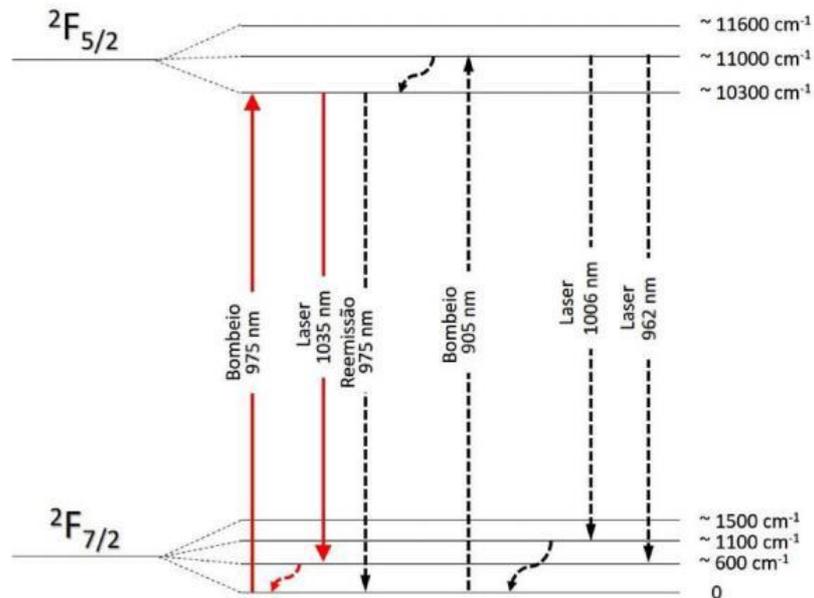


Figura 2.8 - Níveis de energia do Yb em matriz sílica. As transições de dipolo mais relevantes estão evidenciadas. Adaptado de [57].

Capítulo 03

Nesse capítulo será discutido os conceitos de guia de onda, lei de Snell – Descartes e Dosimetria e também serão apresentados tópicos da teoria de Judd – Ofelt envolvendo as transições dipolares elétricas e magnéticas e os procedimentos necessários para determinar os parâmetros baseados nessa teoria bem como o cálculo do tempo de vida e da razão de ramificação.

3.1. Fibras Ópticas

3.1.1. Guia de Ondas

As fibras ópticas são construídas de um material isolante (dielétricos) e um material de transmissão (geralmente materiais vítreos). São flexíveis, cilíndricas, transparentes e constituídas de casca e núcleo [58]:

- Núcleo – é o cilindro mais central e também é por onde passa a luz, seu material constituinte possui maior índice de refração (n_1) que o do material que compõe a casca (n_2);
- Casca – é a parte mais periférica que envolve o núcleo.

Como mostrado na figura 3.1.

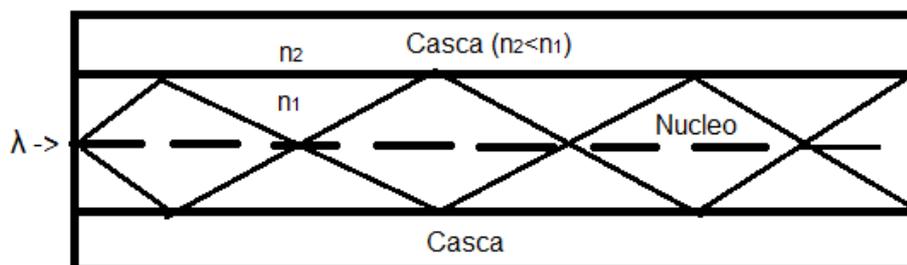


Figura 3.1 – Composição básica de uma fibra óptica. Fonte: Próprio Autor.

Além da constituição base (de uma única fibra), a fibra óptica também possui outras camadas externas (Figura 3.2) que lhe garante maior proteção e resistência [58]. São elas:

- Capa – é a camada de plástico que reveste a casca, seu objetivo é proteger a fibra contra choques mecânicos e excessos de curvaturas (uma única Fibra);
- Fibras de resistência mecânica - ajudam a proteger o núcleo contra impactos e tensões excessivas durante a instalação;
- Cobertura de plástico - uma capa que recobre o cabo de fibra óptica (conjunto de fibras), ou seja, é a parte que protege de meios externos todo o conjunto.

A figura a seguir mostra um esquema completo do cabo de fibra óptica com suas camadas externas, figura 3.2.

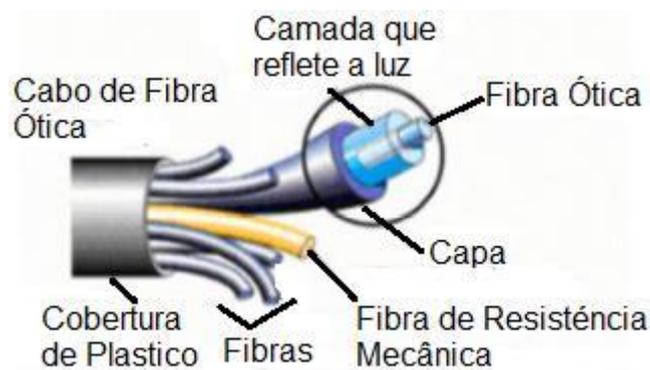


Figura 3.2 – Estrutura de um cabo de Fibra Óptica. Adaptado de [59]

3.1.2. Lei de Snell-Descartes

A relação entre o ângulo de incidência e o ângulo de refração é dada a partir da seguinte expressão [59, 61 e 62]:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (3.1)$$

Onde as constantes n_1 e n_2 são denominados índices de refração dos meios 1 e 2, respectivamente. Essa Lei é conhecida por Lei de Snell-Descartes. Ao mudar de meio, a luz altera sua velocidade de propagação. O índice de refração quantifica essa mudança. Dessa forma, temos [59, 61 e 62]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.2)$$

Representando "c" a velocidade da luz no vácuo e "v" a velocidade da luz para um comprimento de onda específico num certo meio, cujo índice de refração é n. Assim, por definição, o índice de refração da luz no vácuo é considerado como sendo igual a 1, que é praticamente aquele obtido para o ar: 1,00029 (temperatura de 15°C e 1atm de pressão). De fato, o índice de refração de um material é tratado de forma relativa, comparando-o com o do vácuo (ou ar), ou seja, quantas vezes o seu índice de refração é maior do que aquele do vácuo e, portanto, uma grandeza adimensional, que é derivado da expressão [59 - 63]:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.3)$$

3.2. Dosimetria

Com o uso da radiação ionizante na medicina após a descoberta das fontes de Raios-X, não demorou muito para aparecer os danos causados pela mesma. Com o passar do tempo, a radiação ionizante, começaram a apresentar as vantagens para os tratamentos médicos se comparada aos métodos invasivos convencionais. Porém, a maioria desses tipos de tratamentos só são empregados quando os benefícios de a exposição compensarem os riscos associados para ao paciente [112].

Assim, o estudo da dosimetria da radiação ionizante é fundamental para a proteção radiológica. Em tratamentos de radioterapia é necessário se ter a certeza de que o paciente está recebendo a dose correta prescrita e o principal objetivo da dosimetria em Radioterapia é determinar, com maior precisão, a dose absorvida pelo tumor. Isso pode ser feito através da calibração do feixe de radiação e da dosimetria de rotina para o controle de qualidade, tanto do equipamento de terapia quanto dos tratamentos [113].

Os dosímetros termoluminescentes desempenham um papel importante na área de radioterapia devido a sua utilização para a dosimetria da radiação ionizante [114 e 115]. É nesse contexto que

surge a dosimetria termoluminescente como uma ferramenta extremamente versátil para a avaliação da dose absorvida pelos tecidos humanos, devido à interação com a radiação ionizante. A grande variedade de materiais TL e suas diferentes formas físicas permitem a determinação da qualidade da radiação em um intervalo de doses que vai desde μGy a kGy [116].

Os principais parâmetros a serem investigados para a avaliação do desempenho de um dosímetro termoluminescente são:

1. Tamanho, forma, espessura e composição do dosímetro;
2. Sensibilidade TL para feixe de fótons e elétrons relativa à radiação gama do ^{60}Co ;
3. Dependência energética da resposta termoluminescente;
4. Intervalo de dose para utilização em feixes de fótons e de elétrons aplicados em dosimetria clínica;
5. Irradiação empregando simuladores;
6. Medidas de dose superficial e profunda;

Os vidros desenvolvidos nesse trabalho foram testados com o propósito de verificar suas respostas quando irradiados com radiação gama.

Os materiais vítreos possuem características não comuns, que provocam uma curiosidade razoável; possuem também propriedades tecnológicas especiais e úteis, que decorrem de sua natureza atípica. Embora um vidro não possua a elevada ordem de um cristal, ele não é destituído de estrutura interna. A estrutura da maioria dos vidros comerciais está baseada numa cadeia de tetraedros de SiO_2 .

Entretanto, os vidros não se limitam aos silicatos como formadores da rede; outros óxidos como óxido de sódio, óxido de potássio, óxido de cálcio, óxido de bário, óxido de manganês, óxido de chumbo e os óxidos de terras raras também podem desempenhar este papel. Os principais vidros bases dopados com terras raras utilizados em dosimetria são:

- Vidro fluoretado ($\text{LiF} - \text{AlF}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 33.33 – 14.64 – 28.57 – 23.46 em mol%;
- Vidro fluoretado ($\text{Na}_2\text{O} - \text{KF}$) 59.61 – 40.40 em mol%;
- Vidro alcalino ($\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) 65.85-15.85-18.30
- Vidro de bário ($\text{BaO} - \text{SiO}_2$) 70 – 30 em mol%;
- Vidro de chumbo fluoreto ($\text{PbF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$), 70 – 30 em mol%.
- Vidro de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$) 60.63 – 27.79 – 11.58 em mol%;
- Vidro neodímio ($\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$) 57.91 – 27.91 – 14.18 em mol%;
- Vidro samário ($\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$) 59.58 – 27.54 – 12.88 em mol%;
- Vidro tântalo ($\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$) 61.54 – 27.59 – 10.87 em mol%;
- Vidro praseodímio ($\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$) 61.23 – 27.73 – 11.04 em mol%;
- Vidro európio ($\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$) 61.23 – 27.73 – 11.04 em mol%.

3.3. Teoria de Judd – Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt foi desenvolvida por Brian R. Judd da Universidade da Califórnia e George S. Ofelt da Universidade Johns Hopkins. Os trabalhos realizados independentemente por Judd [51] e Ofelt [52], propuseram uma teoria que permite obter parâmetros importantes através das transições de dipolo elétrico forçado da banda 4f.

Essa teoria tem uma vantagem que possibilita fazer uma comparação entre os valores obtidas para as forças de oscilador experimental de diversas bandas com suas respectivas forças de oscilador teóricas.

Neste capítulo será feita uma breve apresentação sobre essa teoria porque ela foi usada para se determinar alguns parâmetros importantes dos vidros dopados com íons Terras Raras produzidos no Centro de Pesquisa em Materiais da UFJF e estudados neste trabalho com a proposta de verificar se eles eram adequados para serem usados como componentes amplificadores de sinal nas fibras óticas.

O estudo das intensidades das transições em íons Terras Raras apresenta uma dificuldade devido ao fato de que as funções de onda dos elétrons da camada $4f$ possuem paridades idênticas, enquanto o operador de dipolo elétrico, por ser um operador ímpar, não conecta estados de mesma paridade (regra de Laporte, vide apêndice A1).

Como já mencionado anteriormente, esse estudo começou com o artigo de Van Vleck [64], publicado em uma época em que as configurações envolvidas nas transições espectrais ainda não tinham sido devidamente estabelecidas, mesmo assim através desse trabalho eles mostraram que era possível identificar que as linhas estreitas do espectro dos íons lantanídeos trivalentes eram provenientes das transições que ocorriam dentro da configuração $4f^n$ e que tinham uma natureza devido ao dipolo elétrico, ao dipolo magnético ou ao quadrupolo elétrico.

Foi a partir dos trabalhos de Judd e Ofelt, responsáveis por calcular as forças de osciladores intra configuracionais, que se definiu que as transições $4f^n$ têm em sua maioria natureza de dipolo elétrico forçado e que a dificuldade na estimativa dessas transições vem da necessidade de uma mistura entre a camada $4f^n$ e as funções de onda de paridade oposta. Nesses trabalhos, seus autores mostraram que o problema está associado ao fato de que se o operador dipolo elétrico for permitindo então é possível obter

elementos de matrizes diferentes de zero que estão conectados a estados de paridades distintas.

O campo cristalino da rede hospedeira foi introduzido como um termo perturbativo estático, levando em conta a existência de estados combinados da configuração $4f^n$ com o estado de paridade oposta de $4f^{n-1}5d$, ou seja, esse termo gera uma mistura entre as funções de onda do tipo $4f^n$ com configurações de paridade oposta, mais comumente do tipo $4f^{n-1}5d$, tornando as transições possíveis.

Porém, seria necessário conhecer exatamente a forma do potencial cristalino e também todas as autofunções e energias das configurações $4f^{n-1}$ e $5d$, o que pode ser impraticável. Tornando o desenvolvimento da teoria de Judd – Ofelt um trabalho matemático árduo com inúmeras aproximações.

Mas, a partir do espectro de absorção e emissão, bem como dos valores do tempo de vida do nível emissor dos Terras Raras (medidos experimentalmente), é possível determinar e calcular o tempo de vida radiativo e a razão de ramificação das transições dos níveis envolvidos através de uma análise, envolvendo essa teoria proposta. Além disso, os métodos de McCumber [65] e Füchtbauer – Ladenburg [66] permitem que seja feito o cálculo das seções de choque de emissão, necessários para quantificar o ganho teórico de amplificação óptica.

Na teoria de Judd – Ofelt, para um determinado íon imerso numa dada matriz hospedeira, é possível determinar os parâmetros fenomenológicos designados por Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , a partir do; espectros normalizados das seções de choque de absorções, dos quais pode-se obter as propriedades radiativas das transições dipolares dos íons Terra Raras. Esses parâmetros traduzem a interação entre o íon Terra Rara e o campo ligante que está relacionado com a estrutura local em torno do íon Terra Rara.

Assim, utilizando como ferramenta a teoria de Judd – Ofelt, além de obter os parâmetros fenomenológicos de Judd – Ofelt, também é possível calcular a probabilidade de emissão radiativa ($A_{J'J}$) entre dois estados J e J' da configuração $4f^n$, o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) do estado J' , e também determinar a razão de ramificação $\beta_{J'J}$.

Considerando dois níveis que sejam representados por dois multipletos $^{2S+1}L_J$ e $^{2S'+1}L_{J'}$, de estados respectivos $|4f^n\alpha LSJ\rangle$ e $|4f^n\alpha' L'S'J'\rangle$ (aqui usa a base de autofunções $|4f^n\alpha LSJ\rangle$, que normalmente são utilizadas para descrever a configuração $4f^n$). A probabilidade de transição radiativa ($A_{JJ'}$) entre estes dois multipletos é dada pela soma da probabilidade de transição radiativa da componente dipolar elétrica ($A_{JJ'}^{DE}$) e da componente dipolar magnética ($A_{JJ'}^{DM}$), da seguinte maneira:

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} \quad (3.1)$$

Contudo, as probabilidades de transições dipolares elétricas e magnéticas são expressas em termos das linhas de força de transições de dipolo elétrico e magnético, $S_{JJ'}^{DE}$ e $S_{JJ'}^{DM}$, respectivamente, no qual tipicamente $S_{JJ'}^{DE} \gg S_{JJ'}^{DM}$. Dessa maneira, a probabilidade de transição radiativa total $A_{JJ'}$, pode ser dada por [67, 68]:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(\lambda_{em})^3(2J'+1)} [\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}] \quad (3.2)$$

Onde h é a constante de Planck, $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da transição, e J' é o momento angular total associado ao nível emissor. χ_{DE} e χ_{DM} são fatores de correções dos campos efetivos locais devido à refratividade dos meios associados aos componentes dipolares elétricos e magnéticos, respectivamente.

Para a transição de natureza dipolar elétrica tem-se que: $\chi_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$. E para transição dipolar magnética: $\chi_{DM} = n^2$ [67, 68].

3.3.1. Transições Dipolares Magnéticas

Anteriormente, no tópico 1 do capítulo 4, foi apresentada a probabilidade de transição radiativa total ($A_{JJ'}$) equação 3.1. Porém, essa equação traz um valor total das contribuições de dipolo elétrico e dipolo magnético. Vale a pena lembrar que as mesmas são permitidas pela paridade entre os estados $4f^n$ e que estão sujeitas às regras de seleção: $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ no limite Russel – Saunders, (vide Apêndice B1).

A intensidade das linhas de forças para as transições por dipolo magnético, $S_{JJ'}^{DM}$, no multiplete J é dada pela seguinte expressão [67, 69].

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2 |\langle 4f^n \alpha SLJ || L + 2S || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2 \quad (3.3)$$

Onde m é a massa do elétron, $\hbar = h/2\pi$ é a chamada constante reduzida de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e o termo $|\langle 4f^n \alpha SLJ || L + 2S || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2$ representa os elementos da matriz reduzida de operador $L + 2S$. Eles são determinados a partir dos autoestados para cada transição do íon, de um estado S L J para o estado S' L' J', e podem ser encontrados na literatura [67 - 69].

3.3.2. Transições Dipolares Elétricas

As transições dipolares elétricas na banda $4f^n$ não satisfazem as regras de Laporte uma vez que são, teoricamente, proibidas. Não obstante, as interações devido às configurações do campo cristalino as tornam possíveis e observáveis. Para obter as expressões das forças de transições de dipolo elétrico, Judd e Ofelt levaram em conta três aproximações:

- Considera – se que a população de cada nível eletrônico seja distribuída igualmente sobre todos os componentes dos níveis Stark. Se as diferenças entre os níveis Stark são grandes, os erros relativos podem ser consideráveis.
- Os estados das configurações excitadas de paridade oposta (como $4f^{n-1}5d$) e a configuração $4f^n$ são degenerados, com um valor médio de energia de separação que é aproximadamente a diferença de energia entre os baricentros da configuração.
- A diferença entre os estados $|4f^n \alpha SLJ\rangle$ e $|4f^n \alpha' S' L' J'\rangle$ da configuração $4f^n$ é pequena quando comparada com a diferença de energia entre o nível das configurações $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$.

Esta última aproximação permite eliminar os termos ímpares e limita o cálculo que foi feito sobre os parâmetros Ω_t pares [67]. Portanto, na expressão da linha de força das transições de dipolos elétricos $S_{JJ'}^{DE}$, que é dada em cm^2 (mostrada na equação 4.4, o índice t leva apenas valores de 2, 4 e 6. Dessa maneira tem-se que:

$$S_{JJ'}^{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^n \alpha SLJ || U^t || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2 \quad (3.4)$$

Onde $|\langle 4f^n \alpha SLJ || U^t || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2$, são os elementos da matriz reduzida do operador tensorial U^t de ordem t . Eles dependem principalmente do íon Terra Rara que está sendo considerado, portanto, não dependem significativamente da matriz hospedeira, e estes dados já foram calculados para diferentes elementos Terras Raras por Carnall, Weber e Kaminski [69 - 71].

Os três parâmetros de Ω_t ($t = 2, 4, 6$), são característicos dos acoplamentos formados pelo íon Terra Rara e a matriz hospedeira. Eles descrevem a intensidade e simetria do campo eletrostático criado pelos ligantes (que são os vizinhos mais próximos do íon Terra Rara).

As aproximações feitas pela teoria de Judd – Ofelt descrevem bem os sistemas dopados com Er^{3+} e Nd^{3+} . Mas nem sempre isso é possível, pois, se o sistema (íon matriz) não puder ser aplicado às aproximações entre as diferenças de energia, os valores de Ω_t podem ser negativos ou mal determinados.

No que diz respeito ao significado dos parâmetros Ω_t , há certas controvérsias [69, 72, 73 e 74]. Alguns autores afirmam que esses parâmetros estão relacionados com a interação entre o campo ligante e os níveis eletrônicos; enquanto outros, alegam que os mesmos são característicos de cada sistema, não podendo ser comparados nem considerados com o mesmo significado. No entanto, há um consenso no que diz respeito a se atribuir variações desses parâmetros às mudanças no meio ambiente químico ao redor do íon Terra Rara [75].

O parâmetro Ω_2 é associado a covalência do meio, ou seja, quanto maior for esse parâmetro, maior será a covalência das ligações químicas e menor a simetria em torno do íon. E os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são associados com as propriedades estruturais da base que hospeda os íons, ou seja, tem a ver com o nível de rigidez da matriz [75]. Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 , também são utilizados como indicadores de viscosidade. Em cristais os valores desses parâmetros são baixos considerando os resultados em soluções aquosas e os complexos de longas ligações orgânicas.

Uma vez que os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são combinados, surge um novo parâmetro, definido como parâmetro de qualidade espectroscópico, que é dado por: [69]

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6} \quad (3.5)$$

Esse fator é importante pois permite prever a emissão estimulada para o meio ativo do laser.

Vale ressaltar que a teoria de Judd – Ofelt descreve bem as transições radiativas via dipolo elétrico e magnético nos íons Terra Raras. Porém, nenhum processo não radiativo, como relaxação multifônon e os processos de transferência de energia, são considerados em sua formulação.

3.3.3. Determinações dos Parâmetros de Judd – Ofelt

O cálculo dos parâmetros de Judd – Ofelt, Ω_t consiste em ajustar, pelos métodos dos mínimos quadrados, os valores de Ω_t através das linhas de força de transições para todos os níveis do íon, obtidas pelos espectros de absorção óptica medida experimentalmente. A vantagem de tal cálculo é a de limitar o número de dados experimentais suficientes para descrever diferentes características.

A força do oscilador pode ser determinada experimentalmente, utilizando os valores da seção de choque de absorção (expressos em cm^2) e a relação: [67].

$$f_{JJ'}_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda \quad (3.6)$$

Onde a integral da seção de choque de absorção, $\int \sigma_{JJ'}(\lambda)d\lambda$, é calculada sobre o domínio do comprimento de onda da transição $J \rightarrow J'$ estudada a partir do espectro de absorção obtido experimentalmente à temperatura ambiente.

Teoricamente, a força do oscilador de uma transição é calculada a partir das linhas de força de transições de dipolo elétrico e magnético, dada por [67 - 69]:

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} [\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}] \quad (3.7)$$

A introdução do termo $(2J+1)$ na equação foi feita, pois embora a força do oscilador possa ser calculada entre os níveis Stark de cada multipletto, considera-se que em temperatura ambiente, todos os componentes Stark do estado inicial são igualmente ocupados. Portanto, é comum calcular diretamente a força do oscilador associada à transição do estado inicial J para o final J' , que é a soma das forças de oscilador entre cada componente Stark, ponderada pela probabilidade de ocupação dos componentes do nível inicial.

Combinando essas duas equações apresentadas anteriormente com as equações 3.6 e 3.7, pode-se deduzir a equação para a linha de força de transição dipolar elétrica medida, $S_{JJ'med}^{DE}$, entre os multipletos $^{2s+1}L_j$ e $^{2s'+1}L_{j'}$, dada por: [67 - 69]

$$S_{JJ'med}^{DE} = \frac{1}{\chi_{DE}} \left(\frac{3hc(2J+1)n^2}{4\pi^3 e^2 \lambda} \int \sigma_{JJ'}(\lambda)d\lambda - \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (3.8)$$

Isso permite escrever as equações para ajustar os coeficientes Ω_t :

$$\frac{1}{\chi_{DE}} \left(\frac{3hc(2J+1)n^2}{8\pi^3 e^2 \lambda} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} \right) = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N \alpha [SL] J \| U^t \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle|^2 \quad (3.9)$$

Dessa forma é possível determinar os parâmetros Ω_t através do espectro de absorção óptica obtido experimentalmente, igualando a linha de força de transição dipolar elétrica medida, $S_{JJ'}^{DE}_{med}$ (dada pela equação 3.8) com a expressão da linha de forças de transição de dipolo elétrica, $S_{JJ'}^{DE}$ (dada pela equação 3.4). Como já mencionado, os parâmetros de Judd – Ofelt são determinados utilizando os elementos da matriz reduzida, e uma vez estes sendo adimensionais, Ω_t são expressos em cm^2 e são normalmente da ordem de 10^{-20}cm^2 .

Com o propósito de verificar entre os resultados obtidos de $S_{JJ'}^{DE}_{med}$ e $S_{JJ'}^{DE}$ calcula-se o parâmetro relacionado com a qualidade do ajuste, dado por: [68].

$$\delta_S = \sqrt{\frac{\sum (S_{JJ'}^{DE}_{med} - S_{JJ'}^{DE})^2}{M-3}} \quad (3.10)$$

Os quais são obtidos ajustando-se os valores das linhas de força de transições dipolares elétricas experimentais e pelo método dos mínimos quadrados num painel de M valores experimentais (M transições levadas em conta, traz parâmetros de ajuste: Ω_2 , Ω_4 e Ω_6).

Através dos cálculos mostrados nesta seção e das aproximações introduzidas por Judd – Ofelt obtêm-se as seguintes regras de seleção para as transições via dipolo elétrico forçado entre estados 4fn dos íons Terras Raras: [76]

- I. $\Delta J \leq 6$; $\Delta S = 0$ e $\Delta L \leq 2$;

- II. Para Terras Raras com número par de elétrons:
- III. $J=0 \rightarrow J'=0$ proibida
- IV. $J=0 \rightarrow J' = \text{impar}$ Transição Fraca
- V. $J=0 \rightarrow J'=2,4,6$ Transição Forte

Dessa maneira, essas regras podem ser úteis na criação das previsões iniciais.

3.3.4. Cálculo dos Tempos de Vida e da Razão de Ramificação

O conhecimento dos parâmetros de Judd – Ofelt permite determinar e conhecer as características espectroscópicas relacionadas com as propriedades radiativas do íon Terra Rara imerso em uma matriz hospedeira. Uma vez determinados os valores dos parâmetros Ω_t , bem como os valores de $S_{JJ'}^{DE}$ e $S_{JJ'}^{DM}$ pode-se determinar o valor da taxa de decaimento de transição radiativa $A_{JJ'}$, (dada pela Equação 3.2) entre dois multipletos. Dessa forma, a partir de $A_{JJ'}$, pode-se calcular o tempo de vida radiativa, τ_{rad} de um nível J através da seguinte equação [67 - 69]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_J A_{JJ'}} \quad (3.11)$$

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

Outras duas grandezas que podem ser obtidas são: a eficiência quântica de luminescência η , que depende da relação entre o tempo de vida medido experimentalmente, τ_{exp} no qual estão envolvidos tanto processos radiativos como não radiativos, o tempo de vida radiativo τ_{rad} , calculado a partir da teoria de Judd – Ofelt que só leva em conta processos radiativos, dados por:

$$\eta_{cal} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (3.12)$$

A razão de ramificação, $\beta_{JJ'}$, é a probabilidade de um nível emissor decair para um outro nível com energia menor. Ela é expressa em % e a soma das razões de ramificação para um nível deve ser igual a 1 para um decaimento dos níveis J' e J [68 e 77].

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_J A_{JJ'}} \quad (3.13)$$

O método Judd – Ofelt permite determinar as propriedades espectroscópicas radiativas dos íons dos Terras Raras imersos em uma determinada matriz hospedeira, e esses cálculos são realizados utilizando os resultados obtida através das medidas de absorção óptica de amostras com um nível de dopagem suficiente para minimizar os erros obtidos na determinação das áreas dos espectros de absorção. Porém, como a teoria não considera a ocorrência de processos não radiativos, os tempos de vida radiativos devem ser calculados com aqueles medidos experimentalmente para as amostras com baixa concentração de íons Terras Raras.

Capítulo 04

Neste capítulo são descritas as teorias que descrevem algumas técnicas utilizadas nesse trabalho tais como: Índice de Refração, Densidade, Absorção Óptica (Infravermelho Médio, Infravermelho Próximo e Ultravioleta - Visível), Espectroscopia Raman e Luminescência (Fotoluminescência, Termoluminescência e Luminescência Estimulada Ópticamente), as quais foram utilizadas na caracterização das amostras vítreas analisadas neste trabalho.

4.1. Medidas de Índice de Refração

Um refratômetro do tipo Abbe mede o índice de refração utilizando um feixe de luz que entra pelo condensador do refratômetro e passa para o condensador mais fino, o ângulo de incidência é menor que o ângulo de refração, e se mudarmos o primeiro, este último será 90° , e em tal caso, o ângulo de incidência é chamado de ângulo crítico.

4.2. Densidade

A densidade absoluta é uma propriedade específica da matéria, isto é, cada substância tem uma densidade própria, que a identifica [78].

A densidade relativa de um material é a razão da massa específica (densidade absoluta) de uma substância pela massa específica de outra substância tomada como referência. A densidade de um sólido é função da temperatura e principalmente, da natureza de sua estrutura cristalina, haja visto, que os diferentes polimorfos de um composto exibem diferentes densidades[78].

A densidade absoluta é definida como a quantidade de massa em uma unidade de volume:

$$Densidade = massa / volume \quad (4.1)$$

A densidade de sólidos e líquidos, segundo o Sistema Internacional de Unidades é expressa em quilograma por metro cúbico – kg/m³. Entretanto, é mais comumente expressa em unidades de gramas por centímetro cúbico (g/cm³) ou grama por mililitro (g/mL) [78].

No caso dos vidros a medida da densidade é importante pois este parâmetro é único de cada tipo de material e é fundamental na etapa de seleção e descrição de diferentes materiais. Além disso, serve como parâmetro para identificar elementos até então desconhecidos, pois permite a comparação dos valores de densidade com os resultados tabelados pela literatura.

4.3. Absorção Óptica

A Espectroscopia de Absorção Óptica engloba um conjunto de técnicas tais como: Espectroscopia de Absorção: nas regiões do Ultravioleta/Visível, Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e a Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR).

- A Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV/VIS) é uma técnica que estuda as transições eletrônicas, usualmente a partir do estado eletrônico fundamental para outros estados mediante a excitação da matéria por fótons com diferentes energias. Essa técnica utiliza radiação eletromagnética das regiões visíveis e ultravioleta próximo (UV) como fonte excitadora, fazendo com que as amostras absorvam e emitam a radiação logo em seguida. A região do UV-VIS compreende a região do espectro eletromagnético que vai de 200 nm a 780 nm [79].

- A Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Próximo (NIR) é uma técnica que estuda as transições vibracionais das moléculas, usualmente a partir do estado vibracional fundamental para outros estados mediante excitação das matérias por fônons com diferentes energias. Essa técnica utiliza radiação eletromagnética na região infravermelho próximo como fonte excitadora, fazendo com que as amostras absorvam e emitam a radiação logo em seguida. A região do infravermelho próximo (NIR) compreende a região do espectro eletromagnético que vai de 780nm a 2500nm [80].
- A Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (MIR) é uma técnica que estuda as transições vibracionais das moléculas, usualmente a partir do estado vibracional fundamental, mediante excitação das matérias por fônons com diferentes energias. A técnica utiliza radiação eletromagnética na região infravermelho médio como fonte excitadora, fazendo com que as amostras as absorvam e emiti logo em seguida. A região do infravermelho médio (MIR) compreende a região do espectro eletromagnético que vai de 2500nm a 20000nm. Nessa região, os espectros apresentam picos bem definidos correspondentes às transições fundamentais (primeiro harmônico) [81].

A absorção da radiação eletromagnética por parte de moléculas, átomos ou íons está associada às transições eletrônicas ou vibracionais. Estas ocorrem devido à interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, a amostra é levada de um estado eletrônico/vibracional de baixa energia para outro de energia mais elevada. A quantidade de fótons que são absorvidos quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente depende do percurso óptico da radiação, da concentração e do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente. A intensidade

de um feixe de radiação é atenuada ao atravessar um meio que contém uma espécie absorvente devido a sucessivos processos de absorção, reflexões nas paredes do material e a fenômenos de dispersão [82].

Considerando os processos de absorção, a intensidade do feixe transmitido I relaciona-se com a intensidade do feixe incidente, $I(0)$, conforme mostra a *Lei de Lambert Beer*.

$$I(l) = I(0)10^{-\varepsilon(\lambda)lc} \quad (4.2)$$

Onde $I(0)$ é a intensidade do feixe inicial, $I(l)$ é a intensidade após o feixe passar pela amostra, $\varepsilon(\lambda)$ o coeficiente de absorção molar em função do comprimento de onda λ , l é o percurso óptico da radiação no meio (espessura da amostra) e c representa a concentração molar da espécie em solução. Experimentalmente mede-se a absorbância:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda)lc \quad (4.3)$$

que apresenta a vantagem de variar linearmente com a concentração, o percurso óptico e o coeficiente de absorção molar.

Quando um íon de um elemento terra rara é incorporado na estrutura de um material vítreo, o mesmo fica sujeito a um campo cristalino produzido pela vizinhança dos átomos da rede. Uma característica importante dos espectros de fluorescência e absorção de meios dopados com terras raras, particularmente cristais, é a presença de picos estreitos. Isto decorre do fato de que os elétrons opticamente ativos se encontram nas camadas 4f que são blindadas pelas camadas mais externas 5s e 6p, e, portanto, até certo, portanto estão protegidos do meio ambiente imediato do íon. Por outro lado, devido à característica amorfa dos vidros, os espectros de absorção e emissão são mais alargados em vidros do que em

cristais [82]. Na figura 4.1 está um diagrama de blocos de um equipamento de absorção óptica.

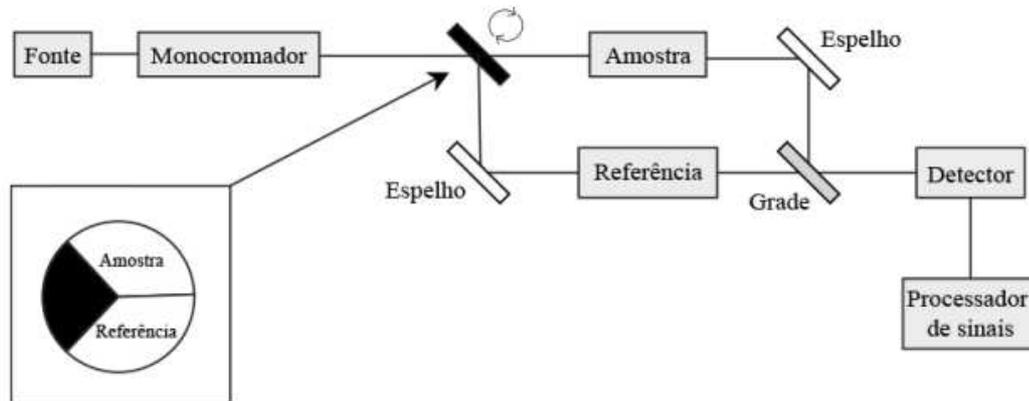


Figura 4.1 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção óptica. Adaptado de [82].

Inicialmente tem-se uma fonte de luz, essa fonte passa por um monocromador (no qual seleciona um determinado comprimento de onda para realizar a medição), posteriormente a luz monocromática passa por um divisor de feixes, no qual uma parte do feixe passa pela amostra e é defletida através de um espelho 1 e a outra parte passa é defletida em um espelho 2 para a amostra de referência, após esse processo, a luz que passou pela amostra e pela referência são reunidas novamente através da grade, seguindo para o detector, no qual, enviará o sinal para o processador de sinais (Computador).

4.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite estudar vibrações moleculares capazes de fornecer informações sobre a estrutura, a simetria, o ambiente eletrônico e a ligação da molécula, possibilitando um estudo tanto quantitativo quanto qualitativo dos compostos.

A irradiação de uma molécula com luz monocromática resulta sempre em dois tipos de dispersão da luz: uma elástica e outra inelástica. No espalhamento elástico, não ocorre alteração na frequência do fóton ou no seu comprimento de onda e energia. Esse espalhamento é conhecido como espalhamento *Rayleigh*, que corresponde à luz dispersa na frequência da radiação incidente. Já no espalhamento inelástico ocorre uma mudança na frequência de fótons devido à excitação molecular em que o fóton pode perder ou ganhar alguma quantidade de energia [83 – 84].

O espalhamento inelástico é conhecido como espalhamento Raman. O Espectro de Raman é obtido após a excitação de uma amostra através por um feixe de laser de alta intensidade, com a luz dispersa sendo direcionada para o espectrômetro. O deslocamento Raman é a diferença energética entre a luz incidente e a espalhada.

Se as moléculas receberam energia, o espalhamento é chamado de *Stokes Raman*, enquanto que se a molécula perder energia vibracional, o processo é conhecido como espalhamento Raman anti-Stokes, como mostra a figura 4.2, a figura 4.3 mostra um esquema representativo dos componentes de Espectrômetro Raman [83 – 84].

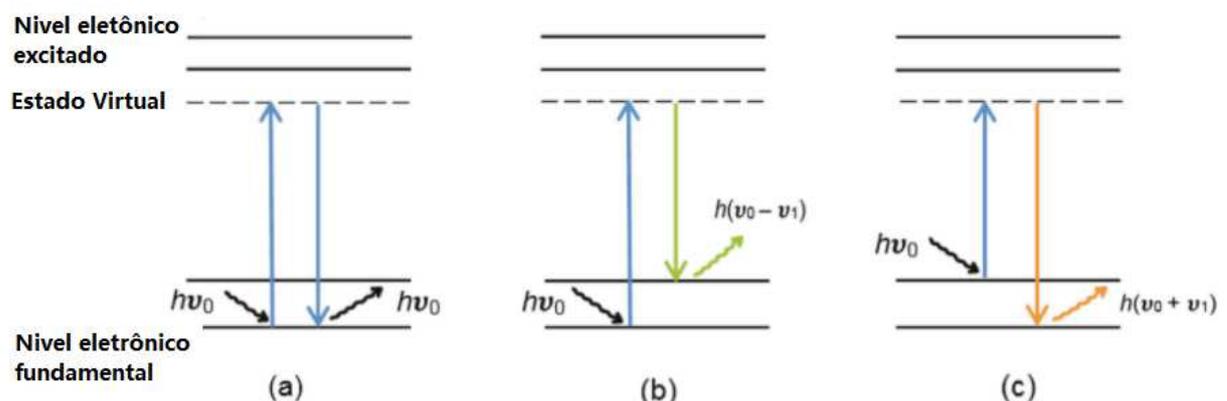


Figura 4.2 - Espalhamento da radiação eletromagnética: (a) espalhamento elástico (Rayleigh), (b) espalhamento inelástico (região Stokes) e (c) espalhamento inelástico (região anti Stokes). Adaptado de [83].

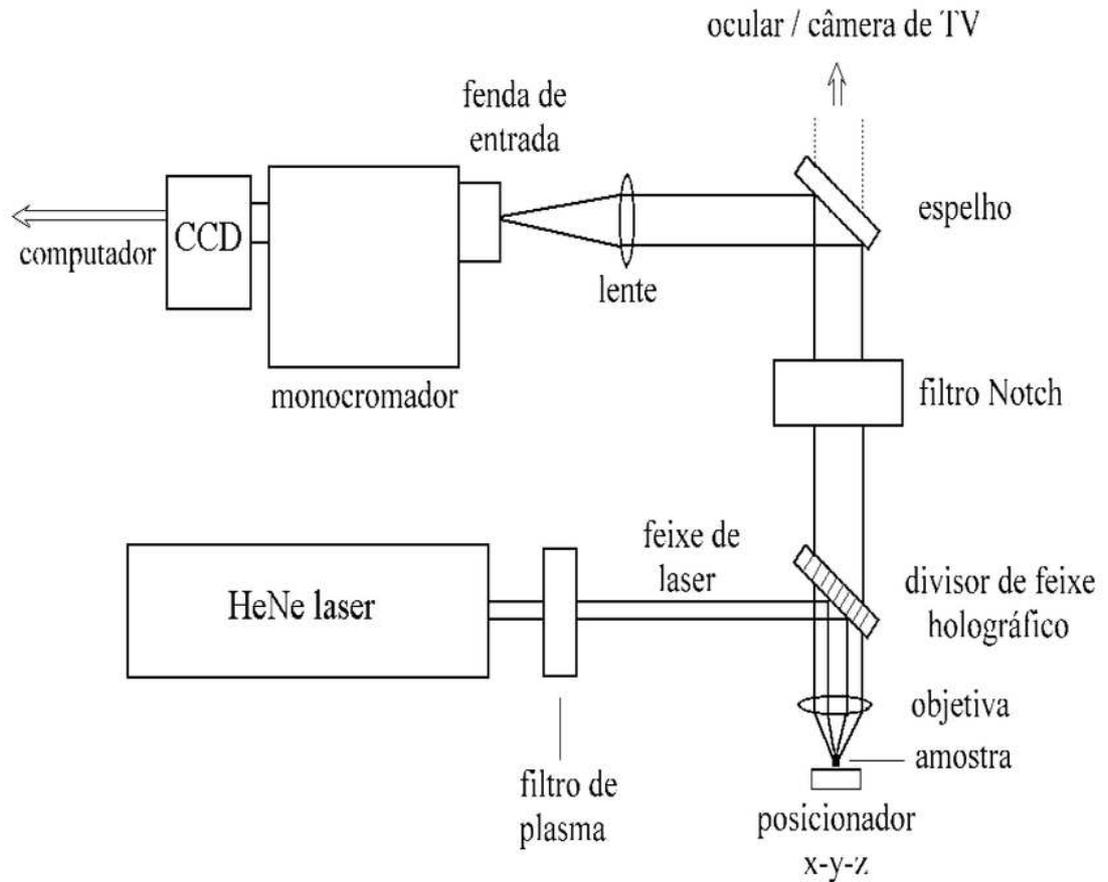


Figura 4.3 - Esquema do equipamento de espectroscopia Raman. Adaptado de [84].

Para entender melhor o processo que ilustrado na Figura 4.2, considera-se que o átomo está inicialmente no estado $|a\rangle$ e com o campo de radiação no estado $|n_i, n_f\rangle$ com n_i fótons de momentum $\hbar k_i$ e polarização \hat{e}_i e n_f fótons de momentum $\hbar k_f$ e polarização \hat{e}_f , o autovalor do sistema campo-átomo no estado inicial será $|a; n_i; n_f\rangle$ e a energia $\varepsilon_a + n_i \hbar \omega_i + n_f \hbar \omega_f$. Após o espalhamento, assume-se que o átomo está no estado $|b\rangle$ e campo no estado $|n_i - 1, n_f + 1\rangle$ tal que a energia final seja $\varepsilon_b + (n_i - 1) \hbar \omega_i + (n_f + 1) \hbar \omega_f$.

Sendo assim é possível calcular a probabilidade para que o processo ocorra, conseqüentemente, obter a secção de choque diferencial, que é definida como sendo a probabilidade de transição

por segundo no ângulo sólido, por número de fótons por segundo e por unidade de área, e é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & (r_0)^2 (n_f + 1) \frac{\omega_f}{\omega_i} \left| (\hat{e}_i \cdot \hat{e}_f) \delta_{ab} \right. \\ & \left. + \frac{1}{m} \sum_i \left[\frac{(\hat{e}_i \cdot \vec{P}_{bI})(\hat{e}_f \cdot \vec{P}_{Ia})}{\mathcal{E}_I - \mathcal{E}_a + \hbar\omega_f} + \frac{(\hat{e}_f \cdot \vec{P}_{bI})(\hat{e}_i \cdot \vec{P}_{Ia})}{\mathcal{E}_I - \mathcal{E}_a - \hbar\omega_i} \right] \right|^2_{\omega_f = \omega_i - [(\mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a)/\hbar]} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Onde m e \vec{P} são massa e momento do elétron respectivamente, I é o estado intermediário, a somatória é feita sobre todos os estados I possíveis, n_f é o número de um fótons referente ao espalhamento estimulado, o termo 1 refere-se ao espalhamento espontâneo e r_0 é o raio clássico do elétron .

Como essa seção de choque refere-se a todos os processos ocorrentes, temos que para o efeito Raman, o primeiro termo não contribuirá para tal efeito.

Considerando-se o primeiro caso como sendo $\mathcal{E}_b > \mathcal{E}_a$ temos que se a frequência incidente ω_i é a frequência espalhada, então $\omega_s = \omega_i - (\mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a)/\hbar$ com $\omega_s < \omega_i$ (esta é chamada de Stokes), então a secção de choque diferencial pode ser escrita como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Stokes} = (r_0)^2 (n + 1) \frac{\omega_s}{\omega_i} \left| \hat{e}_s \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i \right|^2 \quad (5.5)$$

Onde o tensor Raman \vec{R} é dado por:

$$\vec{R} = \frac{1}{m} \sum_i \left[\frac{\vec{P}_{bI} \vec{P}_{Ia}}{\mathcal{E}_I - \mathcal{E}_a - \hbar\omega_i} + \frac{\vec{P}_{aI}^* \vec{P}_{Ib}^*}{\mathcal{E}_I - \mathcal{E}_a + \hbar\omega_s} \right] \quad (5.6)$$

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - (\mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a) < \hbar\omega_i \quad (5.7)$$

Já para o segundo caso, em que temos $\varepsilon_a > \varepsilon_b$ e a frequência espalhada ω_a maior que ω_i , esse espalhamento é denominado anti-Stokes. A seção de choque diferencial é:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{anti-Stokes} = (r_0)^2 n \left(\frac{\omega_a}{\omega_i}\right) |\hat{e}_a \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_i|^2 \quad (5.8)$$

Onde

$$\hbar\omega_a = \hbar\omega_i + (\varepsilon_a - \varepsilon_b) > \hbar\omega_i \quad (5.9)$$

sendo que o tensor Raman possui a mesma forma da equação 5.6. Observa-se que no espalhamento Stokes, em que a amostra é excitada pela radiação incidente, tem-se a intensidade proporcional a $(n + 1)$, sendo n , o número de ocupação dado pelo fator estatístico de Bose-Einstein $(\exp\{\hbar\omega/k_B T\} - 1)^{-1}$, com k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Da mesma forma, a intensidade anti-Stokes será proporcional a n e será nula em baixas temperaturas (pois não possui termo $+1$ responsável pela contribuição da temperatura nula). Por isso, em baixas temperaturas, é conveniente obter os espectros Raman tomando a direção de frequências correspondentes ao processo Stokes [83 – 84].

A figura 4.3, permite mostrar o funcionamento do espectrômetro Raman: tem-se uma fonte de luz (geralmente uma fonte monocromática, podendo ser um laser de He-Ne), esse laser passa por um filtro de plasma (necessário para que não ocorra interferências), em seguida, o feixe passa por um divisor holográfico o qual tem a função de direcioná-lo até a objetiva, que por sua vez direciona o laser para a amostra, quando o laser atinge a amostra ele sofre um espalhamento, de tal forma que, esse espalhamento é captado pela lente objetiva que o envia para o divisor holográfico que dessa vez deixa passar o feixe sem refleti-lo, passando por um filtro Notch, seguindo para um espelho, que é refletido para uma lente, que foca na rede de difração (monocromador) chegando até a CCD (Dispositivo de Carga Acoplada), que é o coração de toda

câmera digital que tem a função de ser um sensor que gerará o sinal que será interpretado no computador.

4.5. Espectroscopia Luminescente

A fotoluminescência é o processo onde a luz incide sobre um meio e é absorvida gerando um excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação. A foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio o excesso de energia é emitido do material em um processo que pode incluir a emissão de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo). A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. A quantidade de luz emitida depende da contribuição relativa ao processo radiativo. [85, 86].

Basicamente, a análise de um material através de sua fotoluminescência consiste em coletar e analisar a radiação que é reemitida por ele, após a amostra ter sido excitada por uma fonte luminosa. Essa característica do processo possibilita que sejam montados vários arranjos experimentais, de acordo com o efeito que se deseja observar. As montagens experimentais mais comuns são análogas àquelas utilizadas em medidas de espectroscopia Raman, isto é, onde tem-se uma fonte de luz monocromática, um instrumento óptico que se comporta como um elemento dispersivo e um detector da radiação que foi decomposta, como mostra a figura 4.4.

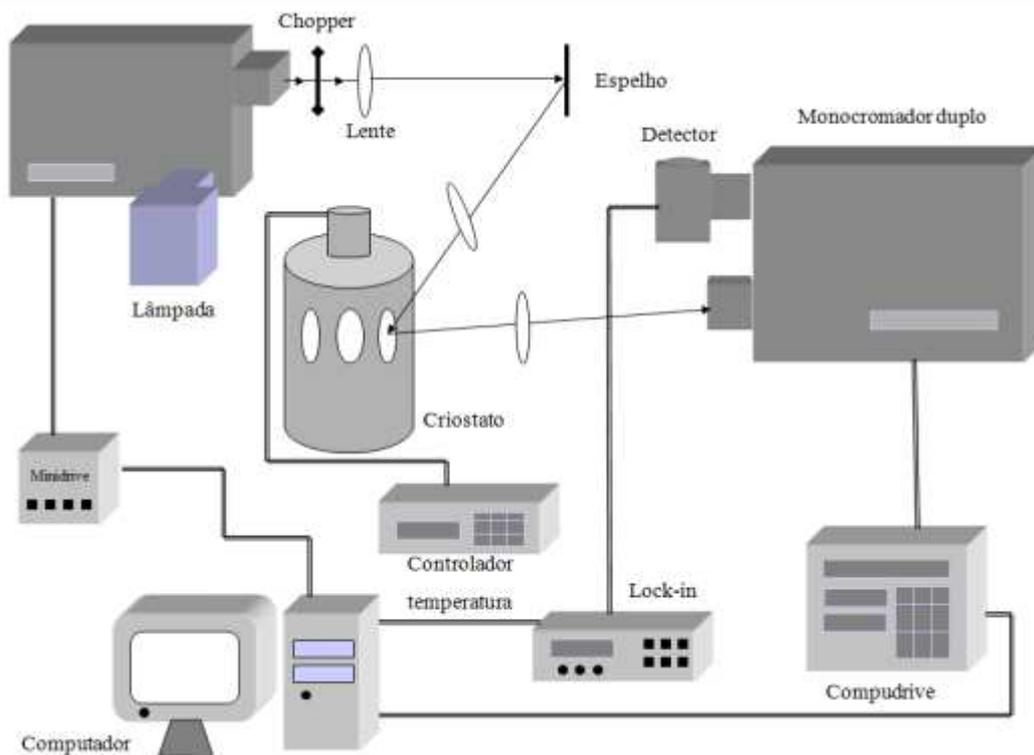


Figura 4.4 - Esquema das medidas de luminescência. Adaptado de [87].

Existem várias considerações teóricas e experimentais que podem afetar a interpretação dos espectros de fotoluminescência. Neste capítulo foi feita uma breve descrição de como a espectroscopia de fotoluminescência pode ser utilizada como método de estudo de estados eletrônicos e de mecanismos de recombinações radiativas em materiais. É importante lembrar que existem outros desdobramentos da técnica de fotoluminescência que são amplamente conhecidos e empregados. Alguns exemplos são: a *fotoluminescência resolvida no tempo* que possibilita obter informação temporal sobre o processo de recombinação; a *fotoluminescência estimulada* na qual um estímulo externo é aplicado ao material (termicamente, eletricamente, por radiação etc.) para que os portadores ocupem estados eletrônicos diferentes. A *fotoluminescência de excitação* mede a mudança na intensidade de uma linha específica de emissão enquanto a energia de excitação é variada. Essa última técnica combina efeitos de luminescência e

de absorção e é conhecida como transição radiativa, pois varia-se ligeiramente a energia de excitação (usualmente para maiores energias) fazendo com que essa mudança coincida com algum estado energético possível do material, aumentando a quantidade de fótons que serão absorvidos no processo de excitação.

Evidentemente, um acréscimo na densidade da radiação absorvida produzirá um aumento da luminescência do material. Isso permite detalhar estados energéticos cujos picos foram antes encobertos pelos picos largos de luminosidade, como estados excitados de impureza e energias de interação elétron-fônon entre outros [85 e 86].

Já a termoluminescência é a emissão de luz termicamente estimulada quando seguida de uma prévia absorção de energia de radiação.

A partir desta descrição, os três elementos essenciais para a produção da termoluminescência podem ser descritos como: O material termoluminescente deve ser um dielétrico ou um semicondutor, devido ao fato de que metais não exibem efeitos termoluminescentes. Em segundo lugar, o material deve ter absorvido energia durante o tempo de exposição à radiação ionizante. E, por último, a emissão luminescente é liberada quando se aquece o material.

Após o aquecimento, para que o material emita luz novamente é necessário que ele seja exposto outra vez à radiação. Essas propriedades, que possuem os materiais termoluminescentes, fazem deles materiais aplicáveis à dosimetria [116].

Para uma descrição teórica da termoluminescência faz-se necessário considerar uma estrutura de bandas de níveis de energia dos elétrons nos sólidos. Por exemplo, em um cristal ideal ou

semicondutor, a maioria dos elétrons está na banda de valência. O posterior nível de energia mais alto que os elétrons podem ocupar é a banda de condução, que é separada da banda de valência pela banda proibida, conhecida como “gap” (Figura 4.5).

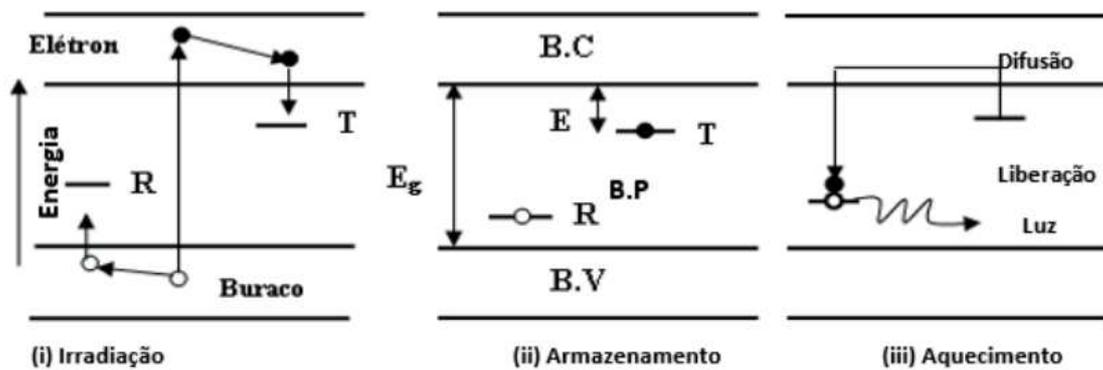


Figura 4.5 - Esquema dos níveis de energia. Adaptado de [117].

A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é denominada como E_g (Energia de Gap). Entretanto, sempre que defeitos estruturais ou inserção de impurezas ocorrem em um material cristalino, existe a possibilidade de que os elétrons ocupem níveis na banda proibida, o que em um cristal perfeito seria improvável. Esses níveis de energia, que estão localizados na banda proibida, são conhecidos como níveis metastáveis. O nível mais alto é indicado por T e está situado acima do nível de equilíbrio de Fermi (E_f) encontra-se vazio no estado de equilíbrio, isto é, antes da exposição à radiação. O outro nível indicado por R é um centro de captura de buraco (ausência de carga) e pode funcionar como um centro de recombinação. Uma vez que, nos dielétricos, a banda de valência se encontra cheia, a transição direta de um elétron do centro de captura para a banda de valência é improvável.

Contudo, um elétron pode ser termicamente promovido para a banda de condução em que se locomove e, finalmente, recombina-se com um buraco. Pode-se desenvolver um raciocínio semelhante para os buracos que se deslocam na banda de valência. A estrutura

em que acontece a recombinação é chamada de centro de recombinação. Um exemplo de centro de recombinação é a estrutura constituída por um buraco aprisionado num centro de captura de buraco (centro R).

Logo, pode-se ordenar o processo termoluminescente em quatro etapas: (i) geração de cargas livres, (ii) captura de cargas livres, (iii) liberação de cargas dos centros de captura, (iv) recombinação e emissão luminosa (Figura 4.5). O efeito causado pela radiação ionizante é a retirada dos elétrons da banda de valência para difundi-los pelo cristal até serem aprisionados em T (centros de captura de elétrons). Da mesma forma, os buracos irão difundir-se pela banda de valência, até ficarem aprisionados em R (centros de captura de buracos) (i). A meia-vida dos elétrons ou buracos depende da profundidade E dos centros de captura (ii). Se a amostra é aquecida até certa temperatura em que a vibração térmica é suficiente para que os elétrons escapem dos centros de captura T, haverá difusão dos elétrons até a banda de condução e poderá haver recombinações em um centro de luminescência R com emissão de luz(iii) [117]

Capítulo 05

O capítulo a seguir, define-se todas as metodologias aplicada neste trabalho, desde a síntese do material objeto de estudo, assim como, toda configuração das técnicas de caracterização discutidas no capítulo 04

5.1. Preparação das Amostras

Inicialmente, os reagentes (Sigma-Aldrich) foram selecionados de tal forma que, as amostras apresentassem uma boa qualidade, por isso usou-se reagentes com um alto grau de qualidade e pureza. Esses reagentes foram pesados com em uma balança (Shimadzu Modelo AY220) que tem uma precisão de 0,0001g. Após esta etapa, os reagentes foram homogeneizados em um recipiente de alumina. Logo após esse procedimento, ele foi levado a Mufla (Modelo Logen 1800) em um cadinho de alumina, onde a mistura foi fundida a 1200 °C por 4 horas, tempo suficiente para garantir a homogeneidade completa.

Em seguida, o material fundido foi vertido em molde de aço inoxidável de alta pureza, sendo prensado com outro molde de metal, a fim de, que ocorra o choque que garante resfriamento rápido e finalizando com um polimento das amostras, que, resultaram em amostras de dimensões retangulares, figura 5.1.

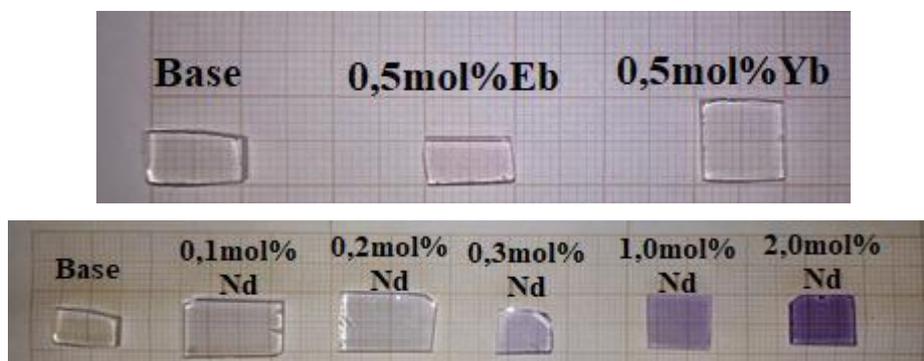


Figura 5.1 – Amostras estudadas nesse trabalho. Fonte: Próprio Autor.

5.2. Metodologia das Técnicas de Caracterização

Para as medições de Índice de Refração das amostras foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF, através de um refratômetro do tipo Abbe da marca Tlead (modelo 2 waj), figura 5.2.



Figura 5.2 – Refratômetro Abbe. Fonte: Próprio Autor.

Para determinar as densidades das amostras, foram feitas medidas de suas dimensões utilizando um paquímetro (precisão de 0,05mm, Fabricante: Mitutoyo) e a mesma balança utilizada para determinar a massa dos reagentes (precisão de 0,0001g Shimadzu). Foram medidas as massas, o comprimento, a largura e a espessura das amostras, sendo separadas em dois grupos:

- Grupo 01 – Matriz (Fosfato - Germanato) e as amostras dopadas com 0,5mol%Erbio e 0,5mol%Itérbio.
- Grupo 02 – Matriz (Fosfato - Germanato) e as amostras dopadas com 0,1mol%Neodímio, 0,2mol%Neodímio, 0,3mol%Neodímio, 1,0mol%Neodímio, 2,0mol%Neodímio.

Para a realização das medidas na região do infravermelho médio (FTIR – MIR), região compreendida entre 400 a 4000 cm^{-1} , utilizou-se o método de ATR. Para a região do infravermelho próximo (FTIR – NIR), região compreendida entre 4000 a 14000 cm^{-1} , utilizou-se o modo de transmissão. Para a região do ultravioleta e visível as medidas foram realizadas no método de absorvância, no intervalo de 190 a 900nm.

Para a realização das medidas de espectroscopia Raman foram utilizados os parâmetros: laser 488nm, com potência aproximada de 1,75 mW, com as fendas 1 e 2 com 100 x 10 $^{-6}$ m, pinhole com 100 x 10 $^{-6}$ m, objetiva de 50x de aproximação, com um tempo de aquisição de 60 segundos e finalizou-se repetindo 3 vezes as medidas em 3 pontos diferentes das amostras.

Para a realização das medidas de fotoluminescência usados os parâmetros: laser: 532nm, com potência de 200mW e um laser: 808nm, com potência de aproximadamente 350 mW.

Para as investigações termoluminescente, o leitor foi programado para realizar um aquecimento linear de 0 °C a 450 °C com aquecimento constante de 10 °Cs $^{-1}$ em atmosfera de N₂.

A medida da Termoluminescência e a OSL em vidros dopados com terras raras são feitas através de uma técnica de irradiação de feixes de elétrons, e depois de esperar um tempo determinado a temperaturas controladas, os elétrons emitidos pelo radioisótopo dopante são monitorados através de uma fonte detector e analisador, parte do equipamento específico.

As investigações sobre as respostas TL e OSL do material à radiação beta foram realizadas utilizando a fonte 90Sr/90Y acoplada do sistema de irradiação integrado do leitor, com taxa de dose inicial de 0,1 Gy s $^{-1}$. Antes de qualquer irradiação, a amostra de 3mol%Er foi submetida a uma estimulação de calor de 450°C para liberar

qualquer sinal de fundo residual. Uma caracterização dosimétrica foi obtida para analisar o sinal de TL e OSL emitido em função da dose absorvida da fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Tais medidas foram feitas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, onde possuem diversos laboratórios especializados na área de dosimetria.

Capítulo 06

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas obtidas através das técnicas como: Densidade, Absorção Óptica (Infravermelho Médio, Infravermelho Próximo e Ultravioleta – Visível), Espectroscópica Raman e Luminescência, as quais foram utilizadas na caracterização das amostras vítreas analisadas neste trabalho.

6.1. Resultados obtidos a partir das medidas do Índice de Refração

O índice de Refração é uma medida importante para os estudos relacionados aos vidros e as fibras ópticas (que tem todo seu funcionamento baseado nas teorias de refração e reflexão), pois os resultados obtidos a partir dessa técnica são utilizados em diversas teorias, como exemplo: a teoria de Judd-Ofelt [50 - 51]. Os valores obtidos para as medidas de índice de refração são apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Resultados das medidas dos índices de refração das amostras de vidro. Fonte: Próprio Autor.

		Índice de Refração 01	Índice de Refração 02	Índice de Refração 03	Índice de Refração Médio	Erro Padrão
	Vidro Base Fos-Ge	1,5353	1,535	1,5355	1,5353	0,0003
Vidro Fos-Ge dopados	0,5mol%Er	1,5389	1,5385	1,5392	1,5389	0,0004
	0,5mol%Yb	1,5375	1,5373	1,5377	1,5375	0,0002
	0,1mol%Nd	1,5454	1,5355	1,5351	1,5387	0,0048
	0,2mol%Nd	1,5343	1,5308	1,5331	1,5327	0,0015
	0,3mol%Nd	1,532	1,5372	1,5315	1,5336	0,0026
	1,0mol%Nd	1,5261	1,5157	1,5261	1,5226	0,0049
	2,0mol%Nd	1,5084	1,5147	1,5143	1,5125	0,0029

Sabe-se que os índices de refração variam de acordo com o material utilizado como formador principal, por exemplos: vidros

silicatos apresentam índice de refração na faixa de 1,46; vidros telúritos apresentam índice na faixa de 1,8 a 2,3; vidros germanatos apresentam faixa entre 1,8 a 2,0; já os vidros fosfatos possuem índice na faixa de 1,5 [124]. Como o formador principal para as amostras estudadas, foram o fosfato com uma concentração pequena de germanato, esperou-se que o índice de refração ficasse um pouco superior ao índice do fosfato puro.

Comparando os resultados obtidos na tabela 6.1, com resultados encontrados recentemente na literatura tabela 6.2, que permite uma comparação com os resultados apresentados nesse trabalho.

Tabela 6.2 – Resultados encontrados na literatura. Adaptado de [125] e Fonte: Próprio Autor.

Composição (mol%)	Faixa de Índice de Refração	Referencia
$64\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O}-15\text{CaF}_2-1\text{Nd}_2\text{O}_3$	1,522	125
$64\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O}-15\text{TeO}_2-1\text{Nd}_2\text{O}_3$	1,533	125
$(66 - 2x/3)\text{P}_2\text{O}_5 - (33 - x/3) \text{Li}_2\text{O} - (1)\text{Al}_2\text{O}_3 - (x) \text{MgO}$ com, $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5$ e $2,0$ mol%	1,6590	126
	1,6430	
	1,5180	
	1,4780	
	1,4620	
$x\text{CaO}-(100 - x) \text{P}_2\text{O}_5$ com $x = 30, 35, 40, 45,$ and 50 mol %	1,5270	127
	1,5320	
	1,5360	
	1,5400	
	1,5430	

(65-x)P ₂ O ₅ -20LiF-14CaF-1Nd ₂ O ₃ -xEr ₂ O ₃ , com x = 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0	1,5303	125
	1,5310	
	1,5315	
	1,5319	

Pode-se observar que os resultados obtidos nesse trabalho estão entre os valores encontrados na literatura para os vidros fosfatos, a adição do óxido de germânio não modificou significativamente o índice de refração das amostras.

Com a adição dos dopantes na concentração de 0,5mol% de Érbio e 0,5mol% de Itérbio observou-se um ligeiro aumento no índice de refração em comparação com o vidro base. A amostra dopada com 0,1mol% de Neodímio apresentou um índice refração maior que no caso do vidro base, sendo que todas as outras amostras dopadas com: 0,2; 0,3; 1,0; 2,0mol% de neodímio apresentaram resultados inferiores ao vidro base, isso decorre pelo fato da retirada de vários outros componentes para inserção do dopante.

6.2. Resultados obtidos a partir das medidas das Medidas Densidade

A densidade ρ é a quantidade física que mede o quão concentrada a massa está em um determinado volume, ou seja, é a grandeza obtida dividindo a massa pelo o volume do material.

As medias de densidade para as amostras objeto deste estudo são apresentadas na tabela 6.3. Esses resultados sofreram um tratamento estatístico, utilizando a teoria de erros e propagação, que são apresentadas no apêndice C1.

Tabela 6.3 – Resultados das Medidas de Densidade por concentração de dopantes. Fonte: Próprio Autor.

	Amostra (mol%)	Densidade (g/cm³)	Erro Padrão (g/cm³)
Base	Matriz	2,8204	± 0,1521
Vidro Fos-Ge dopadas	0,5mol%Eb	2,7537	± 0,1718
	0,5mol%Yb	2,8353	± 0,1282
	0,1mol%Nd	2,7322	± 0,3663
	0,2mol%Nd	2,7751	± 0,3722
	0,3mol%Nd	2,9357	± 0,5746
	1,0mol%Nd	2,6742	± 0,2359
	2,0mol%Nd	2,7910	± 0,2625

Pode-se observar que as amostras apresentaram uma flutuação em sua densidade, uma vez que foram dopadas com terras raras diferentes e em diferentes concentrações, pode-se separar em três grupos de amostras:

- Grupo 1 – Para as amostras, Matriz, dopada com Érbio e dopadas com Itérbio;
- Grupo 2 – Para as amostras Matriz e dopadas com Neodímio.

A partir dos resultados, foi possível compara-las, a amostra matriz apresentou uma densidade de $(2,8204 \pm 0,1521)$ g/cm³, sendo superada apenas pelas amostras: 0,5mol% de Itérbio, $(2,8353 \pm 0,1282)$ g/cm³ e 0,3mol% de Neodímio $(2,9357 \pm 0,5746)$ g/cm³, sendo que a amostra dopada com neodímio apresentando o maior erro propagado. Essa observação foi condizente com o fato do itérbio apresentar massa maior, seguido pelo érbio pelo neodímio, que tem menor massa.

Outra observação importante foi o fato de que, nas amostras de neodímio, a de 0,3mol%Nd ($2,9357 \pm 0,5746$) g/cm³ apresentou maior densidade, seguida pela, 2,0mol% de Neodímio com densidade de ($2,7910 \pm 0,2625$) g/cm³, 0,2mol% de Neodímio com densidade de ($2,7751 \pm 0,3722$) g/cm³, a dopada com 0,1mol% de Neodímio com densidade de ($2,7322 \pm 0,3663$) g/cm³ e finalmente a dopada com 1,0mol% de Neodímio com densidade de ($2,6742 \pm 0,2359$) g/cm³. A retirada das massas dos óxidos formadores com as dos modificadores para o acréscimo do dopante, fez com que, tivesse uma diminuição da densidade até um certo valor limite.

Com intuito de compreender os resultados obtidos, foi feita uma comparação com os resultados obtidos para outros materiais publicados na literatura. A tabela 6.4 mostram os resultados para diversos materiais encontrados na literatura e os desse trabalho.

Tabela 6.4 – Alguns resultados encontrados na literatura para comparação com os resultados obtidos nesse trabalho. Adaptado de [88 – 95]. Fonte: Próprio Autor.

Amostras (mol%)	Densidade (g/cm ³)	Er (mol%)	Yb (mol%)	Nd (mol%)	Referencias
P ₂ O ₅ -CaO-Er ₂ O ₃	2,74	0,50	X	X	88
60P ₂ O ₅ -8Al ₂ O ₃ -2Na ₂ O-17K ₂ O-(13-x)BaO-xNd ₂ O ₃	2,79	X	X	1,00	89
4P ₂ O ₅ -17K ₂ O-9Al ₂ O ₃ -(30-x)ZnF ₂ -(x)Nd ₂ O ₃	2,94	X	X	1,00	90
71,70Si- 14,70Na-4,00Ca-8,80Mg-0,83Er	2,53	0,83	X	X	91
73,02Si-13,69Na-8,88Ca-3,98Mg-0,40Er	2,51	0,40	X	X	91
19Na ₂ O-30P ₂ O ₅ -50TeO ₂ -1Er ₂ O ₃	3.92	1,00	X	X	92
19Li ₂ O-30P ₂ O ₅ -50TeO ₂ -1Er ₂ O ₃	3.96	1,00	X	X	92
19Na ₂ O-80TeO ₂ -1Er ₂ O ₃	4.83	1,00	X	X	92
1Nd ₂ O ₃ -9BaO-90TeO ₂	5.646	X	X	1,00	93
1Er ₂ O ₃ -9BaO-90TeO ₂	5.668	1,00	X	X	93
60P ₂ O ₅ -15(B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅)15(BaO-K ₂ O)-10SiO ₂ -1,25Yb ₂ O ₃	2,844	X	1,25	X	94

59,5 P ₂ O ₅ -15K ₂ O-14,5 SrO-10Al ₂ O ₃ - 1,0Yb ₂ O ₃	2.74	X	1,00	X	95
59,75P ₂ O ₅ -15K ₂ O + 14,75SrO-10Al ₂ O ₃ - 0,5Yb ₂ O ₃	2.67	X	0,50	X	95

A Partir dos resultados mostrados na tabela 6.3 e comparando-os com a tabela 6.4, pode-se observa que os vidros fosfatos puros ou germanatos apresentam densidade geralmente maiores que os silicatos, porém, apresenta uma densidade menor se comparados com os telúritos. Esse meio termo se mostra interessante pois dependendo dos modificadores adicionados, os vidros fosfatos podem transitar entre vidros com densidades altas comparadas com telúritos ou baixa como mostrado para os silicatos.

6.3. Resultados Obtidos a partir das medidas de Absorção Óptica

Para as medidas de Absorção Óptica foram feitas medidas em diferentes regiões do espectro eletromagnético: no Infravermelho Médio, Infravermelho Próximo e no Ultravioleta e Visível. O intuito foi estudar o comportamento dos vidros fosfato com adição de germânio, puro ou dopados. Tendo como objetivo principal mapear todas estruturas da matriz vítreas e as interações dos dopantes nesse meio.

6.3.1. Resultados Obtidos a partir das medidas de absorção na região do Infravermelho Médio

Através dos espectros de absorção obtidos na região do infravermelho médio (MIR), foi possível avaliar o comportamento das amostras sintetizadas nesse trabalho, tanto para matriz pura quanto para aquela onde os dopantes foram inseridos. Foram analisados dois conjuntos de amostras, sendo o primeiro conjunto: Matriz Pura e as amostras dopadas com 0,5mol% de Érbio e 0,5mol% de Itérbio. E um segundo conjunto composto de matriz dopadas com 0,1, 0,2,

0,3, 1,0 e 2,0mol% de Neodímio Os espectros de absorção no infravermelho médio dessas amostras foram colocados juntos em um mesmo gráfico com o propósito de facilitar a comparação e a identificação dos picos principais, como mostra a Figura 6.1 para o primeiro grupo e a figura 6.2 para o segundo grupo.

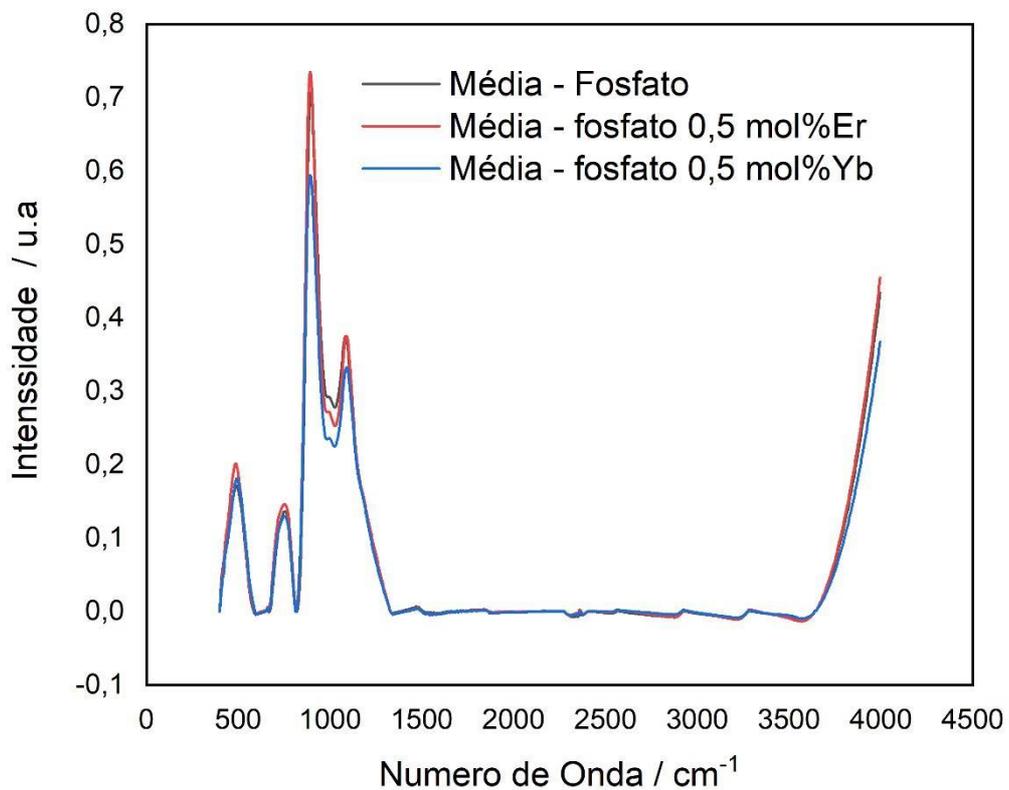


Figura 6.1 - Resultados das Medidas de Absorção no Infravermelho Médio para as amostras: Matriz (em preto) e dopadas com 0,5mol% de Érbio (em vermelho) e 0,5mol% de Itérbio (em azul). Fonte: Próprio Autor.

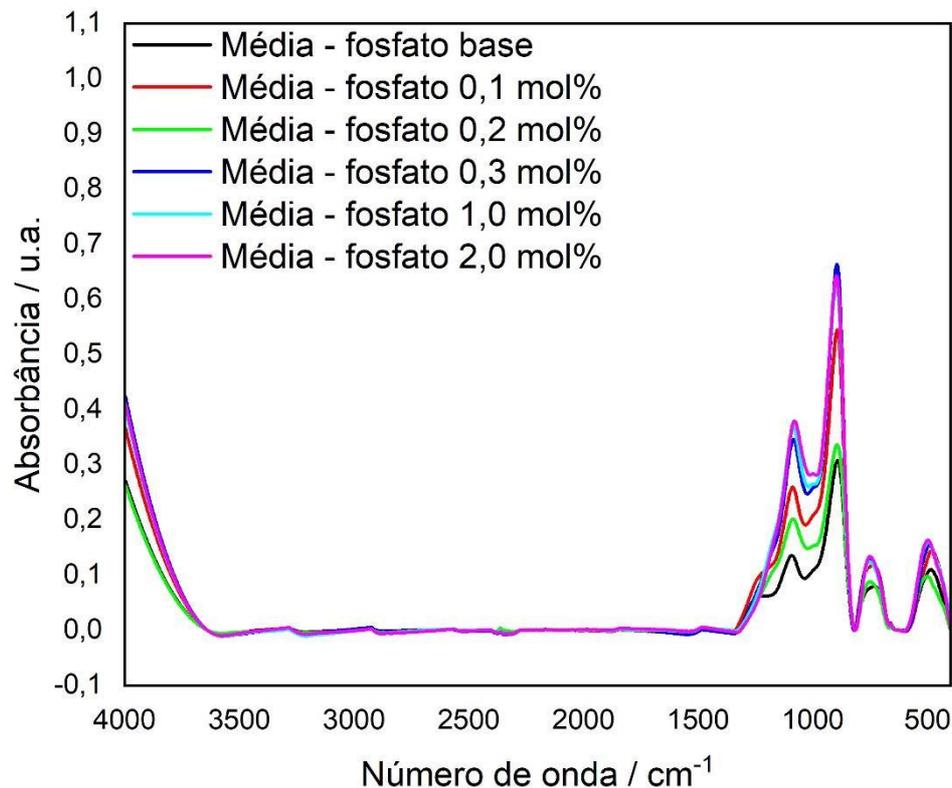


Figura 6.2 - Resultados das Medidas de Absorção no Infravermelho Médio para as amostras: Matriz Pura (em preto) e as dopadas com 1mol% (em vermelho), 0,2mol% (em azul), 0,3%mol% (em verde), 1,0mol% (violeta claro) e 2,0%mol% de Neodímio (marrom). Fonte: Próprio Autor.

Observou-se que não houve deslocamentos significativos nos espectros de absorção na faixa dos infravermelhos médios, isso significa que, não houve influência dos dopantes nessa região. Para as amostras dopadas com 1,0mol% e 2,0mol% de Neodímio, observou-se uma pequena atenuação da amplitude picos, ou sejam, eles aparecem com menos intensidade.

Pode-se afirmar que todas as bandas de absorção encontrados nessa região, estão associadas às estruturas do vidro matriz. Após a identificação dos picos mais altos, foi identificado a banda que corresponde esses máximos, permitindo identificar as

estruturas responsáveis de acordo com dados da literatura, como mostrados na tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Estruturas relacionadas com os picos observados no Espectro de Infravermelho Médio (MIR). Fonte: Próprio Autor. Adaptado de [96-98].

Identificação	Posição (cm ⁻¹)	Banda (cm ⁻¹)	Estrutura	Referencias
1	488	400 – 600	$\delta(\text{Ge-O-P})$, $\delta(\text{P-O-P})$	96, 97 e 98
2	754	670 – 820	$\nu_s(\text{P-O-P})$	96, 97 e 98
3	893	820 – 1000	$\nu_{as}(\text{P-O-P})$, $\nu_{as}(\text{Ge-O-Ge})$, $\nu(\text{GeO}_4)$	96, 97 e 98
4	1090	1000 – 1300	$\nu_{as}(\text{PO}_4)$, $\nu_s(\text{PO}_2)$, $\nu_{as}(\text{P-O-})$, $\nu_{as}(\text{P=O})$	96, 97 e 98

Para a banda localizada na faixa de 400 a 600cm⁻¹, são associados os modos vibracionais deltas das ligações germânio-oxigênio-fosfato (Ge-O-P) e fosfato-oxigênio-fosfato (P-O-P), já na banda que vai de 670 a 820 cm⁻¹ foi associada a vibração de estiramento simétrico da ligação (P-O-P), para a banda que vai de 820 a 1000cm⁻¹ foram associadas as vibrações de estiramentos assimétricas das ligações (P-O-P) e (Ge-O-Ge) e as vibrações ν da ligação (GeO₄) e por último tem-se a banda que está localizada entre 1000 a 1300 cm⁻¹ que foi associadas as vibrações de estiramentos assimétricas das ligações (PO₄), (P-O-) e (P=O) e a vibração de estiramentos simétrica (PO₂) [96, 97 e 98].

6.3.2. Resultados Obtidos a partir das medidas de absorção na região do UV-VIS

O objetivo da utilização da técnica de absorção na região do ultravioleta foi visível é observar as transições eletrônicas que ocorrem com a inserção dopantes matriz vitrea, uma vez que, o vidro

matriz não apresenta transições nessa região do espectro eletromagnético. Sabe-se que que tal recurso é usado para mapear as transições eletrônicas dos orbitais 4f dos íons terras raras.

Nesse tópico são apresentados e analisados os resultados das medidas de Absorção Óptica na região do Ultravioleta e Visível para as amostras: Matriz Pura, dopadas com 0,5mol% de Érbio, 0,5mol% de Itérbio e 0,1mol%, 0,2mol%, 0,3%mol%, 1,0mol%, 2,0%mol% de Neodímio. Aqui também foram agrupados os resultados foram agrupados em dois conjuntos:

Grupo 01 – Matriz Pura, 0,5mol% de Érbio e 0,5mol% Itérbio.

Grupo 02 - Matriz 1mol%Nd, 0,2mol%Nd, 0,3%mol%Nd, 1,0mol%Nd e 2,0%mol%Nd.

Os resultados para as amostras do grupo 01, são mostrados nas curvas da figuras 6.3, que apresentam a sobreposição dos espectros de absorção

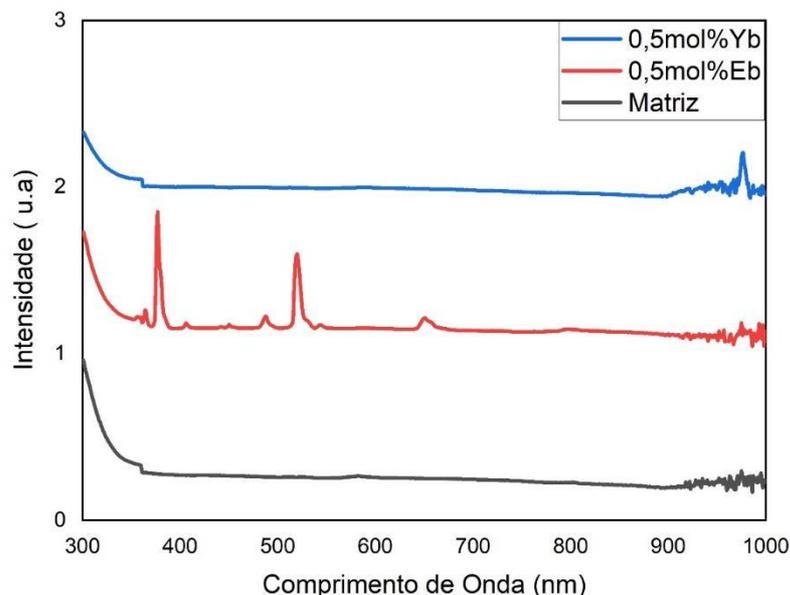


Figura 6.3 – Mostra os resultados da técnica de absorção no ultravioleta e visível para as amostras: Matriz (em preto),

0,5mol%Eb (em vermelho) e 0,5mol%Yb (em azul). Fonte: Próprio Autor.

A eficiência de dispositivos como lasers e amplificadores depende de efeitos tais como a redução da concentração dos dopantes, ou seja, é um problema de relaxamento cruzado dos níveis de energia do estado excitado, que são induzidos pela proximidade dos átomos dopantes uns dos outros. Essa proximidade na concentração reduz a probabilidade de atingir a inversão da população. Além disso, se a concentração de dopante for muito alta, a cristalização dentro da matriz vítrea pode ocorrer, aumentando as perdas ópticas dentro do material [110]. A tabela 6.6, apresenta a relação entre o comprimento de onda absorvido para cada transição.

Tabela 6.6 – Atribuição do comprimento de onda absorvido associado à transição eletrônica do Érbio. Fonte: Próprio Autor.

Comprimento de Onda (nm)	Transições ($^4I_{15/2}$) →	Referencias
364	$^4G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^4G_{7/2}$	99 e 100
377	$^4G_{9/2}$	99 e 100
406	$^2H_{9/2}$	99 e 100
450	$^4F_{3/2} + ^4F_{5/2}$	99 e 100
488	$^4F_{7/2}$	99 e 100
520	$^2H_{11/2}$	99 e 100
543	$^4S_{3/2}$	99 e 100
650	$^4F_{9/2}$	99 e 100
801	$^4I_{9/2}$	99 e 100
975	$^4I_{11/2}$	99 e 100
975	$^4I_{13/2}$	99 e 100

Para a amostra dopada com itérbio foi observada somente a absorção na faixa comprimento de onda de 980nm correspondente à transição $^4f_{7/2} \rightarrow ^4f_{5/2}$.

Os resultados para as amostras do grupo 02, são mostrados nas curvas da Figuras 6.4, que apresentam a sobreposição dos espectros de absorção.

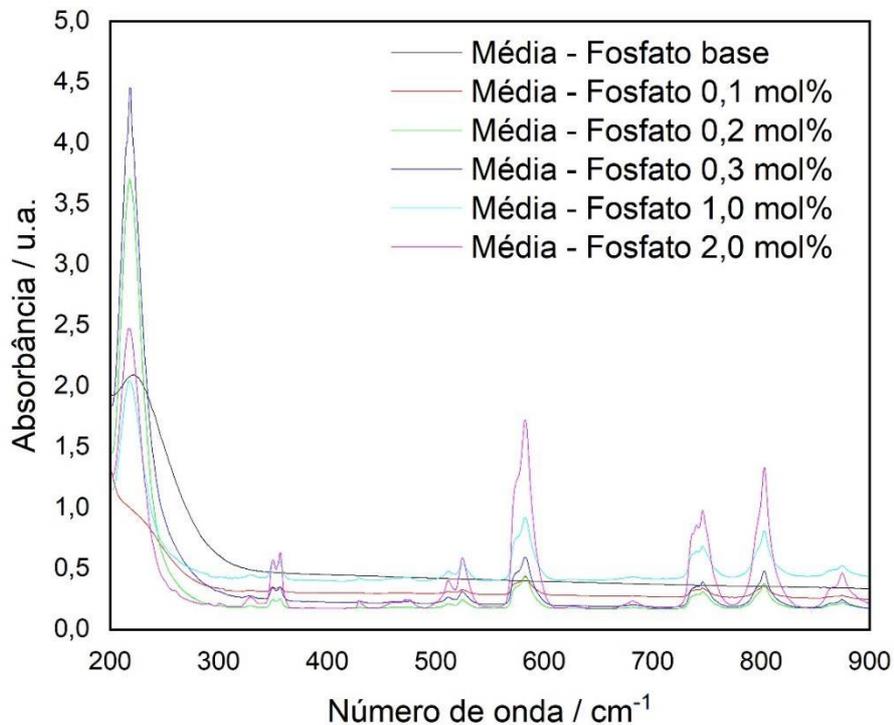


Figura 6.4 – Resultados da técnica de absorção no ultravioleta e visível para as amostras: Matriz Pura (Preto) e as amostras dopadas com: 0,1mol% (Vermelho), 0,2mol% (Azul), 0,3%mol% (Verde), 1,0mol% (Violeta Claro) e 2,0%mol% (Marrom) de Neodímio. Fonte: Próprio Autor.

Observando os resultados mostrados na Figura 6.4 foi possível observar que a intensidade de emissão foi maior para a amostra dopada com 2,0mol% de Neodímio. Não foram observadas mudanças significativas de frequência nas bandas de absorção, mesmo para as amostras com maiores concentrações de Nd^{3+} , indicando que o campo local na vizinhança não foi significativamente modificado.

Vale ressaltar que uma concentração elevadíssima causa a extinção da concentração de luminescência que ocorre devido a mecanismos de transferência de energia, que favorecem relaxamentos não radiativos dos níveis de energia [109].

As absorções envolvem transições proibidas por paridade do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para os vários estados excitados dos íons de Nd^{3+} . Segundo EMPIZO [111] os vidros dopados com neodímio são desordenados e esse comportamento se reflete nas linhas dos espectros.

As transições dos íons de Nd^{3+} que obedecem às regras de seleção expressada por: $\Delta J=2$, $\Delta L=2$ são as mais sensíveis ao ambiente formado pelos íons de terras raras ou lantanídeos e são consideradas hipersensíveis [111]. A tabela 6.7, que apresenta o comprimento de onda absorvido por cada transição para o caso do neodímio.

Tabela 6.7 – Relação do comprimento de onda absorvido associado à transição eletrônica do Neodímio.

Comprimento de Onda (nm)	Transições ($^4I_{9/2}$) →	Referencias
350	$^4D_{5/2}$	101 e 102
357	$^4D_{1/2} + ^4D_{3/4}$	101 e 102
429	$^2P_{1/2}$	101 e 102
460 a 476	$^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + (^2D + ^2P)_{3/2} + ^4G_{11/2}$	101 e 102
512	$^4G_{9/2}$	101 e 102
525	$^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}$	101 e 102
583	$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	101 e 102
628	$^4H_{11/2}$	101 e 102
682	$^4F_{9/2}$	101 e 102
746	$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2} + ^4S_{7/2}$	101 e 102
803	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	101 e 102
875	$^4F_{3/2}$	101 e 102

A transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ satisfaz parcialmente a regra de seleção para uma transição hipersensível. Da mesma forma, a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ satisfaz os critérios discutidos anteriormente e é frequentemente usada para verificar a estrutura do material. A energia do nível ${}^4G_{5/2}$ é muito próxima à de ${}^2G_{7/2}$, portanto, as transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ não podem ser separadas e devem ser analisadas juntas, porém nos resultados apresentados nesse estudo mostrou que é possível separá-las.

Para sistemas altamente simétricos, as intensidades de absorção das duas transições de hipersensibilidade, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4S_{3/2}$, também são o dobro de ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, transição ${}^2H_{9/2}$, ao passo que, para ambientes de baixa simetria, as intensidades ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4S_{3/2}$ são significativamente baixas [111].

As intensidades de absorção das transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ são maiores que a ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$, que por sua vez é maior que a ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, portanto se espera que haja uma simetria muito baixa. Sabe-se que o número máximo de linhas para cada transição de Nd^{3+} do nível do solo ${}^4I_{9/2}$ é dado pela multiplicidade J do nível excitado, ou seja, $J + 1/2$. Pode-se observar que as bandas de absorção do vidro são largas e não podem ser divididas em linhas $J + 1/2$, exceto para valores baixos de $J = 1/2$ e $3/2$ [111].

Vale ressaltar também que foram identificadas duas transições que usualmente não são descritas na literatura, aqui refiro-me às absorções que aparecem em 350nm (${}^4D_{5/2}$) e 357nm (${}^4D_{1/2} + {}^4D_{3/4}$). Essas absorções são de altas energias, sendo consideradas o início da região do ultravioleta. Foi possível notar que, os picos nos espectros não se deslocaram em relação ao eixo do comprimento de onda, porém a intensidade aumentou de acordo com o aumento da concentração do dopante Neodímio.

6.3.3. Resultados Obtidos a partir das medidas de absorção na região do Infravermelho Próximo (NIR)

Através da análise dos espectros de absorção obtidos na região do infravermelho Próximo (NIR), foi possível observar e avaliar a assinatura do material estudado, tanto para a matriz pura quanto para aquelas onde os dopantes foram inseridos, nessa região também foram analisadas dois grupos de amostras, sendo o primeiro grupo composto pelas: Matriz Pura e aquelas dopadas com 0,5mol% de Érbio e 0,5mol% de Itérbio. E o segundo grupo, onde todas as amostras foram dopadas com as concentrações: 0,1; 0,2; 0,3; 1,0 e 2,0mol% de Neodímio.

Os resultados para as amostras do grupo 01, são mostrados nas curvas da Figuras 6.5.

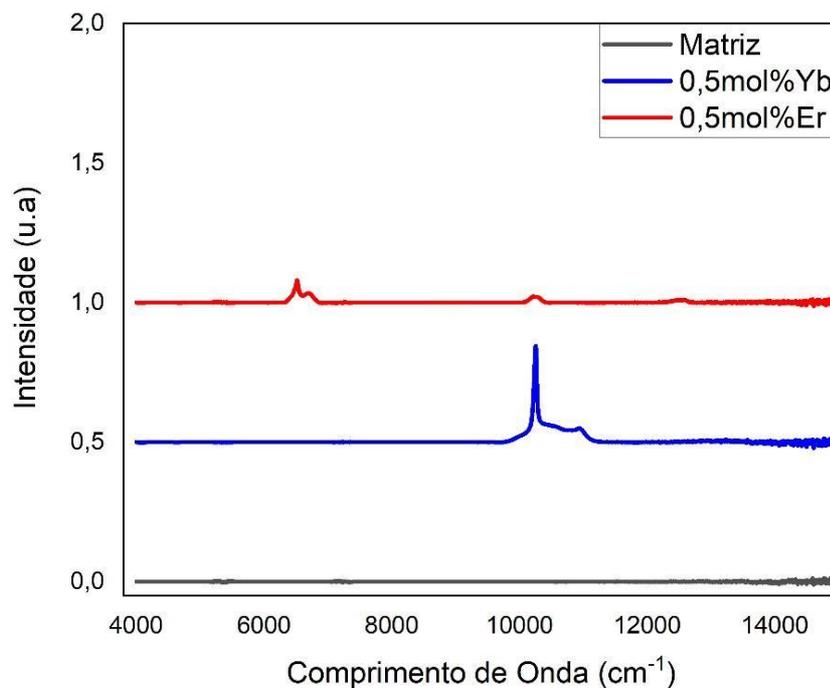


Figura 6.5 – Resultados das medidas feitas na região do infravermelho próximo para as amostras: Matriz Pura (em preto) e as dopadas com 0,5mol% de Érbio (em vermelho) e 0,5mol de Itérbio (em azul). Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de absorção no infravermelho próximo para todas as amostras do grupo 01, mostra os picos de absorção devido às transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. As transições 4f dos íons Er^{3+} correspondente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ estão centradas em torno de 1530nm e são muito importantes para a construção de dispositivos ópticos e além de serem fortemente dependentes da concentração dos íons de Er^{3+} .

Por exemplo, os desempenhos dos lasers de estado sólidos feitos a partir de vidros podem ser alterados controlando as taxas de decaimento radiativo e não radiativo dos íons de terras raras presentes no hospedeiro [111]. A tabela 6.8 mostram todas as transições encontradas na região do infravermelho próximo.

Tabela 6.8 – Relação do comprimento de onda absorvido associado a transição eletrônica do Érbio na região do infravermelho. Fonte: Próprio Autor.

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Transições ($^4I_{15/2}$) →	Referencias
12480	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	99, 100 e 103
10216	$^4I_{11/2}$	99, 100 e 103
6694	$^4I_{13/2}$	99, 100 e 103
6517	$^4I_{13/2}$	99, 100 e 103

Os resultados para as amostras do grupo 02, são mostrados nas curvas da Figuras 6.6, que apresentam a sobreposição dos espectros de absorção.

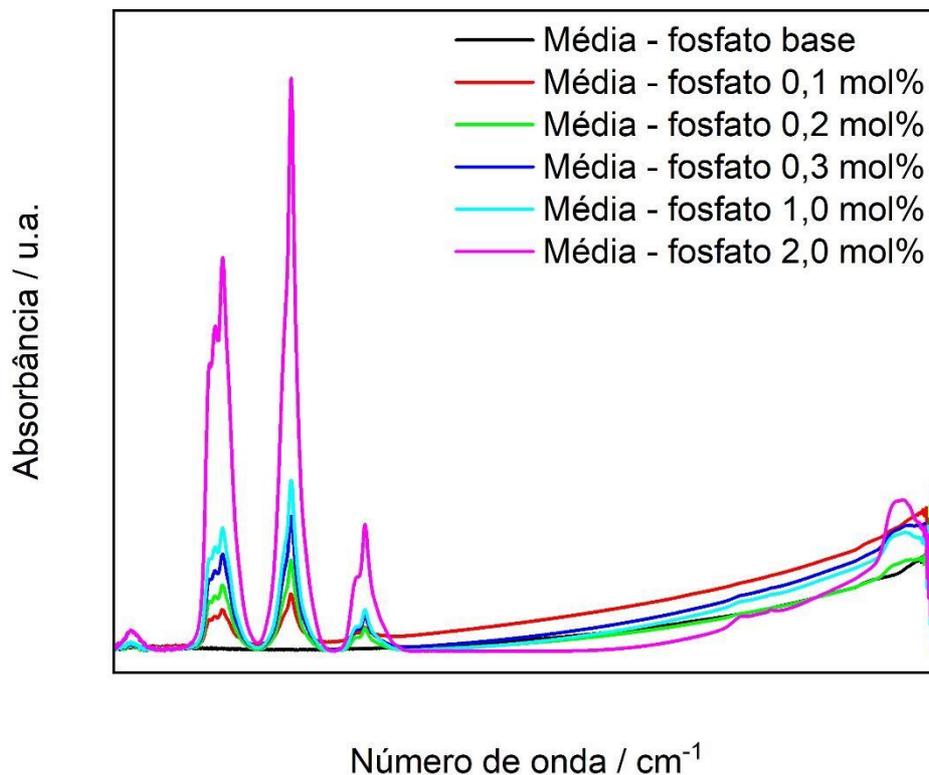


Figura 6.6 – Resultados obtidos a partir das medidas de absorção na região do infravermelho próximo para as amostras: Matriz Pura (Preto) e dopadas com: 0,1mol% (Vermelho), 0,2mol% (Azul), 0,3%mol% (Verde), 1,0mol% (Violeta Claro) e 2,0%mol% de Neodímio (Marrom). Fonte: Próprio Autor.

O vidro estudado nesse trabalho exibe linhas largas de emissão na região do infravermelho próximo que correspondem às transições radiativas do estado excitado $^4F_{3/2}$ dos íons Nd^{3+} após o procedimento de relaxamento não radiativo dos níveis $^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$ [111].

Devido à divisão fraca do nível de energia $^4F_{3/2}$, os picos de emissão à temperatura ambiente em torno de 850 – 930, 1020 – 1120 1300 – 1400nm alguns autores afirmam que eles correspondem as transições dos dois componentes Stark do nível excitado $^4F_{3/2}$

para os níveis $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ inferiores, respectivamente. A tabela 6.9, apresenta o comprimento de onda absorvido por cada transição [111].

Tabela 6.9 – Relação do comprimento de onda absorvido associado a transição eletrônica do Neodímio na região do Infravermelho Próximo. Fonte: Próprio Autor.

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Transições ($^4I_{9/2}$) →	Referências
13492	$^4F_{7/2}$	101 e 102
13398	$^4S_{3/2}$	101 e 102
12447	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	101 e 102
11425	$^4F_{3/2}$	101 e 102
4150	$^4I_{13/2}$	101 e 102

A observação de algumas transições que foram observadas tanto nos resultados obtidos na região do Ultravioleta - Visível quanto na região do infravermelho próximo. Na região do Ultravioleta – Visível se apresentam com um comportamento não degenerados já na região do infravermelho próximo, mostram-se com uma pequena diferença de energia entre os níveis, ou seja, apresentam-se como estados degenerados.

6.4. Resultados Obtidos a partir das medidas de Espectroscopia Raman

Para complementar as análises feitas a partir dos resultados mostrados anteriormente, foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman, através da qual, foi possível identificar as estruturas tetraédricas resultante do processo usado na síntese vítrea, tais estruturas são formadas por tetraedros de Fosfatos, tetraedros de Germânio, por óxidos Modificados e por Dopantes.

Os espectros Raman foram observados na faixa que vai de 100 a 1800cm⁻¹ para a amostra Base e dopada com Itérbio, na faixa que

vai de 100 a 2800 cm^{-1} para a amostra dopada com Érbio e finalmente na faixa que vai de 100 a 1800 cm^{-1} para as amostras dopadas com o Neodímio.

Partindo dessa descrição, foram analisadas as amostras: Matriz Pura e as amostras dopadas com: 0,5mol% de Érbio; 0,5mol% de Itérbio e 0,1mol%; 0,2mol%; 0,3%mol%; 1,0mol; e 2,0%mol% de Neodímio. Os resultados foram agrupados em dois conjuntos:

Grupo 01 – Matriz Pura e dopadas com: 0,5mol% de Érbio; 0,5mol% de Itérbio.

Grupo 02 – Matriz Pura e dopadas com: 0,1mol%; 0,2mol%; 0,3%mol%; 1,0mol; e 2,0%mol% de Neodímio.

Para o grupo 01, foram identificados os modos vibracionais, mas não foram observadas diferenças no posicionamento dos espectros quando se compara o da matriz vítrea com as amostras dopadas com Itérbio (Yb^{3+}) ou com Érbio (Er^{3+}). Com relação a intensidade, observou-se uma nítida diferença entre os espectros do vidro matriz quando comparado com o observado para aquela dopada com itérbio. Foi necessário separar o resultado obtido para a amostra dopada com Érbio, sendo necessário separa-lo dos demais, uma vez que seu espectro suprimiu o espectro encontrado para as demais, Figuras 6.7 e 6.8.

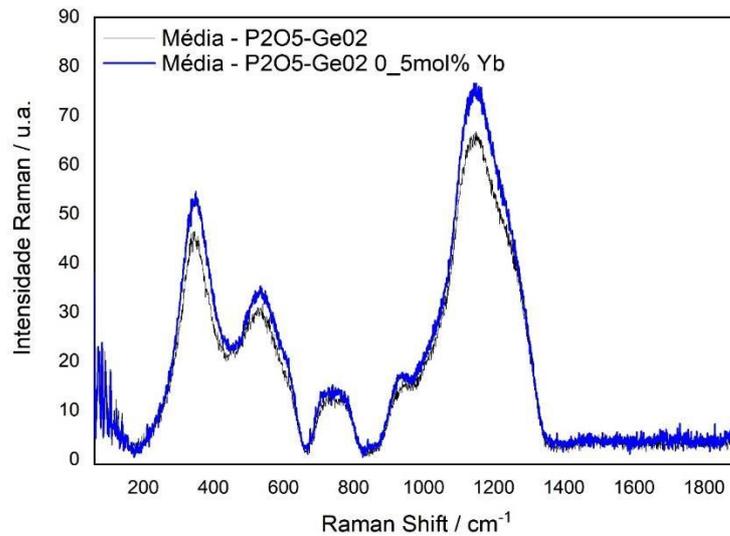


Figura 6.7 – Resultados das medidas usando a técnica de espectroscopia Raman para as amostras: Matriz (em preto) e 0,5mol%Yb (em azul). Fonte: Próprio Autor.

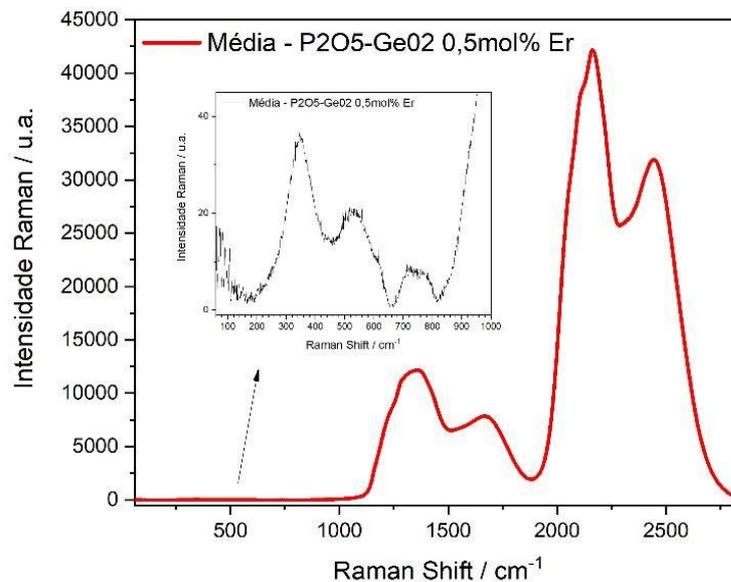


Figura 6.8 – Resultados das medidas usando a técnica de espectroscopia Raman para a amostras 0,5mol%Er (vermelho). A figura menor em destaque mostra a estrutura comum em todas as amostras. Fonte: Próprio Autor.

Para o grupo 02, (Figura 6.9) foram identificados os modos vibracionais, onde, não se observam diferenças no posicionamento dos espectros tanto da matriz vítrea quanto das amostras dopado com Neodímio (Nd^{3+}). Também não foi possível identificar através desse espectro as contribuições devido ao Neódimio.

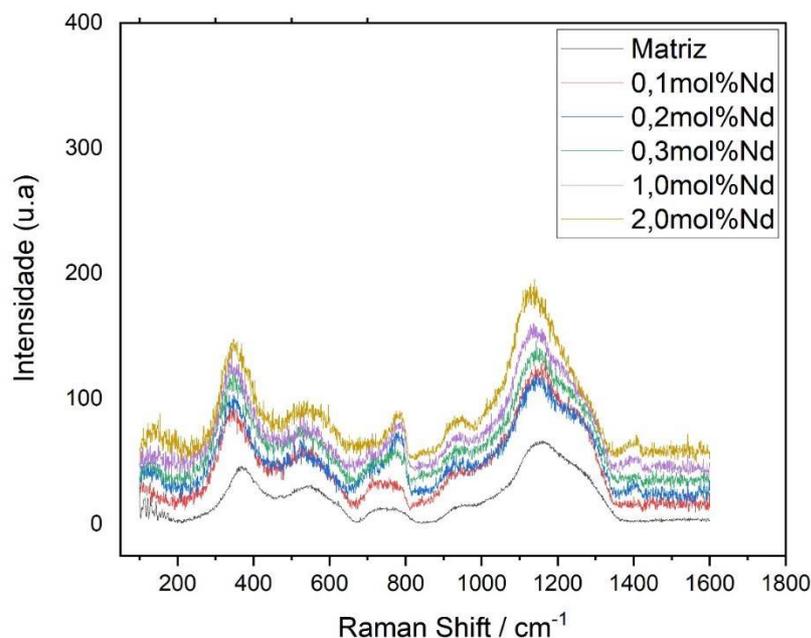


Figura 6.9 – Resultados das medidas usando a técnica de espectroscopia Raman para as amostras: Matriz Pura (Preto) e as amostras dopadas com: 0,1mol% (Vermelho); 0,2mol% (Azul); 0,3%mol% (Verde); 1,0mol% (Violeta Claro) e 2,0%mol% (Marrom) de Neodímio. Fonte: Próprio Autor.

Após ter sido feita a identificação da posição central de cada um dos picos, foi identificada a banda de cada pico central sendo assim identificadas as estruturas responsáveis por cada uma das bandas de vibração, como mostrada nos resultados tabela 6.10. Lembrando que o único dopante que provocou uma modificação/contribuição foi o érbio.

Tabela 6.10 - Estruturas relacionadas com os picos observados no Espectro de Raman. Adaptado [96, 97], Fonte: Próprio Autor.

Banda (cm ⁻¹)	Estruturas	Referencias
161 - 667	δ (Ge-O-Ge) de ⁽²⁾ Ge, ν_s (Ge-O-Ge) de ⁽²⁾ Ge, ν_s (Ge-O-Ge) com anel GeO ₄ de 4 membros; relacionado com ONP de ⁽²⁾ Ge em GeO ₄ com alto teor alcalino, δ (Ge-O-Ge) por tensão do anel.	96 e 97
161 - 667	ν_s (Ge-O-Ge) em anel de 3 membros, δ (Ge-O-P), ν_s (P-O-P), δ (Ge-O-Ge) por tensão dentro do anel dentro da rede.	96 e 97
667 - 842	ν (P-O-Ge), ν (P-O-P), ν_{as} (Ge-O-Ge) com unidade de ⁽²⁾ Ge e ⁽³⁾ Ge.	96 e 97
842 - 1385	ν_{as} (O-Ge-O) com unidade de ⁽³⁾ G, ν_s (PO ₂) unidade de P ⁽²⁾ , ν (Ge-O-P), ν_{as} (Ge-O-Ge) unidade de ⁽³⁾ Ge, ν_s (PO ₂) unidade de P ⁽²⁾ , ν_s (PO ₃ ²⁻) unidade de P ⁽¹⁾ , ν_s (PO ₂) unidade de P ⁽²⁾ ligada a um Ge, ν_{as} (PO ₂) unidade de P ⁽²⁾ , ν (P=O) unidade de P ⁽³⁾ .	96 e 97
1073 - 1877	ν_s (PO ₃ ²⁻), end groups of P ⁽¹⁾ units, ν_{as} (PO ₃ ²⁻) end groups of P ⁽¹⁾ units, ν_s (PO ₃ ²⁻) end groups of P ⁽¹⁾ units, ν_s (PO ₂ ⁻) P ⁽²⁾ units, ν_{as} (PO ₂ ⁻) P ⁽²⁾ units, ν (P=O) P ⁽³⁾ units	118 e 119
1877 - 2807		

Os vidros Matriz e Dopados com Érbio, Itérbio e Neodímio compartilham as mesmas bandas de vibrações, sendo que, na banda que vai de 161 – 667 cm⁻¹, foram identificados modos vibracionais mistos do tipo δ (Ge-O-Ge) e ν (Ge-O-Mn⁺), contudo, existe uma lacuna muito grande na identificação vibracional nessa faixa, sendo

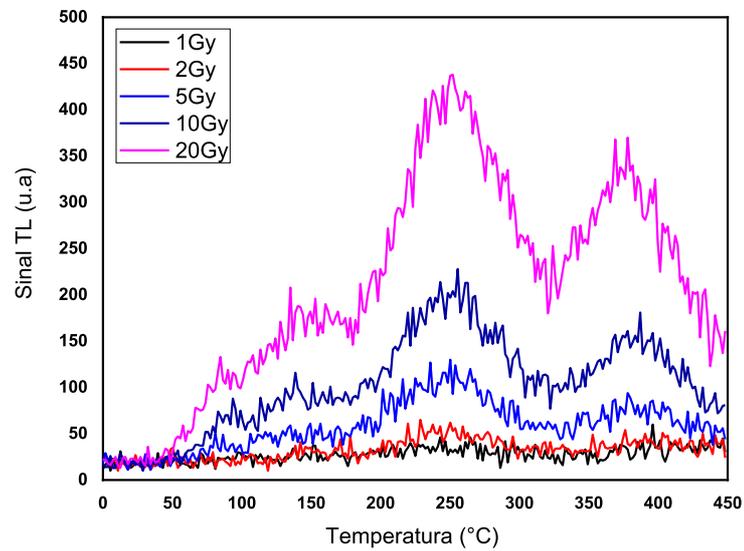
atualmente aceito na literatura que tais modos vibracionais também sejam combinações de modos vibracionais do tipo alongamento do $\nu(\text{Ge-O-Ge})$, com rede de 3 anéis de $\nu(\text{Ge-O-Ge})$ e deflexão P-O-Ge e $\delta(\text{P-O-Ge})$. Na banda que vai de $667 - 842 \text{ cm}^{-1}$ foi identificado modos vibracionais mistos, dos tipos, simétricos (P-O-Ge), $\nu(\text{P-O-P})$ e assimétricos $\nu_{\text{as}}(\text{Ge-O-Ge})$, que apresentam vibrações com $^{(2)}\text{Ge}$, $^{(3)}\text{Ge}$, ou seja, o componente germânio possuindo 2 e/ou 3 oxigênios pontes (BO) na sua estrutura local.

Na banda que vai de $842 - 1385 \text{ cm}^{-1}$ associada a faixa mais ampla de modos vibracionais foram encontrados vários modos vibracionais mistos de fosfatos combinado com germanatos, tanto simétricos, como $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ unidade de $\text{P}^{(2)}$, $\nu(\text{Ge-O-P})$, $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ unidade de $\text{P}^{(2)}$, $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3^-)$ unidade de $\text{P}^{(1)}$, $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ unidade de $\text{P}^{(2)}$ ligada a Ge, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ unidade de $\text{P}^{(2)}$, $\nu(\text{P=O})$ unidade de $\text{P}^{(3)}$ quanto os assimétricos tais como: $\nu_{\text{as}}(\text{O-Ge-O})$ unidade de $^{(3)}\text{Ge}$, $\nu_{\text{as}}(\text{O-Ge-O})$ unidade de $^{(3)}$, $\nu_{\text{as}}(\text{Ge-O-Ge})$ unidade de $^{(3)}\text{Ge}$.

6.5. Resultados Obtidos a partir das medidas de Termoluminescências

Através dos dados obtidos pelas medidas de termoluminescência, pode-se observar que a adição do elemento dopante muda o comportamento do espectro do caso onde se observa um pico para uma emissão onde aparecem dois picos, causada devido às mudanças estruturais que ocorrem no material, como mostram as Figuras 6.10 a e b.

(A)



(B)

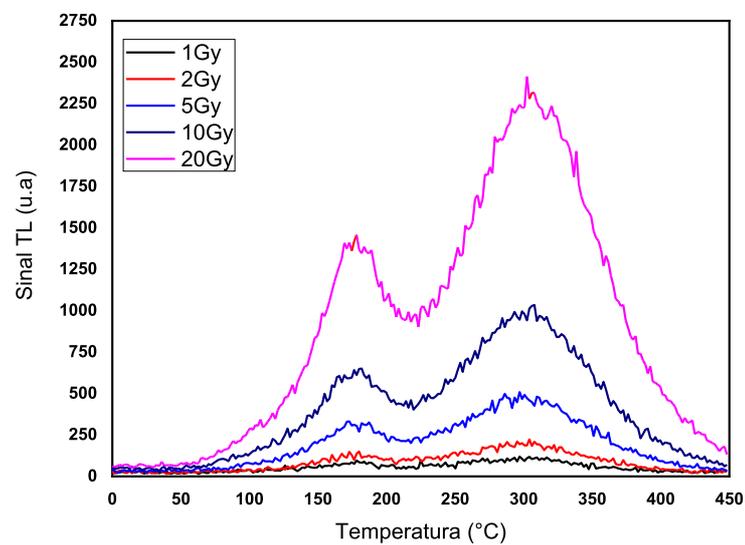


Figura 6.10 – Curva de emissão a e b apresenta as curvas termoluminescente para diferentes doses (1 a 20Gy) em função da temperatura para vidro fosfato não dopado e dopado com Er^{3+} , respectivamente. Fonte: Próprio Autor.

Pela relação entre as integrais de cada curva de temperatura com sua respectiva dose irradiada (é uma função sobre os dados experimentais) foram feitos ajustes para se obter as curvas de dose-resposta das amostras. Como as amostras utilizadas no estudo apresentam diferenças de tamanho e massa, questões estatísticas as respostas de cada amostra foram normalizadas por sua massa. A resposta termoluminescente do material apresentou comportamento linear na faixa de dose de 1-20 Gy (figura 6.11).

O fator de calibração experimental obtido com o ajuste linear desses pontos de dados para as amostras dopadas com Er^{3+} foi $(9,16 \pm 0,29) \times 10^3$ contagens Gy^{-1} , com uma reprodutibilidade das medidas melhor que 3,2%. O fosfato não dopado, como comparação, pode ter um ajuste linear e um limite de detecção inferior de 5Gy [120].

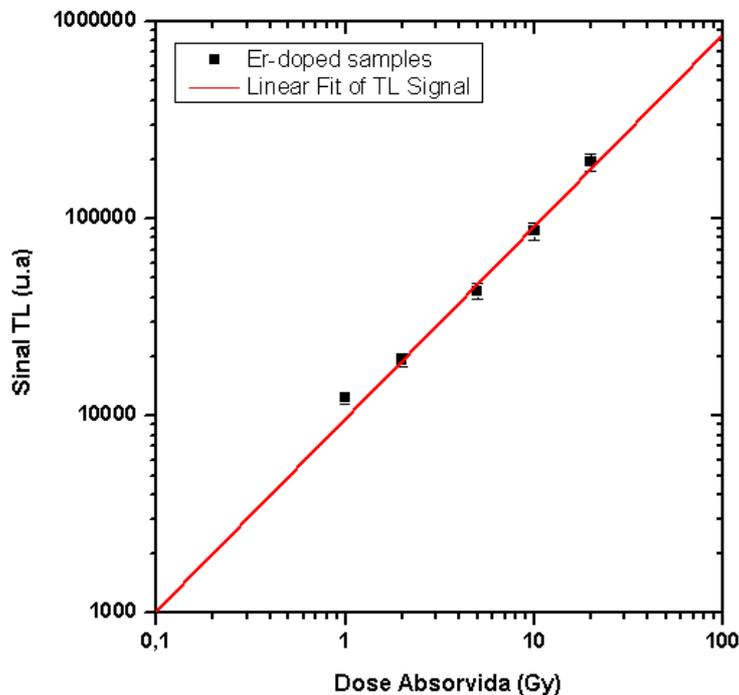


Figura 6.11 - Curvas de dose-resposta para os vidros de fosfato dopados com Er^{3+} e não dopados irradiados com doses 1 – 20Gy. Fonte: Próprio Autor.

Os resultados das investigações de termoluminescente mostraram o melhor desempenho na detecção de radiação usando os vidros dopados com Er^{3+} . As medidas de OSL não foram realizadas com as amostras não dopadas.

A Figura 6.12 apresenta os decaimentos obtidas das medidas OSL das amostras para doses variando de 1 a 20 Gy. Pode-se observar que os resultados OSL apresentam sensibilidade superior as obtidas por termoluminescência, com resposta inicial da ordem de 103 contagens.

Utilizando a mesma metodologia, a partir da integração da área total da resposta OSL experimental e normalizando o sinal emitido com a massa da alíquota, obteve-se uma curva dose-resposta apresentada na figura 6.13 [120].

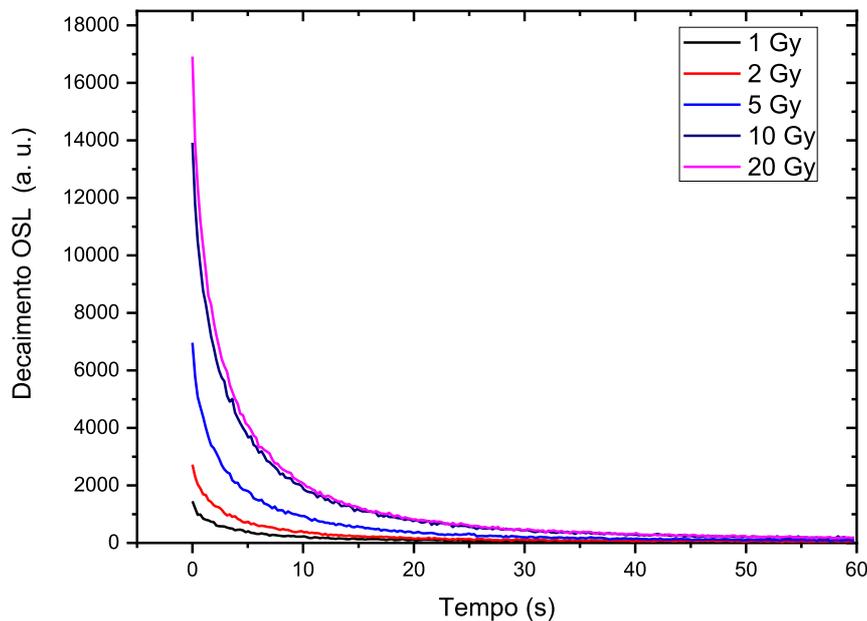


Figura 6.12 – Resultado das Medidas de decaimento de OSL das amostras dopadas com Érbio irradiadas com doses de 1 a 20 Gy. Fonte: Próprio Autor.

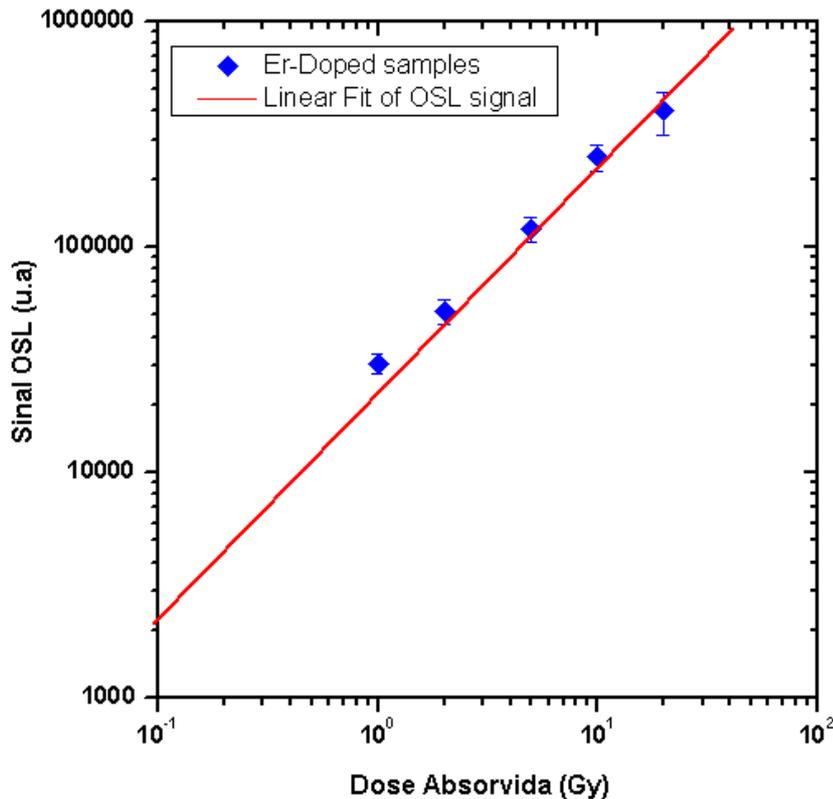


Figura 6.13 - Curvas de dose-resposta obtidas através das medidas OSL para o vidro de fosfato dopado com Er^{3+} . Fonte: Próprio Autor.

6.6. Resultados Obtidos a partir Medidas de Fotoluminescência

A fotoluminescência tem como objetivo, verificar a influência do dopante inserido no vidro base, isto é, analisar as suas influencias nas propriedades espectroscópicas das matrizes vítreas. Através dos resultados obtidos, foi possível determinar os Parâmetros de Judd-Ofelt.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos excitando com um laser de comprimento 808nm as amostras de vidro $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{GeO}_2$ dopadas com Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} . Os resultados obtidos mostram que a emissão derivada dos íons de Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} estas são centradas em diferentes comprimentos de onda e que para as

amostras dopadas com Nd^{3+} também se constatou que conforme aumenta a concentração, esse efeito deixa de ser linear.

As emissões de Fotoluminescência formam um conjunto contínuo de estados e também pela absorção $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ [110]. Como mostrado na figura 6,14.

No último caso, trata-se de um decaimento não radiativo de $^4\text{I}_{11/2}$ para $^4\text{I}_{13/2}$ com emissão adicional do estado $^4\text{I}_{13/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$. A emissão ampla corresponde ao desdobramento da transição eletrônica $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ devido à quebra da degenerescência.

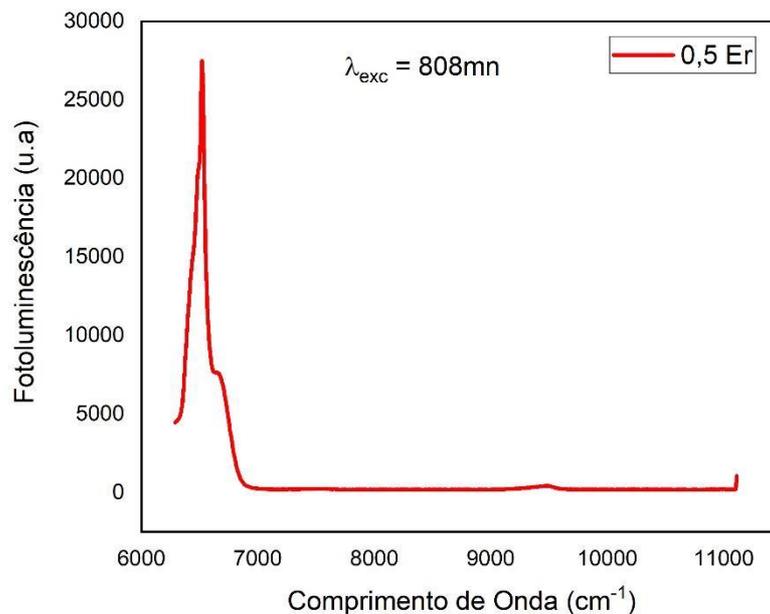


Figura 6.14 – Resultado obtido a partir da medida luminescência na região do infravermelho próximo para os vidros de fosfogermanato dopados com Er^{3+} (mol %). Fonte: Próprio Autor.

Para a amostra de Itérbio, observa-se através espectro de fotoluminescência do sistema vítreo dopado com Yb^{3+} , uma ampla emissão na faixa de 9000 a 11000 cm^{-1} . Os comprimentos de onda de emissão foram os mesmos que os comprimentos de onda de absorção estão localizados entre os comprimentos de onda de 9990

a 10256cm^{-1} , respectivamente, que são característica do espectro de emissão de íons Yb^{3+} [122].

Estas emissões discutidas anteriormente correspondem à divisão da transição eletrônica ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ devido à quebra da degenerescência. Foi possível verificar também que o aumento da intensidade não foi uniforme sendo que a taxa de aumento do pico centrados em 10000cm^{-1} foi maior do que o pico centrado em 10256cm^{-1} .

A figura 6.15 mostra a emissão da concentração de Yb^{3+} . A extinção da luminescência não é observada. Além disso, não foram obtidos espectros de emissões próximas a 8000cm^{-1} , o que pode ser considerado uma impressão digital dos efeitos de emissão cooperativa.

Ambos os fatos fornecem fortes evidências de que não há formação de aglomerados de Yb^{3+} no sistema, o que indica que este vidro é um bom candidato para aplicações fônicas ou na construção de dispositivos a laser. Como observação final, a matriz sem dopante apresenta emissão em torno de 9500cm^{-1} [122].

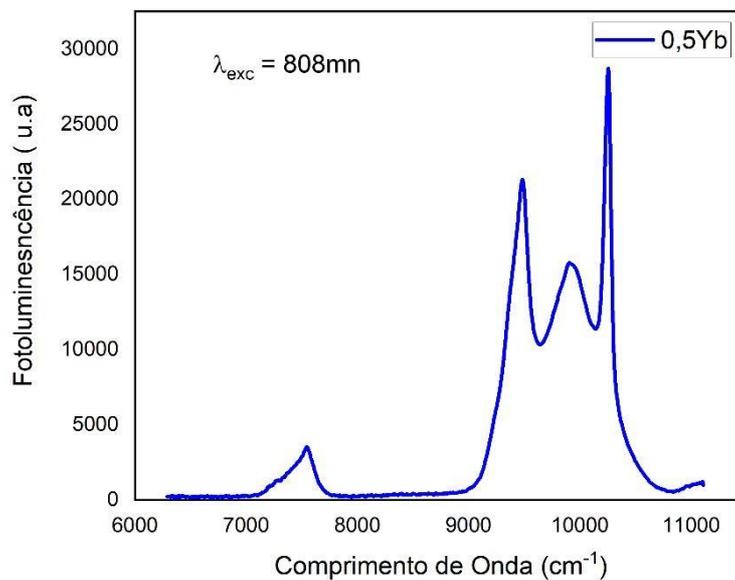


Figura 6.15 – Resultados das medidas de luminescência no infravermelho próximo para os vidros de fosfogermanato dopados com Yb^{3+} (mol %). Fonte: Próprio Autor.

Para as amostras de Neodímio, obtive um espectro luminescente situado entre os comprimentos de onda de 10526 a 11904cm^{-1} , como mostra a figura 6.16, a partir desse espectro, foram estudadas as concentrações de neodímio que varia de: 0,1; 0,2; 0,3; 1,0 e 2,0mol% de Nd^{3+} , motivadas pelas transições radiativas ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ características dos íons Nd^{3+} . Observa-se que as intensidades dos picos aumentam com o aumento da concentração de Nd_2O_3 . Entre as duas transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ estará a potencial transição de laser devido à sua maior seção de choque de emissão estimulada.

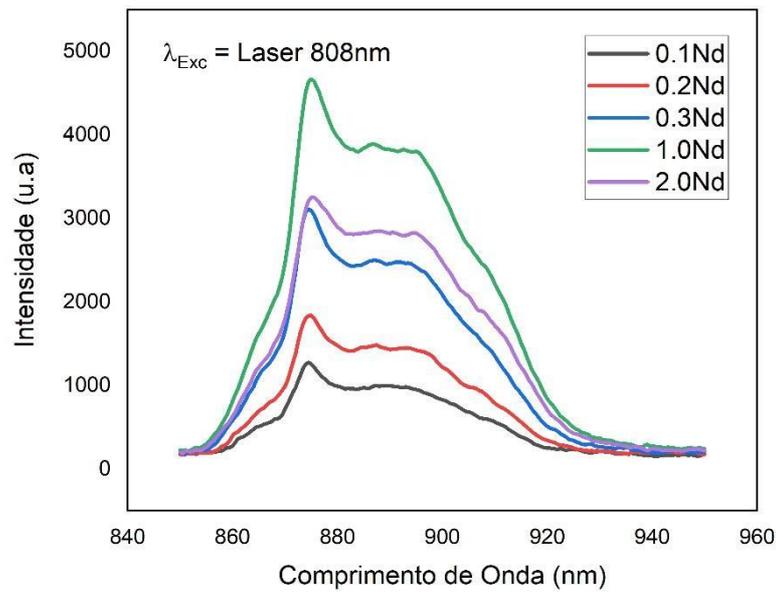


Figura 6.16 – Resultados das medidas de luminescência na região do infravermelho próximo Fonte: Próprio Autor.

A partir da análise dos resultados, foi possível identificar as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, mas que aparecem com pouca resolução. Esses picos são devidos à divisão Stark do nível ${}^4I_{9/2}$ devido ao campo elétrico local visto pelo átomo de Neodímio Segundo a literatura, para o nível ${}^4I_{9/2}$, ambas as simetrias de sítio resultariam em uma divisão nos níveis Stark e as posições dos picos não precisam ser necessariamente diferentes para os dois isômeros e isso pode ser um fator adicional para que a divisão não seja tão clara para este nível quanto é para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ [123].

Vidros dopados com neodímio produzindo para serem usados como amplificadores e lasers no comprimento de onda de 9433cm^{-1} têm sido amplamente estudados e relatados tanto em materiais em geral quanto em estruturas usadas como guias de onda [124 - 126]. Além disso, a emissão no estado fundamenta tem a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ em torno de $10752 - 11560\text{cm}^{-1}$ a qual é de interesse para a amplificação de sinal em aplicações ópticas integradas, na transmissão de dados em interconexões ópticas e em diagnósticos

médicos. No entanto, a eficiência nesta faixa de comprimento de onda não é tão grande quanto aquela do ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ que é devida à reabsorção por íons Nd^{3+} em seu estado fundamental.

6.7. Obtenção dos Parâmetros Judd-Ofelt

Para a determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt, utilizou-se os resultados obtidos através do uso das técnicas de caracterização apresentadas no capítulo 05.

Os cálculos foram feitos para as amostras dopadas com íons Terras Raras, visando conhecer em detalhes, as características peculiares de cada íon quando está inserido na matriz vítrea hospedeira. Os resultados são apresentados para dois grupos distintos:

1. Amostras dopadas com Érbio (0,5mol%).
2. Amostras dopadas com Neodímio (0,1; 0,2; 0,3; 1,0 e 2,0mol%).

A partir dos resultados da medida da massa e do volume das amostras, obteve-se os resultados da densidade de íons, como mostra à tabela 6.11.

Tabela 6.11 - Número de íons N por volume contido em cada amostra dopada com Terras Raras. Fonte: Próprio Autor.

Densidade de Ions de Er³⁺ (ions/cm³)	
Base (P ₂ O ₅ -GeO ₂)	0,0000
0,5mol%Er	2,52888E+19
Densidade de Ions de Yb³⁺ (ions/cm³)	
0,5mol%Yb	1,73567E+19
Densidade de Ions de Nd³⁺ (ions/cm³)	
0,1mol%Nd	5,08422E+18
0,2mol%Nd	1,03131E+19
0,3mol%Nd	1,62935E+19
1,0mol%Nd	3,2422E+19
2,0mol%Nd	6,60896E+19

Analisando a tabela 6.11 é possível reparar que, conforme a concentração de Nd aumenta (grupo 02) a densidade de íons referente a esse grupo também aumenta.

Para as amostras dopadas com Érbio e Itérbio (grupo 01), é possível notar que a densidade de íons da amostra dopada com Érbio é maior que o da amostra dopada com Itérbio.

Usando os valores obtidos para a densidade de íons e a teoria apresentada no capítulo 04, combinada com os dados da tabela 6.11, 6.12 e 6.13 e as áreas sob as bandas de transição do espectro (coeficiente de absorção α em função da energia E); obtidas através do programa Origin 2019, obtém-se os valores para as forças de osciladores experimentais.

Tabela 6.12 - Elementos da matriz de dipolo elétrico e magnético para os íons de Érbio, segundo a referência. Adaptado de [70].

Transições	Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	[U ²] ²	[U ⁴] ²	[U ⁶] ²
⁴ I _{13/2}	6515,7579	0,0195	0,1173	1,4316
⁴ I _{11/2}	10246,7071	0,0282	0,0003	0,3953
⁴ I _{9/2}	12523,5208	0	0,1733	0,0099
⁴ F _{9/2}	15376,75034	0	0,5354	0,4618
⁴ S _{3/2}	18364,4714	0	0	0,2211
² H _{11/2}	19234,1048	0,7125	0,4125	0,0925
⁴ F _{7/2}	20504,1048	0	0,1469	0,6266
⁴ F _{5/2}	22198,44	0	0	0,2232
⁴ F _{3/2}	22597,8894	0	0	0,1272
² G _{9/2}	24607,4003	0	0,0501	0,0001
⁴ G _{11/2}	26517,3656	0,9183	0,5262	0,1172
⁴ G _{9/2}	27434,3999	0	0,2416	0,1235
² G _{7/2} + ² K _{15/2}	27748,12925	0,0219	0,0215	0,1921
(² H ² G) _{9/2}	36448,06182	0	0,0501	0,0001
⁴ D _{7/2}	39135,18613	0	0,8921	0,0291
⁴ D _{3/2}	41177,13456	0	0	0,0126

Tabela 6.13 - Elementos da matriz de dipolo elétrico e magnético para os íons de Neodímio, Adaptado de [70]

Transições	Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	[U ²] ²	[U ⁴] ²	[U ⁶] ²
⁴ D _{5/2}	30395,14	0,0001	0,0567	0,0275
⁴ D _{1/2} + ⁴ D _{3/2}	28011,20	0,0000	0,4544	0,0170
² P _{1/2}	23310,02	0,0000	0,0367	0,0000
² D _{3/2} + ² G _{9/2}	21008,40	0,0000	0,0127	0,0013
⁴ G _{9/2} + ² H _{13/2}	19531,25	0,0114	0,0610	0,0718
⁴ G _{7/2}	19047,62	0,0550	0,1570	0,0553
⁴ G _{5/2}	17152,66	0,8979	0,4093	0,3590
² H _{11/2}	15974,44	0,0001	0,0001	0,0002
⁴ F _{9/2}	14662,76	0,0009	0,0092	0,0417
⁴ F _{7/2}	13404,83	0,0010	0,0499	0,6597
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	12453,30	0,0102	0,2451	0,5124
⁴ F _{3/2}	11428,57	0,0000	0,2293	0,0549

Os elementos da matriz de dipolo elétrico dos íons Grupo 01 e do Grupo 02 foram retirados da literatura, conforme indicados na referencia [70], e os valores de dipolo magnético, foram calculados através das Regras de Seleção. As Tabelas 6.14 e 6.15 mostram os resultados dos parâmetros de Judd-Ofelt para os vidros dopados com Érbio e Neodímio.

Tabela 6.14 - Parâmetros de Judd-Ofelt calculados para as amostras dopadas com Érbio. Fonte: Próprio Autor.

Parâmetros Judd-Ofelt	$\Omega_2(\text{cm}^2)$	2,5484E-20
	$\Omega_4(\text{cm}^2)$	4,8189E-21
	$\Omega_6(\text{cm}^2)$	3,5984E-21
	Root Mean Square	6,46396E-22
	$X = \Omega_4(\text{cm}^2)/\Omega_6(\text{cm}^2)$	1,339161391

Tabela 6.15 - Parâmetros de Judd-Ofelt calculados para as amostras dopadas com Neodímio. Fonte: Próprio Autor.

Parâmetros Judd – Ofelt					
	0,1mol%Nd	0,2mol%Nd	0,3mol%Nd	1,0mol%Nd	2,0mol%Nd
$\Omega_2(\text{cm}^2)$	1,84948E-21	1,59401E-21	1,76877E-21	1,56931E-21	2,20385E-21
$\Omega_4(\text{cm}^2)$	1,36525E-20	1,06343E-20	1,16914E-20	1,04651E-20	1,60507E-20
$\Omega_6(\text{cm}^2)$	3,88951E-20	3,01143E-20	3,22458E-20	2,88443E-20	4,37806E-20
Root Mean Square	1,42921E-20	1,1088E-20	1,20453E-20	1,07843E-20	1,65461E-20
$X = \Omega_4(\text{cm}^2)/\Omega_6(\text{cm}^2)$	0,351008809	0,353132352	0,362570617	0,362814673	0,36661646

Na literatura, entende-se que o primeiro parâmetro que é o Ω_2 está associado à natureza covalente do meio, conseqüentemente, quanto maior for o valor, maior será o caráter de covalência das ligações químicas, que resulta em uma menor simetria em torno do íon terra rara, ou seja, o quão o íon terra rara influenciou localmente [127 – 130].

Partindo desta consideração, pode-se afirmar que a amostra dopada com 0,5mol% de Érbio, apresentou uma menor simetria em torno do íon, seguida pela dopada com 2,0mol% e da dopada com 0,1mol% de Neodímio. Já a amostra dopada com 1,0 mol% de Neodímio apresentou simetria melhor em torno do íon, seguidas pelas dopadas com 0,2mol% e 0,3mol% de Neodímio.

O segundo parâmetro apresentado nas tabelas 6.14 e 6.15, é o Ω_4 que dá uma estimativa do quão o potencial de longo alcance do campo cristalino foi influenciado pela aproximação dos íons terras raras, também é associado a viscosidade do meio [127 – 130]. Neste sentido, foi possível notar que, as amostras dopadas com: 2,0mol%; 0,1mol% e 0,3mol% de Neodímio influenciaram mais o potencial de longo alcance, já as amostras dopadas com: 1,0mol% e 0,2mol% de Neodímio influenciaram menos. Mas a amostra que menos influenciou o potencial de longo alcance do campo cristalino foi a dopada com 0,5mol% de Érbio.

Já o parâmetro Ω_6 é associado a rigidez, ou seja, o quão forte é o acoplamento entre os orbitais 4f e 5d que induz um aumento nas absorções 4f – 4f [127 – 130]. No caso desse estudo, observou-se, que as amostras dopadas com Neodímio apresentaram o parâmetro Ω_6 superior a amostra dopada com Érbio, o que permite dizer que, apresentam um acoplamento orbital 4f e 5d maiores que no caso da amostra dopada com Érbio.

A comparação do terceiro parâmetro Ω_6 com o segundo parâmetro Ω_4 , permitindo fazer uma associação a rigidez da amostra, pode-se observar que a variação do parâmetro Ω_6 com Ω_4 foi relativamente grande, isso indica que as amostras produzidas apresentam uma certa flexibilidade [127 – 130]. Logo temos que as amostras de dopadas com Neodímio apresentam uma flexibilidade maior do que aquela amostra dopada com Érbio.

Outro fator importante é o X, representado nas tabelas 6.14 e 6.15, pois quanto menor ele for, mais intensa será a luminescência relacionada à transição do estado excitado para o estado fundamental, ou seja, melhor será a emissão de fótons das amostras [127 – 130]. Observou-se nesse estudo que as amostra dopadas com Neodímio (quanto menor foi a concentração de dopante, melhor foi a luminescência) apresentaram uma luminescência melhor do que quando amostra foi dopada com Érbio.

Através dos resultados mostrados na Tabela 6.14, foi feita uma comparação com alguns resultados retirados da literatura (Tabela 6.16), nessa comparação, foi considerado o resultado obtidos para a amostra dopada com 0,5mol% (amostra destacada de amarelo).

Tabela 6.16 – Comparativa para análises dos resultados calculados. Adaptado de [131]. Fonte: Próprio Autor.

Comparação

Vidro	Concentração de Érbio (mol%)	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$X = \Omega_4 / \Omega_6$
Fosfato [131]	1,0	4,839E-20	0,999E-20	1,181E-20	0,841
Telúrio [131]	1,0	6,26E-20	1,56E-20	1,06E-20	1,472
Germanato [131]	1,0	5,81E-20	0,85E-20	0,28E-20	3,035
Silicato [131]	1,0	4,23E-20	1,04E-20	0,61E-20	1,701
Flúor-Fosfato[131]	1,0	2,91E-20	1,63E-20	1,26E-20	1,293
Fosfogermanato [Esse Trabalho]	0,5	2,5484E-20	4,8189E-21	3,5984E-21	1,33916

Através dos resultados obtidos para os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_i) calculados para a amostra sintetizada, pode-se observar que o Ω_2 obtido para o vidro Fosfogermanato dopado com 0,5mol% de Érbio (em destaque amarelo na Tabela 6.16), apresentou um valor abaixo dos valores encontrados na literatura, isso significa que

o vidro apresenta baixa covalência das ligações químicas e uma simetria maior em torno do íon Terra Rara (Érbio) em comparação com os vidros mostrados na Tabela 5.9.

O parâmetro Ω_4 apresentou um valor abaixo dos valores encontrados na literatura, sendo esse parâmetro associado ao potencial de longo alcance do campo cristalino.

Já sobre Ω_6 pode-se comparar que a amostra dopada com Érbio apresentou um valor a baixo dos valores encontrados na literatura, isto nos diz que, a amostra apresenta baixo acoplamento dos orbitais 4f e 5d, resultando em uma baixa absorção 4f – 4f encontradas na literatura.

Observou que o parâmetro X apresentou um valor intermediário, sendo um resultado menor em relação aos vidros germanatos e silicatos, contudo, um valor maior que os vidros fosfatos, telúritos e flúor-fosfatos. Logo pode-se afirmar que uma luminescência mediana, segundo a análise dos parâmetros.

Através dos resultados mostrados na Tabela 6.15, podemos comparar com alguns resultados retirados da literatura (Tabela 6.17), sendo para caráter de comparação, será considerado o resultado da amostra dopada com 1,0mol% (amostra destacada em amarelo).

Tabela 6.17 – Comparativa para análises dos resultados calculados. Adaptado de [127 – 130] e Fonte: Próprio Autor.

Comparação

Vidro	Concentração de Neodímio (mol%)	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$X=\Omega_4/\Omega_6$
Borofosfato	1,0	1,61E-20	0,56E-20	6,04E-20	0,09
Fosfato	1,0	3,6E-20	5,0E-20	5,5E-20	0,91
Germanato	1,0	3,58E-20	3,41E-20	3,68E-20	0,93
Silicato	1,0	4,71E-20	4,54E-20	5,05E-20	0,90
Flúor-Fosfato	1,0	4,63E-20	2,55E-20	6,79E-20	0,91
Fosfogermanato	1,0	1,56931E-21	1,04651E-20	2,88443E-20	0,36281

Através dos resultados obtidos para os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_i) calculados para as amostras sintetizadas, pode-se observar que o Ω_2 obtido para o vidro Fosfogermanato dopado com 1,0mol% de Neodímio (Em destaque na Tabela 6.17), também apresentou valor abaixo dos valores encontrado na literatura, logo, o vidro apresentou baixa covalência das ligações químicas e maior simetria em torno do íon Terra Rara (Neodímio), tabela 6.17.

O parâmetro Ω_4 também apresentou valor abaixo dos valores encontrados na literatura, somente sendo maior que o vidro Borofosfato.

Já sobre Ω_6 , pode-se observar que a amostra dopada com Neodímio também resultou em um valor a baixo dos valores encontrados na literatura, isto nos diz que, a amostra apresenta baixo acoplamento dos orbitais 4f e 5d, resultando em uma baixa absorção 4f – 4f encontradas na literatura

O parâmetro X apresentou um valor baixo, apresentando melhor resultado que vidros compostos de Germanatos, Silicatos, Telúritos, Flúor-Fosfatos e Fosfatos, entretendo apresentou um valor maior que os vidros Boro-fosfato.

6.8. Fibra Ópticas

Como o intuito de dar uma aplicabilidade ao vidro desenvolvido neste trabalho, foi observado no processo de sintetização das amostras, que as mesmas, apresentaram uma viscosidade adequada para fibras ópticas. Algumas fibras chegaram a ser produzidas no laboratório, figura 6.17.

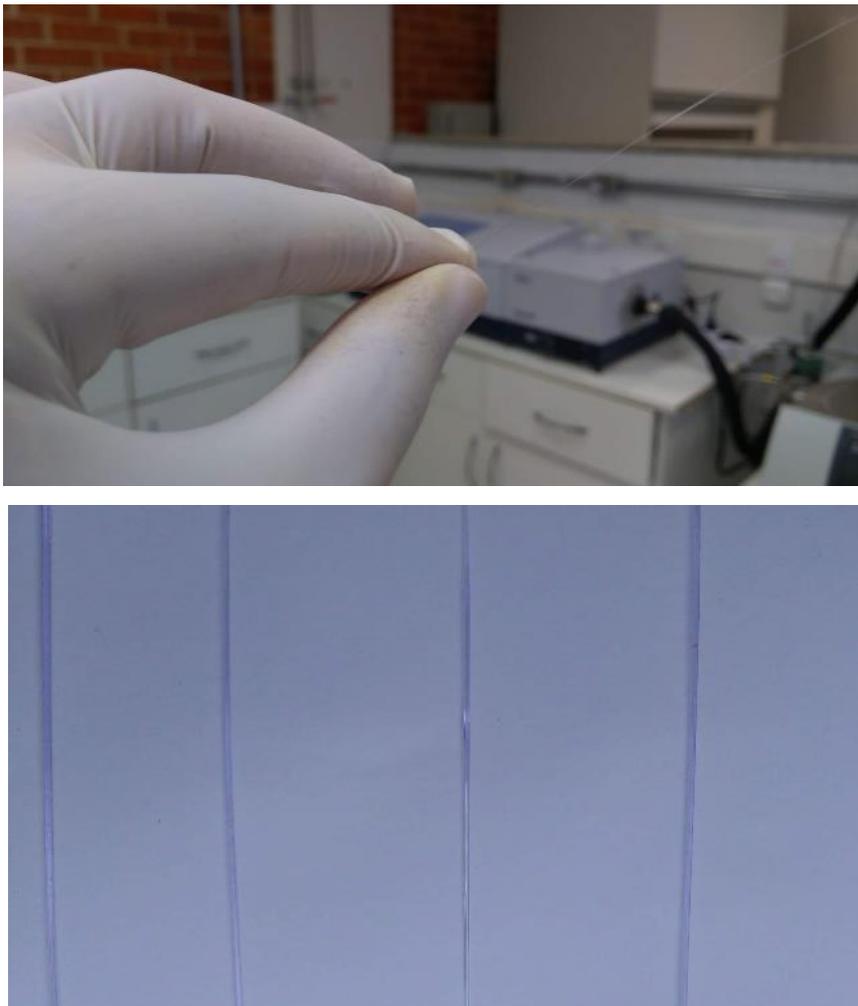


Figura 6.17 – Fibra óptica constituída do vidro dopado com Neodímio. Fonte: Próprio Autor.

Contudo não foram feitos ensaios estruturais ou ópticas, porque a proposta desse trabalho estava focada na síntese e características dos vidros e também porque na Universidade Federal

de Juiz de Fora não dispõe de laboratórios exclusivos para essa análise.

Mas o presente trabalho abriu um novo caminho a ser seguido com essa linha de pesquisa, possibilitando futuras colaborações com outras pesquisas especializadas na síntese e estudo das fibras óptica.

Capítulo 07

Conclusão

A partir dos resultados obtidos onde nesse trabalho, onde usou as técnicas de caracterização (Índice de Refração, Densidade, Absorção Óptica, Termoluminescência e Fotoluminescência), foram possíveis constatar que os vidros fosfatos - germanatos dopados com Érbio, Itérbio e Neodímio apresentaram resultados satisfatórios, pois foi possível mapear o comportamento do dopante nas propriedades óticas da matriz.

Foi possível demonstrar que, o vidro objeto de estudo desse trabalho apresentou ótima viscosidade para ser aplicado na construção de fibras óticas.

Os Vidros também apresentaram resultados satisfatórios na aplicação de dosimetria, ou seja, como filtros de radiação.

Conclui-se que todos os objetivos deste trabalho foram alcançados, uma vez que os vidros fosfato de germânio desta pesquisa se mostraram promissores na área de materiais vítreos, sobretudo em telecomunicação.

A1 - Regras de Seleção

A interação dos íons Terras Raras inseridos em uma matriz hospedeira com a radiação eletromagnética pode dar origem às transições entre os níveis de energia. Essas transições entre dois estados eletrônicos dos íons Terras Raras ocorrem predominantemente via mecanismo de dipolo elétrico. Embora as transições criem mecanismos de dipolo magnético permitidas pela regra de seleção, suas contribuições são muito pequenas (de 10 a 100 vezes menor do que as de dipolo elétrico) [105]. Assim, tanto as transições dipolares elétricas quanto as magnéticas são regidas por regras de seleção e suas intensidades dependem dos elementos de matriz, dos operadores de dipolo elétrico e de dipolo magnético associado [64]. Para um íon livre, de simetria esférica, as transições de dipolo elétrico que ocorrem entre dois níveis que cumpram as condições estabelecidas pela regra de Laporte [104], que diz que as transições entre estados de mesma paridade (dentro de uma mesma configuração) de suas respectivas funções de onda são proibidas por dipolo elétrico, ou seja:

$$\Delta l = 0, \pm 1 \quad (\text{A.1})$$

Outra regra de seleção para as transições do tipo dipolo elétrica são aquelas com $\Delta S=0$, no qual as transições eletrônicas não podem ocorrer entre estados espectroscópicos com multiplicidade de spins diferentes $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = L + S$). Assim, as transições $4f - 4f$ violariam várias regras de seleção e, portanto, não deveriam ocorrer por dipolo elétrico entre estados $4f$ puros. No entanto, algumas das transições que violam estas regras foram observadas, com altas intensidades. Exemplos dessas transições são $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} ($\Delta J=6$), a $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} ($\Delta J=2$), e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} ($\Delta J=4$).

Em 1937, com a publicação do trabalho de Van Vleck [64], iniciou-se um interesse maior em se estudar as origens das intensidades das transições eletrônicas $f - f$. Em seu trabalho ele propunha que as

linhas intensas e finas observadas nos espectros dos íons Terras Raras trivalentes podiam ser atribuídas tanto às transições dentro da configuração $4f^n$, como às transições entre essas e a configuração de mais alta energia, $4f^{n-1}5d$, de acordo com a regra de seleção de paridade, $\Delta l = 0, \pm 1$. Na última casa as transições ocorreriam por um mecanismo de dipolo elétrico permitido, mas no caso prévio, poderiam ocorrer apenas por mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Então Van Velck calculou as intensidades esperadas com base em cada um desses mecanismos e concluiu que: já que a intensidade esperada por mecanismo de dipolo elétrico era muito maior do que aquela observada experimentalmente (excluindo assim, a possibilidade de transições $f - d$), qualquer um dos outros mecanismos poderia ocorrer. Anos mais tarde surgiram propostas bem-sucedidas que consideravam que os estados $4f$ dos íons Terras Raras não seriam puros, mas sim que seriam bem descritos como uma “mistura” de suas funções de onda com aquelas da configuração $4f^{n-1}5d$. Dessa maneira, a paridade dos estados resultantes dessa mistura não seria mais definida como para os estados puros, e assim as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico forçado. Essas propostas resultaram no desenvolvimento da conhecida teoria de *Judd – Ofelt* [50 e 51], que em trabalhos independentes, descreveram as transições observadas via dipolo elétrico forçado para os estados da configuração $4f$, que serão descritos na próxima seção.

Semelhante à radiação de um dipolo elétrico, nos íons Terras Raras também podem ocorrer transições do tipo dipolo magnético e mesmo radiações múltiplas de dipolos magnéticos (tais como quadrupolo e hexadecápolo). Essas transições de dipolos magnéticos são permitidas pela paridade entre estados $4f^n$ e sujeita às seguintes regras de seleção:

$$\Delta l = \Delta L = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta S = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$|\Delta J| = 0, \pm 1 \quad (\text{A.4})$$

Nas matrizes vítreas, os dois tipos de transições tanto a dos dipolos elétricos quanto a dos magnéticos são observáveis. A simetria local ocupada pelo íon Terra Rara, no entanto, resulta em diferentes probabilidades de transições entre os níveis. As transições eletrônicas entre os níveis de energia podem ser classificadas em duas categorias:

- Transições Radiativas – são aquelas que envolvem absorção ou emissão de um fóton. Para essas transições tem-se recorrido à teoria de *Judd – Ofelt*, no qual se pode obter a taxa de decaimento radioativo, bem como o tempo de vida radioativa, os materiais dopados com íons Terras Raras, conforme será discutido na próxima seção.
- Transições não radiativas – que resultam na geração de calor do sistema, e que serão discutidas um pouco mais adiante.

B1 - Acoplamento de Russel-Saunders

Sejam L o momento angular orbital total, S o spin total e $J = L + S$ o momento angular total. Os operadores J , L e S aproximadamente comutam com H_0 , ou seja, na ausência de campo magnético (J sempre comuta, mas L e S comutam apenas se pudermos desprezar o acoplamento spin-órbita $L.S$, este sendo importante apenas para átomos pesados). Desta forma, os diferentes estados eletrônicos serão descritos pelos números quânticos: L , L_z , S , S_z , J , J_z , que correspondem aos operadores mostrados na Tabela B1[121].

Tabela B1. – Operadores de momento angular relevantes para o magnetismo atômico e seus respectivos autovalores. Adaptado de [121]

Operadores	Autovalores
L^2	$L(L+1)$
L_z	L_z
S^2	$S(S+1)$
S_z	S_z
J^2	$J(J+1)$
J_z	J_z

Quando diversos elétrons estão presentes num subnível a soma de L e S dá origem ao número quântico J. Esse acoplamento é chamado de acoplamento de Russel-Saunders ou simplesmente acoplamento LS. Assim, L, S e J podem ser combinados para determinar um estado espectroscópico completo [121]:

$$^{(2S+1)}L_J \quad (B1)$$

Onde $(2S+1)$ é a multiplicidade, como exemplo temos que: o termo 3D_2 (lê-se triplete D dois) indica um estado D (ou seja, $L = 2$), multiplicidade igual a três (portanto $S = 1$ e o número de elétrons desemparelhados é 2) e número quântico de momento angular total $J = 2$) [121].

C1 - Medidas, Erros e Propagação de Erros

Normas e metrológicas fazem parte da linguagem científica. O leitor interessado em aprofundar seus conhecimentos poderá recorrer às referências utilizadas nesse trabalho. O intuito aqui é, de modo bem simples, descrever o procedimento de caráter estatístico utilizado para descrição e análises dos resultados obtidos

O objetivo de uma medição é fazer uma comparação entre o objeto com uma determinada escala conhecida, a fim de obter um valor para o objeto a ser medido, isto é, o valor da grandeza específica a ser medida. Uma medição começa, portanto, com uma especificação apropriada do mensurando, do método de medição e do procedimento de medição.

C1.2 - Estatísticas

A média, o desvio padrão e o desvio padrão da média, para um conjunto finito com n dados podem ser estimados aplicando as equações abaixo.

- Média de uma amostra com n valores

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i \quad (C.1)$$

Onde, \bar{x} é o valor médio de uma amostra com n valores, n é número de medidas e x_i é a i -ésima medida.

- Desvio Padrão de uma Amostra

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (C.2)$$

Onde, σ_x é o desvio padrão de uma amostra, \bar{x} é o valor médio de uma amostra com n valores, n é número de medidas e x_i é a i -ésima medida.

- Desvio Padrão da Média com n Valores

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{(n-1).n} \sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} \quad (C.3)$$

Onde, $\sigma_{\bar{x}}$ é Desvio Padrão da Média com n Valores. σ_x é o desvio padrão de uma amostra, \bar{x} é o valor médio de uma amostra com n valores, n é número de medidas e x_i é a i -ésima medida.

C1.3 - Propagação de Erros ou Desvios

Na maioria dos experimentos, a medição de uma grandeza R de interesse é feita de maneira indireta, sendo esta grandeza obtida a partir de medidas de n grandezas primárias $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_k, \dots, x_n\}$. O cálculo de R é feito a partir de uma função conhecida das grandezas primárias. Estas grandezas são também denominadas grandezas de entrada, enquanto a grandeza R é denominada grandeza de saída. Um exemplo é o cálculo da densidade de um objeto (grandeza R), no qual se mede a

massa e o volume do corpo. As grandezas massa e volume são chamadas grandezas de entrada. Os valores das grandezas de entrada provêm, todos ou em parte, de medições diretas. Em linguagem formal escrevemos:

$$R = R\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_k, \dots, x_n\} \quad (C.4)$$

Utilizando aproximações e um grande número de medidas (amostras), pode-se admitir que o valor médio seja considerado o valor verdadeiro. Da mesma forma, a incerteza padrão pode ser considerada como o desvio padrão verdadeiro. Fazendo um desenvolvimento matemático apropriado, tem-se uma expressão para o cálculo da incerteza padrão da grandeza de saída.

$$\sigma_{\bar{R}} = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial x_1}\right)^2 \cdot (\sigma_{\bar{x}_1})^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2}\right)^2 \cdot (\sigma_{\bar{x}_2})^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n}\right)^2 \cdot (\sigma_{\bar{x}_n})^2} \quad (C.5)$$

Esta expressão para a incerteza padrão da grandeza de saída, também é chamada de incerteza padrão combinada, é utilizada quando as grandezas de entrada $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_k, \dots, x_n\}$ são medidas repetidas vezes, gerando valores médios \bar{x}_n e desvios padrão das médias $\sigma_{\bar{x}_n}$.

Em muitas situações não é necessário muito rigor quanto à exatidão nos valores das incertezas combinadas, sendo aceitável que sejam usadas expressões para obter valores aproximados das grandezas de interesse. Neste caso, quando é realizada apenas uma medição isolada (e não uma série de medições) deve-se usar o conceito de limite máximo de erro.

Consideramos o caso em que se deseja calcular a incerteza padrão propagada no valor de uma grandeza de saída R , com relação funcional do tipo $R = a + b$. São realizadas medições diretas das grandezas de entrada a e b , com suas respectivas incertezas padrão $\sigma_{\bar{a}}$ e $\sigma_{\bar{b}}$. Neste caso, as grandezas a e b são equivalentes às grandezas x_1 e x_2 contidas na equação, da qual se obtém:

$$\sigma_{\bar{R}} = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial a}\right)^2 \cdot (\sigma_{\bar{a}})^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial b}\right)^2 \cdot (\sigma_{\bar{b}})^2} \quad (C.6)$$

$$\sigma_{\bar{R}} = \sqrt{(\sigma_{\bar{a}})^2 + (\sigma_{\bar{b}})^2}$$

Sendo a forma final para a grandeza combinada e sua incerteza padrão combinada escrita como:

$$R \pm \sigma_{\bar{R}} = (\bar{a} + \bar{b}) \pm \sqrt{(\sigma_{\bar{a}})^2 + (\sigma_{\bar{b}})^2} \quad (C.7)$$

Na Tabela C1 são apresentadas as expressões para o cálculo da incerteza padrão em grandezas combinadas, utilizando a propagação de erro para as diversas relações funcionais.

Tabela C1- Expressões usadas para os cálculos das incertezas combinadas ou propagadas de algumas grandezas R que possuem formas funcionais simples. Fonte: Próprio Autor.

Relação funcional	Erro propagado
$\bar{R} = R (\bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \dots + \bar{a}_n)$	$\sigma_{\bar{R}} = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial x_1}\right)^2 \cdot (\sigma_{\bar{x}_1})^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2}\right)^2 \cdot (\sigma_{\bar{x}_2})^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n}\right)^2 \cdot (\sigma_{\bar{x}_n})^2}$
$\bar{R} = \bar{a} + \bar{b}$	$\sigma_{\bar{R}} = \sqrt{(\sigma_{\bar{a}})^2 + (\sigma_{\bar{b}})^2}$
$\bar{R} = \bar{a} \cdot \bar{b}$ ou $\bar{R} = \frac{\bar{a}}{\bar{b}}$	$\frac{\sigma_{\bar{R}}}{\bar{R}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\bar{a}}}{\bar{a}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\bar{b}}}{\bar{b}}\right)^2}$
$\bar{R} = a^{-r}$	$\frac{\sigma_{\bar{R}}}{\bar{R}} = r \cdot \frac{\sigma_{\bar{a}}}{\bar{a}}$
$\bar{R} = \ln(\bar{a})$	$\sigma_{\bar{R}} = \frac{\sigma_{\bar{a}}}{\bar{a}}$
$\bar{R} = e^{\bar{a}}$	$\frac{\sigma_{\bar{R}}}{\bar{R}} = \sigma_{\bar{a}}$

C1.4 - Medidas de Densidades

Para calcular a densidade de um vidro, é preciso medir a massa juntamente com as dimensões de: comprimento, altura e largura. Tais cálculos foram realizados utilizando equipamentos de alta precisão, como: um paquímetro que possui escala de 0,05 mm e uma balança que possui sua escala de 0,0001g.

Foram efetuadas 5 medições de massa, mostradas na tabela C2, 3 medidas de altura, mostrada na tabela C3, 3 medidas do comprimento,

mostradas na tabela C4 e 9 medidas de largura, mostrada na tabela C5, a fim de obter o melhor valor estatístico. Os resultados obtidos foram:

Tabela C2 - Medida das Massas. Fonte: Próprio Autor.

<i>Massa (g)</i>										
	Medida 01	Medida 02	Medida 03	Medida 04	Medida 05	Média	Desvio Padrão	Incerteza do Instrumento	Desvio Padrão do Valor Médio	Erro Padrão
Base	0,39390	0,39370	0,39410	0,39380	0,39370	0,39380	0,00017	0,00001	0,00007	0,00008
0,5mol%Er	0,22100	0,22110	0,22120	0,22100	0,22100	0,22100	0,00009	0,00001	0,00004	0,00004
0,5mol%Yb	0,44810	0,44800	0,44790	0,44800	0,44810	0,44800	0,00008	0,00001	0,00004	0,00004
<i>Massa (g)</i>										
	Medida 01	Medida 02	Medida 03	Medida 04	Medida 05	Média	Desvio Padrão	Incerteza do Instrumento	Desvio Padrão do Valor Médio	Erro Padrão
0,1mol%Nd	0,95410	0,95400	0,95400	0,95400	0,95400	0,95400	0,00004	0,00001	0,00002	0,000022
0,2mol%Nd	0,82630	0,82650	0,82620	0,82650	0,82630	0,82630	0,00013	0,00001	0,00006	0,000061
0,3mol%Nd	0,36800	0,36850	0,36800	0,36800	0,36780	0,36800	0,00026	0,00001	0,00012	0,000117
1,0mol%Nd	0,31150	0,31160	0,31170	0,31160	0,31170	0,31160	0,00008	0,00001	0,00004	0,000039
2,0mol%Nd	0,42100	0,42080	0,42080	0,42060	0,42040	0,42080	0,00023	0,00001	0,00010	0,000102

Tabela C3 - Medida das Alturas. Fonte: Próprio Autor.

<i>Altura (cm)</i>								
	Medida 01	Medida 02	Medida 03	Média	Desvio Padrão	Incerteza do Instrumento	Desvio Padrão do Valor Médio	Erro Padrão
Base	1,075	1,075	1,070	1,073	0,003	0,005	0,002	0,005
0,5mol%Er	0,980	0,965	0,970	0,972	0,008	0,005	0,004	0,007
0,5mol%Yb	0,895	0,900	0,905	0,900	0,005	0,005	0,003	0,006
<i>Altura (cm)</i>								
	Medida 01	Medida 02	Medida 03	Média	Desvio Padrão	Incerteza do Instrumento	Desvio Padrão do Valor médio	Erro Padrão
0,1mol%Nd	1,620	1,610	1,615	1,615	0,005	0,005	0,003	0,006
0,2mol%Nd	1,545	1,610	1,575	1,575	0,033	0,005	0,019	0,019
0,3mol%Nd	0,940	0,885	0,910	0,910	0,028	0,005	0,016	0,017
1,0mol%Nd	1,015	1,030	1,040	1,030	0,013	0,005	0,007	0,009
2,0mol%Nd	1,080	1,075	1,060	1,075	0,010	0,005	0,006	0,008

Tabela C4 - Medida dos Comprimentos. Fonte: Próprio Autor.

<i>Comprimento (cm)</i>								
	Medida 01	Medida 02	Medida 03	Média	Desvio Padrão	Incerteza do Instrumento	Desvio Padrão do Valor Médio	Erro Padrão
Base	0,530	0,595	0,580	0,568	0,034	0,005	0,020	0,020
0,5mol%Er	0,510	0,525	0,530	0,522	0,010	0,005	0,006	0,008
0,5mol%Yb	0,920	0,920	0,900	0,913	0,012	0,005	0,007	0,008
<i>Comprimento (cm)</i>								
	Medida 01	Medida 02	Medida 03	Média	Desvio Padrão	Incerteza do Instrumento	Desvio Padrão do Valor Médio	Erro Padrão
0,1mol%Nd	0,910	0,960	0,940	0,940	0,025	0,005	0,015	0,015
0,2mol%Nd	0,965	0,995	1,010	0,995	0,023	0,005	0,013	0,014
0,3mol%Nd	0,660	0,745	0,725	0,725	0,044	0,005	0,026	0,026
1,0mol%Nd	0,905	0,905	0,900	0,905	0,003	0,005	0,002	0,005
2,0mol%Nd	0,820	0,825	0,830	0,825	0,005	0,005	0,003	0,006

Tabela C5 - Medida das Larguras. Fonte: Próprio Autor.

<i>Espessura (Cm)</i>														
	Medida 01	Medida 02	Medida 03	Medida 04	Medida 05	Medida 06	Medida 07	Medida 08	Medida 09	Média	Desvio Padrão	Incerteza do Instrumento	Desvio Padrão do Valor Médio	Erro Padrão
Base	0,230	0,220	0,215	0,225	0,240	0,230	0,235	0,235	0,230	0,229	0,008	0,005	0,003	0,006
0,5mol%Er	0,150	0,155	0,150	0,165	0,160	0,170	0,150	0,160	0,165	0,158	0,008	0,005	0,003	0,006
0,5mol%Yb	0,200	0,190	0,180	0,205	0,200	0,185	0,180	0,200	0,190	0,192	0,009	0,005	0,003	0,006
<i>Espessura (Cm)</i>														
	Medida 01	Medida 02	Medida 03	Medida 04	Medida 05	Medida 06	Medida 07	Medida 08	Medida 09	Média	Desvio Padrão	Incerteza do Instrumento	Desvio Padrão do Valor Médio	Erro Padrão
0,1mol%Nd	0,255	0,215	0,230	0,195	0,250	0,210	0,210	0,260	0,235	0,230	0,019	0,005	0,008	0,009
0,2mol%Nd	0,190	0,154	0,165	0,215	0,195	0,110	0,210	0,175	0,200	0,190	0,025	0,005	0,010	0,011
0,3mol%Nd	0,185	0,190	0,180	0,230	0,180	0,175	0,210	0,210	0,210	0,190	0,016	0,005	0,007	0,008
1,0mol%Nd	0,125	0,125	0,115	0,130	0,120	0,130	0,125	0,110	0,125	0,125	0,005	0,005	0,002	0,005
2,0mol%Nd	0,135	0,160	0,150	0,175	0,180	0,175	0,185	0,160	0,170	0,170	0,013	0,005	0,005	0,007

É sabido que, para o caso de um vidro que tem suas dimensões como um paralelepípedos, o cálculo de volume pode ser realizado através: comprimento x altura x largura. Posteriormente, o cálculo da densidade pode ser realizado através: $\rho = \text{massa} / \text{volume}$, no qual, foi necessário utilizar toda teoria de erros e suas propagações. A tabela C6 mostra o cálculo da área, a tabela C7 o cálculo do volume e a tabela C8 o cálculo da densidade.

Tabela C6 – Cálculo da Área. Fonte: Próprio Autor.

Amostra	Área (cm²)	Erro Padrão
Base	0,6100	0,0220
0,5mol%Er	0,5069	0,0084
0,5mol%Yb	0,8220	0,0092
0,1mol%Nd	1,5181	0,1942
0,2mol%Nd	1,5671	0,1878
0,3mol%Nd	0,6598	0,1259
1,0mol%Nd	0,9322	0,0716
2,0mol%Nd	0,8869	0,0745

Tabela C7 – Cálculo do Volume. Fonte: Próprio Autor.

Amostra	Volume (cm³)	Erro Padrão
Base	0,1396	0,0075
0,5mol%Er	0,0803	0,0050
0,5mol%Yb	0,1580	0,0071
0,1mol%Nd	0,3492	0,0468
0,2mol%Nd	0,2978	0,0399
0,3mol%Nd	0,1254	0,0245
1,0mol%Nd	0,1165	0,0103
2,0mol%Nd	0,1508	0,0142

Tabela C8 – Cálculo da Densidade. Fonte: Próprio Autor.

Amostra	Densidade (g/cm³)	Erro Padrão
Base	2,8204	0,1521
0,5mol%Er	2,7537	0,1718
0,5mol%Yb	2,8353	0,1282
0,1mol%Nd	2,7322	0,3663
0,2mol%Nd	2,7751	0,3722
0,3mol%Nd	2,9357	0,5746
1,0mol%Nd	2,6742	0,2359
2,0mol%Nd	2,7910	0,2625

Referências:

1. ALVES O. L., GIMENES I. F. and MAZALI I. O., et al: Vidros, química Nova na Escola: Cadernos Temáticos, São Paulo, n. 2, p 9-19, (2001).
2. ARAÚJO E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo, v. 20, p 359-362, (1998).
3. DRUZIAN, Daniel Moro et al. Síntese sol-gel do biovidro SiO₂-P₂O₅-CaO-MgO para possíveis aplicações biomédicas envolvendo regeneração óssea. Disciplinaryum Scientia| Naturais e Tecnológicas, v. 21, n. 2, p. 169-178, 2020.
4. VARSHNEYA A. K., Fundamentals of Inorganic Glasses. Boston: Academic Press, (1994).
5. ZACHARIASEN W. H., The atomic arrangement in glass. Journal of the American Chemical Society, Washington, v. 54, p 3841-3851, (1932).
6. CAPANEMA J. W. A. Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais (2007) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, (2007).
7. Gupta, P. K. (1996). Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. Journal of Non-Crystalline Solids, 195(1-2), 158-164.

Referências

8. SHELBY and JAMES E., Introduction to glass science and technology, publicado por The Royal Society of Chemistry, Second Edition, (2005).
9. DOREMUS R.H., Glass Science, Second Edition, (1994).
10. MARTINS M. V., Desenvolvimento e caracterização Fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores Terras-Raras, (2009). Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, (2009).
11. GIEHL J. M. Análises Espectroscópicas em vidros aluminoboratos de Bário dopados com íons de Mn (2005), Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, (2005).
12. KITTEL C., Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley & Sons, (1953).
13. CALLISTER Jr. W. D., Fundamentals of materials science and engineering. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, (2001).
14. MOTT N. F., Electrons in disordered structures. Advances in physics. London, v. 16, n.61, p. 51, 1967.
15. KEISER, Gerd. Comunicações por Fibras Ópticas-4. AMGH Editora, 2014.
16. BERTOLOTO, Danilo Costa, et al. Redes de fibra óptica: conexões locais em dimensões globais no Brasil. 2012.
17. ZARZYCKI, J., Glasses and Vitreous State. Cambridge: Cambridge University Press, (1991).

18. AKERMAN M., Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. Centro Técnico de Elaboração do Vidro (CETEV), (2000).
19. DESIRENA H., ROSA E., KUMAR G.A., Concentration effect of Er^{3+} ion on the spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped phosphate glasses, *Optical Materials* 28, p 560–568, (2006).
20. CHAVES D.R., DELBEN J.R.J., COELHO M.B.,. Vidros de fluoreto dopados com óxido de praseodímio, Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais, (2006).
21. SILVA D. F., Estudo dos efeitos fotoinduzidos por Raio – X em filmes vítreos do sistema $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ dopados com CuO , Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia dos materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, (2009).
22. SUGIMOTO N., Optical amplifier materials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5, p 471–473, (2001).
23. CHEN, D., YU Y., HUANG P., WENG F., LIN H. and WANG Y., *Appl. Phys. Lett*, 041909, (2009).
24. SENESCHAL K., SMEKTALA F., BUREAU B., FLOCH M. L., JIANG S. and LUCAS J., N.Peyghambarian. *Materials Research Bulletin* 40, 1433-1442 (2005).
25. NANDI P. and JOSE G. Erbium doped phospho-tellurite glasses for 1500 nm optical amplifiers. *Optics Communications* 265, p 588–593, (2006).

26. CHOI J., SHI F., MARGARYAN A., MARGARYAN A. and VEER W. Novel alkaline-free Er^{3+} doped fluorophosphate glasses for broadband optical fiber lasers and amplifiers. *Journal of Alloys and Compounds* 450, p 540–545, (2008).
27. Dennis, L. M., and A. W. Laubengayer. "Germanium XVII. Fused germanium dioxide and some germanium glasses." (1926).
28. AMOS, R., HENDERSON, G., The effects of alkali cation mass and radii on the density of alkali germanate and alkali germano-phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v.331, p.108–121, 2003.
29. AZZONI, C., et. al., Paramagnetic sites in alkali germanate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v.278, p.19–23, 2000.
30. KICZENSKI, T., et. al., A study of selected physical properties of alkali germanate glasses over wide ranges of composition. *J. Non-Cryst. Solids*, v.272, p.57–66, 2000.
31. HANNON, A. C., et. al., A model for the Ge–O coordination in germanate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v.353, p.1688 -- 1694, 2007.
32. HOPPE, U., et. al., The change of the Ge–O coordination number in potassium germanate glasses probed by neutron diffraction with high real-space resolution. *J. Non-Cryst. Solids*, v.248, p.1–10, 1999.

Referências

33. SAHAR, M., HUSSEIN, A. W. M., HUSSIN, R., Structural characteristic of $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$ glass systems. *J. Non-Cryst. Solids*, v.353, p.1134–1140, 2007.
34. ANAN'EV, A., Origin of Rayleigh scattering and anomaly of elastic properties in vitreous and molten GeO_2 . *J. Non-Cryst. Solids*, v.354, p.3049–3058, 2008.
35. SAKAGUCHI, S., TODOROKI, S., RIGOUT, N., Optical properties in ternary germanate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v.196, p.58–62, 1996.
36. SAKAGUCHI, S., TODOROKI, S., Optical properties of GeO_2 glass and optical fibers. *Appl. Opt.*, v.37, n.27, p.6809–6814, 1997.
37. AJROUD, M., et. al., Energy transfer processes in ($\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$)-codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications. *Mater. Sci. Eng. C*, v.26, p.523–529, 2006.
38. YIN, Z., GARSIDE, B., Low-loss GeO_2 optical waveguide fabrication using low deposition rate rf sputtering. *Appl. Opt.*, v.21, n.23, p.4324–4328, 1982.
39. WANG J. S., 1.3 μm emission of neodymium and praseodymium in tellurite- based glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 178, p109-113, (1994).
40. DIGONNET M. J. F., *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, (2001).

Referências

41. SERRANO D., Ytterbium sensitization in $KY_3F_{10}:Pr^{3+}, Yb^{3+}$ for silicon solar cells efficiency enhancement, *Optical Materials*, 33, p 1028-1031, (2011).
42. LIBRANTZ A. F. H., Estudo Comparativo das Emissões do Nd^{3+} nas configurações $4f^2-5d$ e $4f^3$ Induzidas pela Excitação Multifotônica em Cristais de YLF, GLF e LLF, Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, (2000).
43. SIDGWICK, Nevil Vincent; POWELL, Herbert Marcus. Bakerian Lecture: Stereochemical types and valency groups. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 176, n. 965, p. 153-180, 1940.
44. GAFT, M., Reisfeld, R., Panczer, G., *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer, Germany (2005).
45. COTTON, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, UK (2006).
46. KODAIRA, A. et al. Biolabeling with nanoparticles based on $Y_2O_3:Nd^{3+}$ and luminescence detection in the near-infrared. *Journal of Luminescence*, v.131, p.727–731, 2011.
47. TILLEY, R. J. D. *Colour and the Optical Properties of Materials*. Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
48. BECKER P. C., OLSSON N. A., and SIMPSON J. R., *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology*, Academic Press, (1999).

Referências

49. SNITZER E. and WOODCOCK R., Yb³⁺ - Er³⁺ glass laser, Applied Physics Letters, 6, p 45-46, (1965).
50. JUDD B. R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, Physical Review, 127, p 750-761, (1962).
51. OFELT G. S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, Journal of Chemical Physics, 37, p511, (1962).
52. DIGONNET M. J. F., Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Marcel Dekker, New York, (2001).
53. LAMING R. I., Multichannel crosstalk and pump noise characterization of Er³⁺-doped fibre amplifier pumped at 980nm, Electronics Letters, 25, p455-456, (1989).
54. PASCHOTTA, R. et al. Lifetime quenching in Yb-doped fibres. Optics Communications, v. 136, n. 5-6, p. 375-378, 1997.
55. JEONG, Y. et al. Ytterbium-doped large-core fibre laser with 610 W of near diffraction-limited output power. Electronics Letters, v. 40, n. 24, p. 1527-1528, 2004.
56. ZHAO, Zhigang; KOBAYASHI, Yohei. Ytterbium fiber-based, 270 fs, 100 W chirped pulse amplification laser system with 1 MHz repetition rate. Applied Physics Express, v. 9, n. 1, p. 012701, 2015.
57. PASK, H. M. et al. Ytterbium-doped silica fiber lasers: versatile sources for the 1-1.2/spl mu/m region. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, v. 1, n. 1, p. 2-13, 1995.

Referências

58. MEZZADRI, Felipe. Monitoramento de temperatura em turbina de motor diesel de locomotiva com sensor a fibra óptica. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
59. RODRIGUES, Marino Oliveira. Fibras óticas de plástico em redes de acesso. 2013. Tese de Doutorado.
60. HASHIMOTO, Hideki Takehara. Fibra Óptica. Termos Técnicos, p. 40.
61. MONTEIRO, José António Ferreira. Sensores de fibra óptica baseados em novos materiais flexíveis. 2013. Tese de Doutorado.
62. NUNES, Emanuel dos Santos. Projeto de redes de fibra óptica. 2016. Tese de Doutorado.
63. URIBE, Leonardo José Moncayo et al. Desenvolvimento e avaliação de argamassa translúcida com fibra óptica polimérica. 2012.
64. VLECK J. H. V., The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids, The Journal of Physical Chemistry, 41, p 67-80, (1937).
65. MCCUMBER D. E., Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra, Physical Review, 136, p A954-A957, (1964).
66. FOWLER W. B. DEXTER and D. L., Relation between Absorption and Emission Probabilities in Luminescent Centers in Ionic Solids, Physical Review, 128, p 2154, (1962).

Referências

67. WALSH B. M., Judd-Ofelt theory: principles and practices, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, p 403-433, (2006).
68. WEBER M. J., Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate, *Physical Review B*, 8, p 54-64, (1973).
69. KAMINSKII A. A., *Laser crystals: their physics and properties*, Berlin 1990.
70. CARNALL W. T., P. R. Fields, and WYBOURNE B. G., Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} , *The Journal of Chemical Physics*, 42, p 3797, (1965).
71. WEBER M. J., Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3 , *Physical Review*, 157 p 262-227, (1985).
72. BOWLBY B. E. and BARTOLO B. D., Applications of the Judd-Ofelt theory to the praseodymium ion in laser solids, *Journal of Luminescence*, 100, p 131-139, (2002).
73. UHLMANN E. V., Spectroscopic properties of rare-earth-doped calcium- aluminate-based glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 178 p 15-22, (1994).
74. REISFELD R. E. and JORGENSEN C. K., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, North Holland, Amsterdam, (1984).

Referências

75. JØRGENSEN C. K. and REISFELD R., Judd-Ofelt parameters and chemical bonding, *Journal of the Less Common Metals*, 93, p 107-112, (1983).
76. SOLÉ J. G., BAUSÁ L. E., and JAQUE D., *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Wiley, (2005).
77. MARTIN I. R., Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota–Tanimoto model for any kind of multipole interaction, *Journal of Chemical Physics*, 111, 1191, (1999).
78. IMBELLONI, Luiz Eduardo; GOUVEIA, Marildo A.; NUNES, Rogean Rodrigues. Densidade relativa de uma solução. Desmistificando conceitos. *Brazilian Journal of Anesthesiology*, v. 57, n. 3, p. 0-0, 2019.
79. CARVAJAL TABORDA, Eduar Enrique. *Estudos de vidros fluoroboratos e fluorogermanatos de chumbo, através de técnicas de espectroscopia óptica e de ressonância magnética*. 2018
80. MONTEIRO, A. R. D. *Estudo de aspectos estatísticos da espectroscopia na região do Infravermelho próximo*. 2011. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Engenharia química, COPPE, UFRJ.
81. PEREIRA, Wesley de Assis et al. *Calibração multivariada de misturas de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho médio*. 2012.

82. CARVAJAL TABORDA, Eduar Enrique. Estudos de vidros fluoroboratos e fluorogermanatos de chumbo, através de técnicas de espectroscopia óptica e de ressonância magnética. 2018.
83. SANTOS, Adriele R. et al. RAMAN SPECTROSCOPY APPLICATION IN THE CHARACTERIZATION OF PERTAINING MINERALS OF A GEOCOLLECTION. QUÍMICA NOVA, v. 42, n. 5, p. 489-496, 2019.
84. PEROTTONI, Cláudio A.; DA JORNADA, João Alziro Herz. Física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 17, n. 2, p. 39-53, 2004.
85. RODRIGUES, Ariano De Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012.
86. NOGUEIRA, Millayd M. et al. MÉTODO MANUAL PARA DEPOSIÇÃO DE TINTAS FOTOLUMINESCENTES BASEADAS EM LOFS MISTAS APLICADO A CODIFICAÇÃO DE DOCUMENTOS. Química Nova, v. 43, n. 10, p. 1393-1396, 2020.
87. RAVARO, Leandro Piaggi. Influência da acidez da suspensão coloidal para a geração de defeitos pontuais e emissão no infravermelho em SnO₂ dopado com Er. 2013. 144 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, 2013.

88. LIANG, Xiaoluan et al. The luminescence properties of Er³⁺-doped and Er³⁺-Tm³⁺-co-doped phosphate glasses for white light emitting diode. *Journal of luminescence*, v. 130, n. 3, p. 429-433, 2010.
89. ISMAIL, Mahmoud M. et al. Optical properties of Nd³⁺-doped phosphate glasses. *Optical Materials*, v. 99, p. 109591, 2020.
90. SREEDHAR, V. B. et al. A study of NIR emission and associated spectroscopic properties of Nd³⁺: P₂O₅+ K₂O+ Al₂O₃+ ZnF₂ glasses for 1.06 μm laser applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 553, p. 120521, 2021.
91. ROSLAN, Syaridatul Akmar. Characterization of Lithium-magnesium-tellurite Doped with Erbium and Neodymium Glass. 2013. Tese de Doutorado. Universiti Teknologi Malaysia.
92. NANDI, P.; JOSE, G. Erbium doped phospho-tellurite glasses for 1.5 μm optical amplifiers. *Optics communications*, v. 265, n. 2, p. 588-593, 2006.
93. KAUR, Amarjot; KHANNA, Atul; ALEKSANDROV, Lyubomir I. Structural, thermal, optical and photo-luminescent properties of barium tellurite glasses doped with rare-earth ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 476, p. 67-74, 2017.
94. WANG, Yajie et al. Influence of SiO₂ on the Stark splitting and spectroscopic properties of Yb³⁺ in phosphate glass. *Journal of Luminescence*, v. 186, p. 268-272, 2017.

Referências

95. VENKATRAMU, V. et al. Optical properties of Yb³⁺-doped phosphate laser glasses. *Journal of alloys and compounds*, v. 509, n. 16, p. 5084-5089, 2011.
96. ZHANG, L. Y.; LI, H.; HU, L. L. Statistical structure analysis of GeO₂ modified Yb³⁺: Phosphate glasses based on Raman and FTIR study. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 698, p. 103-113, 2017.
97. DUBE, Charu L. et al. Simulation of alpha decay of actinides in iron phosphate glasses by ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 371, p. 424-428, 2016.
98. ELBATAL, F. H.; IBRAHIM, S.; ABDELGHANY, A. M. Optical and FTIR spectra of NdF₃-doped borophosphate glasses and effect of gamma irradiation. *Journal of Molecular Structure*, v. 1030, p. 107-112, 2012.
99. COSTA, Leandro de Santana. Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Érbio. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá.
100. SANTOS, Clenilton Costa dos. Propriedades ópticas dos vidros Er₃₊: PbPO₄. 2010.
101. SERQUEIRA, Elias Oliveira et al. Caracterização e estudo das propriedades ópticas de íons de Neodímio em uma matriz vítrea à base de óxidos. 2005.

Referências

102. CRISTOVAN, Fernando H. et al. Preparação e caracterização óptica de filmes de poli (estireno sulfonados) dopados com neodímio. *Química Nova*, v. 28, p. 964-967, 2005.
103. CAMARGO, Andrea Simone Stucchi de; NUNES, Luiz Antonio de Oliveira. Técnica de bombeio e prova para medidas de absorção de estado excitado e de emissão estimulada, em materiais sólidos dopados com íons terras raras. *Química Nova*, v. 31, p. 2083-2090, 2008.
104. GASIOROWICZ S., Física Quântica, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, (1979).
105. PEACOCK R., The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions Springer Berlin/Heidelberg, 83-12, (1975).
106. Domiciano, J. B., Juraltis K. R., “Introdução ao laboratório de Física Experimental”, Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, 2003
107. Vuolo, J. H. – “Fundamentos da Teoria de Erros” – Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1992.
108. ZANOTTO, Edgar D.; MAURO, John C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017.
109. CÂMARA, Josivanir G. et al. Random laser emission from neodymium doped zinc tellurite glass-powder presenting luminescence concentration quenching. *Journal of Luminescence*, v. 233, p. 117936, 2021.

Referências

110. DAS DORES, D. R. S. et al. On the influence of low silica content on phosphates glasses doped with Erbium Ions. *Quarks: Brazilian Electronic Journal of Physics, Chemistry and Materials Science*, v. 3, n. 1, p. 41 a 49-41 a 49, 2020.
111. EMPIZO, Melvin John F. et al. Investigations on the electric-dipole allowed $4f_2^5d \rightarrow 4f_3$ broadband emission of Nd³⁺-doped 20Al (PO₃) 3-80LiF glass for potential VUV scintillator application. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 856, p. 158096, 2021.
112. GASPARIAN, P.B.R. Methodological developments for application of optically stimulated luminescence (OSL) in medical dosimetry. *Dissertação (Mestrado)*. Oklahoma State University, Oklahoma, 2009.
113. METCALFE, P.; KRON, T.; HOBAN, P. *The Physics of Radiotherapy X-rays from Linear Accelerators*. Madison, WI: Med. Phys, 2007.
114. RUDÉN, B. Evaluation of the clinical use of TLD. *Acta Radiol. Ther. Phys. Biol.*, v.15, p.447-467, 1976.)
115. HUFTON, A. P. *Practical Aspects of Thermoluminescence Dosimetry*. London: HPA, 1984.
116. CAMPOS, L.L. Thermoluminescence of materials and its application on radiation dosimetry. *Cerâmica [online]*, vol.44 (290), p. 244-251. ISSN 0366- 6913, 1998.
117. MCKEEVER, Stephen WS; MOSCOVITCH, Marko; TOWNSEND, Peter David. *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses*. 1995.

118. STOCH, Pawel et al. Structure of phosphate and iron-phosphate glasses by DFT calculations and FTIR/Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 450, p. 48-60, 2016
119. ASSADI, A. A. et al. Tb³⁺ as a probe for the molecular structure of mixed barium magnesium alumino silicate glasses. *Journal of Luminescence*, v. 199, p. 384-390, 2018.
120. VILLANI, D. et al. Investigations on luminescence properties of erbium-doped phosphate glass produced at Juiz de Fora Federal University. *Radiation Measurements*, v. 125, p. 29-33, 2019.
121. GUSHIKEM, Yoshitaka. Espectros eletrônicos de alguns complexos de geometria octaédrica de Ni²⁺: uma introdução prática à teoria do campo cristalino no curso de graduação. *Química Nova*, v. 28, p. 153-156, 2005.
122. PINHEIRO, A. S. et al. Laser performance parameters of Yb³⁺ doped UV-transparent phosphate glasses. *Chemical Physics Letters*, v. 592, p. 164-169, 2014.
123. KHREIS, O. M. et al. Infrared organic light emitting diodes using neodymium tris-(8-hydroxyquinoline). *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 2, p. 777-780, 2000.
124. KUMADA, Daniel Kendji. Compósitos metal-dielétrico a partir de sistemas vítreos de germanato codopados com íons de Yb³⁺/Er³⁺ com nanopartículas metálicas para produção de dispositivos fotônicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

125. RAJAGUKGUK, Juniastel et al. Structure and emission properties of Nd³⁺ doped oxyfluorophosphate glasses. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2022. p. 012007.
126. JLASSI, I.; ELHOUIHET, H.; FERID, M. Influence of MgO on structure and optical properties of alumino-lithium-phosphate glasses. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 81, p. 219-225, 2016
127. VENKATESWARA RAO, G.; SHASHIKALA, H. D. Optical and mechanical properties of calcium phosphate glasses. Glass Physics and Chemistry, v. 40, n. 3, p. 303-309, 2014.
128. KAMINSKII, Alexander A. Laser crystals: their physics and properties. Springer, 2013.
129. GILL, Devinder S. et al. Laser operation of an Nd: Gd₃Ga₅O₁₂ thin-film optical waveguide fabricated by pulsed laser deposition. Applied physics letters, v. 69, n. 1, p. 10-12, 1996.
130. RAJIV, Asha et al. THERMAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SODIUM-PHOSPHO-ZINC-NEODYMIUM OXIDE GLASS SYSTEM. Journal of Advanced Scientific Research, v. 5, n. 2, 2014.
131. PAGOTI, Ramakrishna et al. Structural and spectroscopic investigations of neodymium-doped strontium borophosphate glass. Luminescence, v. 36, n. 7, p. 1706-1715, 2021.

132. WEI, Tao et al. Comprehensive evaluation of the structural, absorption, energy transfer, luminescent properties and near-infrared applications of the neodymium doped germanate glass. *Journal of alloys and compounds*, v. 618, p. 95-101, 2015.
133. KUMAR, K. Upendra et al. Spectroscopic and 1.06 μm laser properties of Nd^{3+} -doped K–Sr–Al phosphate and fluorophosphate glasses. *Journal of alloys and compounds*, v. 458, n. 1-2, p. 509-516, 2008.
134. TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. *Journal of non-crystalline solids*, v. 8, p. 569-585, 1972.
135. XUELU Z. and TETURO I., Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} doped glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 162 68-80, (1993).