



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada
Departamento de Física

**Síntese e Luminescência de Vidros à Base de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 :$
 $x\text{F}_2$ ($x = \text{Mg}$ ou Ba) Dopados Com Terras-Raras**

Alexandre Oliveira Silva

Recife – Brasil, Fevereiro de 2015



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada
Departamento de Física

**Síntese e Luminescência de Vidros à Base de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 :$
 $x\text{F}_2$ ($x = \text{Mg}$ ou Ba) Dopados Com Terras-Raras**

Alexandre Oliveira Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Física Aplicada da Universidade Federal Rural de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Professor Dr. Artur da Silva Gouveia Neto.

Recife – Brasil

Fevereiro de 2015

*Dedico este trabalho a meus pais,
minha família e amigos que estiveram
comigo nesta caminhada.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter criado a Natureza e assim termos a chance de entender esta fascinante criação, agradeço por me permitir concluir este trabalho e ter a oportunidade de compreender melhor esta Obra Prima. Agradeço a meus pais pela disposição contínua em me ajudar e o amor a mim dedicado. Agradeço ao professor Dr. Artur da Silva Gouveia Neto pela disposição, orientação e paciência na conclusão deste trabalho. Agradeço aos professores que fizeram parte desta caminhada do conhecimento com ensinamentos e boas conversas. Agradeço a meus colegas com quem muitas vezes tirei dúvidas e aprendi sobre os mais diferentes temas acadêmicos. Agradeço aos servidores deste departamento e desta universidade pelos seus empenhos e disposições nesta Instituição Pública. Agradeço a Unidade Acadêmica de Educação a Distância e Tecnologia (EADTec) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) pelo apoio dado com incentivo e flexibilização do horário de trabalho que foram fundamentais para o acompanhamento das aulas e conclusão do Mestrado, agradeço a professores e colegas de trabalho desta unidade pela motivação nesta jornada. Agradeço a todos que estiveram ao meu lado e contribuíram para a conclusão deste trabalho. Por fim, agradeço aos órgãos financiadores deste projeto de Mestrado: CNPq e FACEPE.

A natureza é exatamente simples, se conseguirmos encará-la de modo apropriado...

Essa crença tem me auxiliado, durante toda a minha vida, a não perder as esperanças, quando surgem grandes dificuldades de investigação.

Albert Einstein

Resumo

Apresentamos neste trabalho o processo de síntese e a luminescência por Convenção Ascendente de Frequência (CAF) nas matrizes vítreas $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : x\text{F}_2$ onde $x = \text{Mg}$ ou Ba dopados com íons terras-raras ora de Er^{3+} , ora de Pr^{3+} ambos sensibilizados por íons de Yb^{3+} . Com a matriz $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ produzimos fósforos com a dopagem de terras-raras $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. E com a matriz $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ produzimos fósforos dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Excitamos os fósforos produzidos (dopados com várias porcentagens de terras-raras) com lasers no comprimento de onda de 980 nm e obtivemos seus espectros de luminescência com um espectrômetro com interface para computador. Os resultados mostram que nas matrizes com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ a intensidade de luminescência aumentou com o aumento da porcentagem de Er^{3+} e Pr^{3+} respectivamente. Fizemos o tratamento térmico e a observação da luminescência dos vidros de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ e $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ ambos dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e comparamos com os espectros das mesmas amostras antes do tratamento, os resultados mostram um aumento na intensidade da luminescência após o tratamento térmico. Comparamos também os espectros de luminescência de vidros com MgF_2 e de vidros com BaF_2 dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ que mostram que apesar dos espectros serem bem parecidos, algumas transições (quando comparadas) são mais favoráveis na matriz com BaF_2 que apresenta intensidade maior em 545 nm da transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ quando comparada com a mesma transição da matriz com MgF_2 , enquanto o vidro com MgF_2 possui intensidade maior, quando comparada com a mesma transição do vidro com BaF_2 , em 660 nm da transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Abstract

We presented in this work the process of synthesis and luminescence by Convention Frequency Ascending (CAF) in the glass matrix $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : x\text{F}_2$ where $x = \text{Mg}$ or Ba doped with rare-earth ions now Er^{3+} , sometimes Pr^{3+} both sensitized by Yb^{3+} ions. With the array $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ we produced phosphors with rare earth doping $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. And with the array $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ we produced phosphorus-doped $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. We excite the phosphors produced (doped with various rare earth percentages) with lasers at a wavelength of 980 nm and their luminescence spectra obtained with a spectrometer interfaced with the computer. The results show that the arrays with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ luminescence intensity increased with increase in the percentage of Er^{3+} and Pr^{3+} , respectively. We did heat treatment and the observation of the luminescence of the glass $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ and $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ both doped $\text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ and we compared with spectra of the same samples before treatment, the results show an increase in the intensity of luminescence after heat treatment. Also we compared the luminescence spectra of glasses with MgF_2 and of glasses with BaF_2 doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions which show that despite the spectra are very similar, some transitions (when compared) are more favorable in the array with BaF_2 that has the highest intensity in 545 nm transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ compared to the same transition matrix with MgF_2 , while the glass with MgF_2 has greater strength when compared to the same glass transition BaF_2 in the 660 nm transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Lista de Figuras

Figura 1.1 (a) Temos uma estrutura cristalina de A_2O_3 . (b) Vidro formado pela mesma substância.....	2
Figura 1.2: diagrama $V \times T$ mostrando um material passando pela temperatura de transição vítrea T_g	4
Figura 1.3 Vidros produzidos pelo método da fusão-resfriamento.....	6
Figura 1.4 Células solares são produzidas usando o método CVD.....	6
Figura 1.5 Ilustração do fenômeno da luminescência. Pode haver emissão radiativa R (luz) ou processos não radiativos NR (excitação de um ou mais fônons).....	7
Figura 1.6 Luminescência com participação do sensibilizador S. Ocorre emissão radiativa R e emissão não radiativa NR.....	8
Figura 1.7 Espectro eletromagnético. Ilustração: Peter Hermes Furian / Shutterstock.com.....	10
Figura 1.8 Imagem do mineral Ytria, grande parte desse mineral é produzida na China.....	11
Figura 1.9 Localização dos Terras-Raras na tabela periódica.....	12
Figura 1.10 Distribuição radial das cargas em um íon gadolínio usado como referências para todos os terras-raras.....	15
Figura 1.11 Uso de TR em lâmpadas de gases emissores de luz (A), lâmpadas incandescentes (B), lâmpadas fluorescente (C), lâmpada de sódio de alta pressão (D).....	18
Figura 1.12 Ilustração do uso de LEDs e LEDs com fósforo para produção de luz branca. Ilustração (Cosmo Mariano) fonte.....	19
Figura 2.1 Chapas de ferro utilizadas para resfriar o $PbGeO_3$	27
Figura 2.2 Amostras de 80 % $PbGeO_3$: 10 % PbF_2 : 10 % MgF_2 com Yb^{3+} e Er^{3+}	32
Figura 2.3 Amostras não translúcidas com BaF_2 na matriz vítrea,.....	33
Figura 2.4 Amostra com 90% $PbGeO_3$: 5% PbF_2 : 5% BaF_2 dopados com 2 % Yb^{3+} e 0,075 % Pr^{3+}	34
Figura 2.5 Imagens produzidas em um display volumétrico de vidro fluoreto. Na imagem da direita o vidro está dopado com Pr^{3+}	36
Figura 2.6 Níveis de energia dos terras-raras trivalentes obtidos por absorção depois de incidir radiação sobre os íons no estado fundamental.....	37

Figura 2.7 Figura adaptada com os comprimentos de onda de emissão do praseodímio em vidros com: zircônio-,bário,-lantânio, alumínio,-fluoreto de sódio.....	39
Figura 2.8 Diagrama de transições possíveis de energia por conversão ascendente entre íons de Er^{3+} e Yb^{3+} em vidros dopados.....	39
Figura 2.9 Ilustração da montagem experimental de nosso trabalho.....	40
Figura 2.10 Imagens reais de nossa montagem experimental.....	41
Figura 2.11 (a) Amostra $90PbGeO_3 : 5PbF_2 : 5BaF_2$ (2% Yb e 0,5% Er) excitada pelo laser L4 980 M-70-TE de 70 mW. (b) Largura de linha do laser de 3 nm.....	42
Figura 2.12 (a) Amostra de praseodímio excitada pelo laser DL980-500-O de 500, notemos em (b) a largura de linha deste laser que é cerca de 3 nm.....	43
Figura 3.1 Ilustração de CAF com participação de dois íons.....	52
Figura 3.2 Ilustração de uma CAF num íon trivalente por absorção sequencial de dois fótons.....	53
Figura 3.3 Ilustração de CAF por absorção simultânea de dois fótons.....	54
Figura 3.4 Ilustração de CAF por transferência de energia em íons trivalente.....	55
Figura 3.5 Transferência de Energia Assistidas por Fônons em íons trivalentes.....	55
Figura 3.6 Ilustração do processo CAF.....	56
Figura 3.7 Ilustração de algumas transições por CAF de íons Er^{3+}	58
Figura 3.8 Transições do Pr^{3+} dopado em vidro de óxido de zinco telurito excitado em 980 nm.....	59
Figura 3.9 Estados de energia do íon Yb^{3+} , estado fundamental $^2F_{7/2}$ e o estado excitado $^2F_{5/2}$	61
Figura 3.10 Ilustração da participação do íon Yb^{+3} nas transições do íon Pr^{+3} por CAF. Ilustração adaptada.....	62
Figura 3.11 Transferência de energia do íon Yb^{+3} para o Er^{+3} que emite por CAF.....	62
Figura 3.12 Foto das amostras obtidas de fluorogermanato dopados com Er^{3+} em diferentes concentrações e Yb^{3+} fixo em 2 %.....	63
Figura 3.13 Espectro das luminescências de vidros $PbGeO_3 : MgF_2 : PbF_2$ dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}	64
Figura 3.14 Espectro da amostra dopada com Er^{3+} 0,5 % sensibilizado por Yb^{3+} 2 % e seus picos de luminescência.....	65
Figura 3.15 Gráfico log-log da intensidade da luminescência (660 nm) em função da	

potência de bombeamento do laser.....	65
Figura 3.16 Gráfico log-log da intensidade da luminescência (545 nm, verde) em função da potência de bombeamento do laser.....	66
Figura 3.17 Espectro da amostra de 80PbGeO ₃ : 10PbF ₂ : 10MgF ₂ com 0,5 % Er ³⁺ e 2 % de Yb ³⁺ após tratamento térmico de 8 horas.....	67
Figura 3.18 Amostras luminescentes de 80PbGeO ₃ : 10PbF ₂ : 10MgF ₂ dopadas com Er ³⁺ sensibilizadas por Yb ³⁺ . Yb ³⁺ fixo 2 % com % Er ³⁺ variando.....	68
Figura 3.19 Amostras de fluorogermanatos PbGeO ₃ : PbF ₂ : BaF ₂ dopados com Er ³⁺ e Yb ³⁺	69
Figura 3.20 Espectros das amostras de PbGeO ₃ : PbF ₂ : BaF ₂ dopadas com Er ³⁺ e sensibilizadas por Yb ³⁺	70
Figura 3.21 Espectros das amostras de vidros contendo MgF ₂ e BaF ₂ ambos contendo Yb 2 % e Er 0,5 %.....	71
Figura 3.22 tratamento térmico da amostra de PbGeO ₃ : PbF ₂ : BaF ₂ dopada com 0,5 % Er ³⁺ e sensibilizadas por 2 % Yb ³⁺	72
Figura 3.23 Fotos das amostras de PbGeO ₃ : PbF ₂ : BaF ₂ dopadas com Er ³⁺ sensibilizadas por Yb ³⁺ (Esquerda 2 % Yb e 0,5 % Er) (Direita 1 % Yb e 0,1 % Er)....	73
Figura 3.24 Amostras de 90PbGeO ₃ : 5PbF ₂ : 5BaF ₂ dopadas com Pr ³⁺ e sensibilizadas por Yb ³⁺ (1) Pr 0,1 % (2) Pr 0,075 % e (3) Pr 0,05 %.....	74
Figura 3.25 Espectros das amostras dopadas com Pr ³⁺ e Yb ³⁺ em vidros 90PbGeO ₃ : 5PbF ₂ : 5BaF ₂	75
Figura 3.26 Amostra 90PbGeO ₃ : 5PbF ₂ : 5BaF ₂ dopada com 2 % Yb e 0,1 % Pr.....	75
Figura 3.27 Amostra de Pr ³⁺ 0,1 % e Yb ³⁺ 2 % luminescente pela excitação do laser de 0,5 W.....	76

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Exemplos de sistemas formadores de vidro.....	3
Tabela 1.2 Exemplos de compostos intermediários e modificadores.....	3
Tabela 1.3 Fósforos mais utilizados na indústria e sua cor de luminescência.....	9
Tabela 1.4 O termo [Xe] representa a configuração do gás Xenônio.....	13 e 14
Tabela 2.1 Porcentagens dos reagentes da matriz vítrea (80 PbGeO ₃ – 10 PbF ₂ – 10MgF ₂) dopados com 2 % de itérbio e 0,1 % de érbio.....	29
Tabela 2.2 com a porcentagem de cada reagente x massa molar do respectivo reagente.....	30
Tabela 2.3 Tabela 2.3 Valores obtidos pela planilha do Excel. Yb ³⁺ fixo em 2 % e Er ³⁺ variando de 0,1 % a 2 % conforme tabela.....	31
Tabela 2.4 com dados das massas para um vidro dopado com praseodímio	34
Tabela 2.5 Relação do tipo de matriz vítrea com sua respectiva energia de fônon.....	45
Tabela 2.6 Exemplos de óxidos formadores e óxidos modificadores.....	46
Tabela 3.1 Relação dos comprimentos de onda com as transições de íons Pr ³⁺ da figura 3.9.....	60

Sumário

Capítulo 1 Fundamentos Teóricos

1.1	Materiais vítreos.....	1
1.2	Fenômeno da Transição Vítreia (T_g).....	4
1.3	Técnicas de fabricação de vidro.....	5
1.4	Aplicações de materiais vítreos em fotônica.....	7
1.5	Características desejáveis de materiais vítreos em fotônica.....	9
1.6	Elementos Terras-Raras (TR).....	11
1.6.1	Configuração Eletrônica dos Terras-Raras.....	13
1.6.2	Níveis de Energia dos Elementos Terra-Raras.....	15
1.7	Geração de luz em vidros dopados com íons terras-raras.....	17
1.8	Referências.....	21

Capítulo 2 Fundamentos, Materiais e Métodos

2.1	Vidros Fluorogermanatos.....	25
2.1.1	Síntese e preparação do metagermanato de chumbo.....	26
2.1.2	Síntese e preparação dos fluorgermanatos dopados com terra-raras.....	27
2.2	Algumas características físicas e químicas dos vidros.....	34
2.2.1	Energia de fônon e índice de refração.....	35
2.2.2	Estabilidade química e transparência.....	35
2.3	Elementos terra-raras utilizados. Por quê estes?.....	36
2.3.1	Itérbio como sensibilizador.....	38
2.4	Sistema experimental de medidas.....	39
2.4.1	Características dos lasers utilizados.....	41
2.5	Uso de vidros fluorogermanatos como matriz vítrea.....	44
2.5.1	Aplicações de vidros a base de germanato (GeO_2).....	44
2.5.2	Vidros germanatos com modificadores de rede: PbF_2 , MgF_2 e BaF_2	45
2.6	Referências.....	48

Capítulo 3 Luminescência Por Conversão Ascendente em Vidros PbGeO_3 : PbF_2 :

$x\text{F}_2$ ($x = \text{Mg, Ba}$) Dopados Com Er^{3+} e Pr^{3+}

3.1	Conversão Ascendente de Frequência em Terras-Raras.....	51
3.1.1	CAF em Matrizes Hospedeiras com íons TR.....	52
3.2	Características Luminescentes dos Terras-Raras e Suas Propriedades em Vidros.....	56
3.2.1	Transições eletrônicas do Er^{3+}	58
3.2.2	Transições eletrônicas do Pr^{3+}	59
3.2.3	Transições eletrônicas do Yb^{3+}	61
3.3	Resultados e Discussões.....	63
3.3.1	Aspecto físico das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ dopadas com Er^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}	63
3.3.2	Espectros das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ dopadas com Er^{3+} e sensibilizados por Yb^{3+}	64
3.3.3	Aspectos Físicos das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopadas com Er^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}	68
3.3.4	Espectro das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopada com Er^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}	70
3.3.5	Aspectos Físicos das amostras de $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopadas com Pr^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}	73
3.3.6	Espectro das amostra de $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopadas com Pr^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}	74
3.4	Conclusões.....	76
3.5	Referências.....	79
	Capítulo 4 Conclusões Gerais	82
	Apêndice A	83

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

1.1 Materiais vítreos

A data referente à descoberta do vidro ainda é incerta, mas acredita-se, devido a achados arqueológicos de utensílios de vidro em necrópoles egípcias, que sua fabricação já era conhecida desde 12000 A.C. [1]. Há várias definições sobre o que é um vidro, entre elas podemos citar: “produtos completamente vitrificados”, “sólidos amorfos ou não cristalinos” e “líquidos super resfriados” [2]. O vidro que nem sempre apresenta uma característica transparente no espectro visível, mas também opaca como em vidros calcogenetos e metálicos [1] é considerado uma substância amorfa, ou seja, sua estrutura molecular não possui uma organização de longo alcance, os arranjos das moléculas que compõem o vidro não apresentam uma periodicidade e nem simetria. O vidro apresenta uma característica peculiar: ele possui uma temperatura de transição vítrea (T_g). Essa temperatura é uma característica típica do vidro ao passar da fase líquida para um estado de líquido super resfriado. Considerando esse fenômeno, Zarzycki [3] definiu assim um vidro como sendo “um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea”. Na figura 1.1 podemos ver ilustrações [4] de arranjos moleculares que representam uma estrutura com organização molecular (a) e uma sem organização molecular (b) ilustrando respectivamente um cristal e um vidro.

A formação do vidro é feita a partir de duas substâncias:

- ❖ Formadores: o silicato SiO_2 , o germanato GeO_2 e óxido bórico B_2O_3 são alguns exemplos. Estes por si só podem formar vidros. Na tabela 1.1 podemos ver a diversidade de compostos formadores de vidro [5].
- ❖ Modificadores: metais alcalinos, terras-raras, e chumbo (Pb) são exemplos. Essas substâncias por si só não formam uma estrutura vítrea, mas podem participar da estrutura molecular do vidro, na tabela 1.2

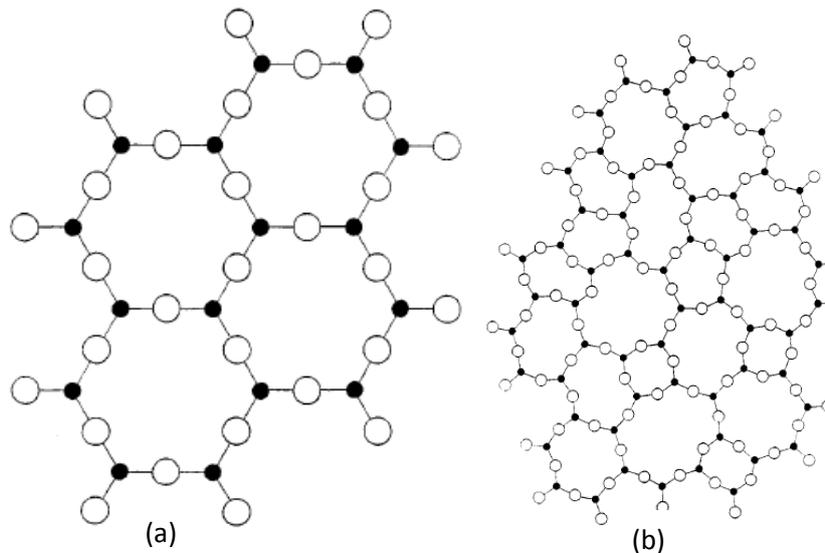


Figura 1.1 (a) Temos uma estrutura cristalina de Al_2O_3 . (b) Vidro formado pela mesma substância [4].

temos exemplos de compostos modificadores. Os modificadores possuem um papel interessante na fabricação dos vidros, falaremos mais sobre eles na produção de nossos vidros na seção 2.5.2. Quanto a T_g , veremos na seção 1.2 como ela é considerada como um importante referencial na compreensão da formação do vidro [6].

Além dessas duas classes de substâncias podemos citar ainda outra:

- ❖ Intermediários: são capazes de fazer o papel dos modificadores na matriz vítrea [2], na tabela 1.2 mostramos alguns compostos intermediários.

O desenvolvimento tecnológico aumenta a necessidade de produzir novos materiais vítreos com características físico-químicas e ópticas que atendam a necessidade peculiar de materiais ópticos [7]. Essas peculiaridades nem sempre são atendidas usando apenas os óxidos como modificadores. Dióxido de germânio com modificadores fluoretos da família II e III tem sido estudados [7] na tentativa de se chegar a materiais ópticos que apresentem características otimizadas. O fluoreto de chumbo, PbF_2 , aumenta a estabilidade térmica de vidros germanato de chumbo [8]. Vidros a base de germanato com modificadores fluoretos e óxidos, dopados com íon de itérbio e érbio também são estudados [9] ($5.5\text{NaF}_2 : 8\text{Na}_2\text{O} : 11.3\text{PbO} : 14.5\text{BaF}_2 : 3.6\text{Al}_2\text{O}_3 : 4.1\text{AlF}_3 : 51.2\text{GeO}_2$ co-dopados com Yb^{3+} e Er^{3+}) os chamados vidros oxifluoretos.

Tabela 1.1 Exemplos de sistemas formadores de vidro [5].

Formadores de Vidro	
Elementos	S, Se e P
Óxidos	B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , PbO e SeO_2
Halogenetos	BeF_2 , AlF_3 , $ZnCl_2$, $Ag(Cl, Br, I)$ e $Pb(Cl_2, Br_2, I_2)$
Sulfuretos	As_2S_3 , Sb_2S_3 e CS_2
Selenetos	Vários compostos de Se, Sn, Pb, As e Sb
Teluretos	TeO_2 , PbO e As_2O_5
Nitretos	KNO_3 e $Ca(NO_3)_2$
Sulfatos	$KHSO_4$
Carbonatos	K_2CO_3 e $MgCO_3$
Metais	Au_4Si , Pd_4Si e (Fe-Si-B)
Polímeros (Vidros Covalentes)	Poliestireno, polimetilmetacrilato, policarbonato, polietileno e nylon [®] .

Tabela 1.2 Exemplos de compostos intermediários e modificadores [10].

Óxidos Intermediários	Óxidos Modificadores
PbO	Rb_2O
Al_2O_3	In_2O_5
Ga_2O	La_2O_5
ZnO	HgO
Al_2O_3	SrO

Portanto, uma variedade muito grande de tipos de vidros são estudados devido as características que cada composto proporciona a sua matriz, seja um vidro fluoreto por apresentar alta solubilidade aos terras-raras, alta transparência no infravermelho e pequenas taxas de relaxação multi fônons [9, 11] ou vidro óxido, como por exemplo, o germanato e os teluretos por terem durabilidade química superior a dos vidros fluoretos, também melhor estabilidade térmica e transparência numa faixa larga do espectro eletromagnético [9, 11].

1.2 Fenômeno da Transição Vítreia (T_g)

Para compreender o fenômeno da transição vítrea vamos usar do diagrama volume em função da temperatura ($V \times T$) e analisarmos a associação desses dois parâmetros um em relação ao outro.

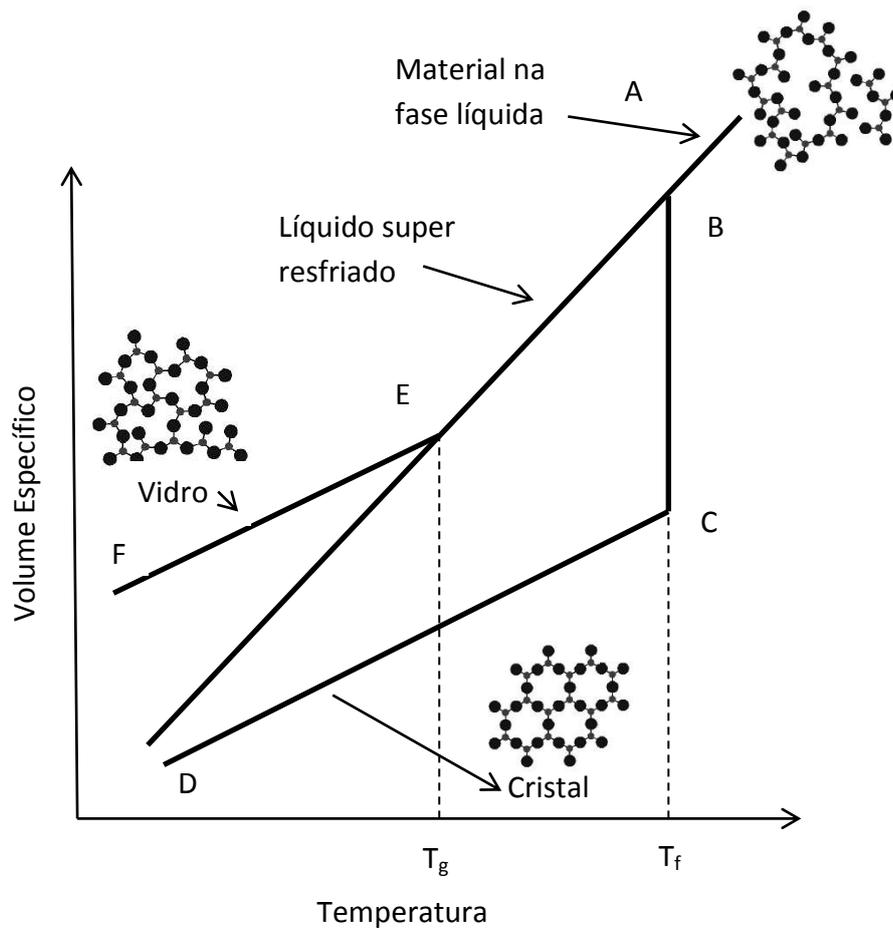


Figura 1.2: diagrama $V \times T$ mostrando um material passando pela temperatura de transição vítrea T_g .

Na figura 1.2 temos a representação de um material na fase líquida, ponto A, em alta temperatura (no nosso trabalho essa temperatura foi de 900 °C) resfriando esse material o mesmo diminui seu volume gradativamente. Ao chegar ao ponto B que está a uma temperatura T_f , o material pode virar um cristal desde que a taxa de resfriamento seja lenta o suficiente para permitir a formação de núcleos que possam torná-lo cristal. Nesta temperatura chamada de temperatura de cristalização, o material sofre uma grande redução de seu volume, linha BC do diagrama da figura 1.2. Porém, se ao invés do material resfriar-se lentamente, ele sofrer um resfriamento rápido de forma que os arranjos moleculares não tenham tempo de se organizarem, ele torna-se um líquido super resfriado representado na figura 1.2 pela linha BE. Continuando-se com o resfriamento, os átomos e moléculas do material apresentam cada vez menos mobilidade devido ao aumento da viscosidade até que ao chegar a uma temperatura característica chamada de temperatura de transição vítrea, T_g , o líquido super resfriado passa por uma finalização da relaxação estrutural e sofre uma variação descontínua do volume (linha EF do diagrama) devido a uma rápida variação no coeficiente de expansão térmica do material. Podemos, portanto, tornar a temperatura de transição vítrea T_g ou temperatura fictícia como um importante referencial: abaixo da T_g o material é um vidro, acima dessa temperatura é um líquido super-resfriado e acima do ponto B, um líquido [6]. Como podemos ver no diagrama, após a T_g o vidro apresenta uma relação $V \times T$ igual a o do cristal, linha CD.

1.3 Técnicas de fabricação de vidro

Dos processos de fabricação de vidro a que mais estamos familiarizados é a técnica de fusão e resfriamento (usada neste trabalho e mostrada em mais detalhes no capítulo 2) onde o material é aquecido até fundir-se e posteriormente é resfriado de tal maneira que seja evitada a cristalização, o tornando dessa forma um material vítreo, ver figura 1.3.



Figura 1.3 Vidros produzidos pelo método da fusão-resfriamento [12].

No entanto, existem várias outras formas de se fazer vidro como a técnica sol – gel e a técnica por deposição química a vapor (CVD) por exemplo. Vidros produzidos usando a técnica sol – gel são considerados matrizes vítreas com promissoras aplicações para fazer nano compósitos ópticos, estes por sua vez são usados em optoeletrônica, fibra óptica e fotônica [13]. O método sol – gel é uma técnica muito promissora para a produção de vidros homogêneos [14].

A produção de vidros muitas vezes exige técnicas mais refinadas como CVD “Chemical Vapor Deposition” deposição química a vapor. Essa técnica consiste na deposição de um material sólido a partir de vapor por meio de processos químicos obtendo-se assim um material na forma de um revestimento, pó ou simples cristais. CVD é muito utilizado para produzir filmes finos sobre as mais peculiares superfícies. Exemplos de sua aplicação são na fabricação de fibras ópticas, materiais de altas temperaturas como cerâmicas, revestimento de vidros para aplicação em células solares [15], na figura 1.4 temos uma placa fotovoltaica que é formada por filmes finos depositados num vidro usando o método CVD.



Figura 1.4 Células solares são produzidas usando o método CVD [16].

1.4 Aplicações de materiais vítreos em fotônica

Os vidros possuem muitas aplicações vistas com frequência no nosso dia-a-dia, por exemplo, em janelas de vidros e jarros de decoração ou mesmo na lente de nossos óculos (claro que nesse caso para quem os usa). No entanto, sua utilização muitas vezes está longe de nossos olhos e mais perto do que imaginamos, por exemplo, vidros de borato de bismuto tem aplicações em dispositivos magneto óptico, como amplificadores em fibras ópticas, chaves ópticas, materiais lasers de estado sólido, em optoeletrônica, sensores térmicos e mecânicos [17]. Vidros de germanato têm aplicações em optoeletrônica, fotônica e telecomunicações [18]. Vidros fosfatos têm aplicações em sensores, detecção, tecnologias lasers e transmissão de dados ópticos [19].

Como exemplificamos no parágrafo anterior, materiais vítreos têm inúmeras aplicações, ainda mais quando dopados com elementos terras-raras. Outra enorme aplicação destes é como vidros fósforos [20]. Materiais fósforos ou luminescentes são materiais que emitem radiação (luz) além da sua radiação de equilíbrio térmico, ou seja, o fenômeno da radiação emitida por fósforos não é limitada apenas pela emitida pela radiação de corpo negro [21]. O que acontece é que os materiais fósforos quando excitados por raios catódicos, emissão ultravioleta de uma descarga de gás ou raios X convertem a radiação incidente neles em luz visível. O fósforo é composto por uma matriz hospedeira e por um ativador, por exemplo, $Y_2O_3: Eu^{3+}$, onde o Y_2O_3 é a matriz hospedeira e os íons de európio é o ativador [22]. Na figura 1.5 e 1.6 ilustramos o processo de luminescência.

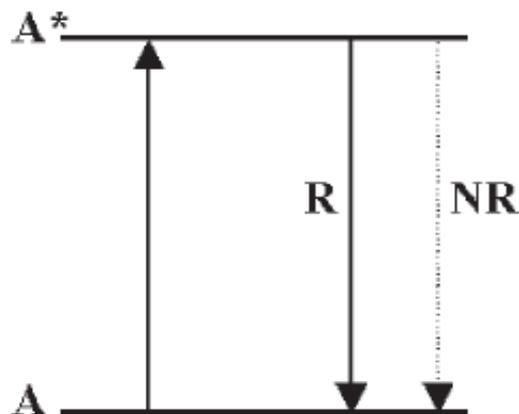


Figura 1.5 Ilustração do fenômeno da luminescência. Pode haver emissão radiativa R (luz) ou processos não radiativos NR (excitação de um ou mais fônons) [22].

Na figura 1.5 está ilustrado como acontece o fenômeno da luminescência. Quando excitado por uma fonte externa de radiação o elétron do átomo A passa para o estado excitado A^* e logo em seguida volta ao estado de baixa energia, mas liberando um fóton, radiação R, ou seja, luminescendo, porém, pode haver uma emissão não radiativa NR (associada à excitação de um ou mais fônons) e fazer com que a amostra aqueça.

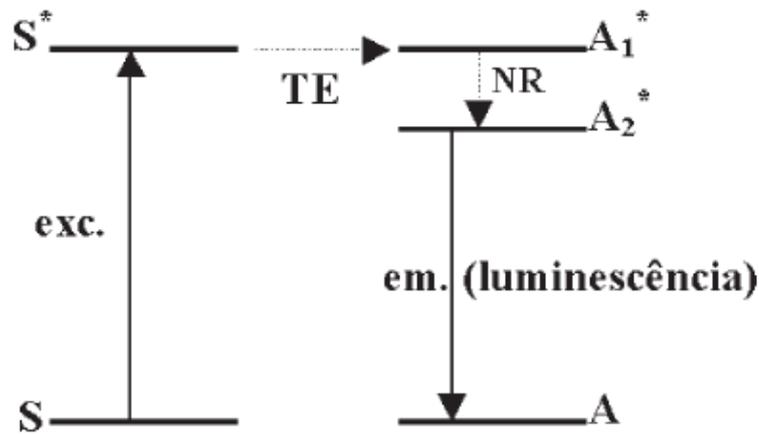


Figura 1.6 Luminescência com participação do sensibilizador S. Ocorre emissão radiativa R e emissão não radiativa NR [22].

Contudo, os íons lantanídeos não possuem uma boa absorção, para resolver esse problema adiciona-se mais um composto a matriz hospedeira, chamamos esse composto adicional de sensibilizador. Na figura 1.6 está ilustrado como ele participa do processo de luminescência. A energia emitida para a matriz por uma fonte externa é agora captada mais eficientemente pelo átomo sensibilizador S, que fica com um elétron no estado excitado e vai para o estado S^* , logo em seguida transfere a energia (TE) para o ativador no estado A_1^* . Em seguida o ativador decai para um estado A_2^* por emissão NR e posteriormente decai para o estado fundamental A emitindo luz (luminescência). Interessante observar que para haver transferência de energia (TE) do sensibilizador para o ativador é necessária haver ressonância, ou seja, ao menos um nível de energia do ativador A deve ser menor ou igual ao nível de energia luminescente do sensibilizador S [22]. Como podemos notar, há a participação de fótons (emissão radiativa R) e fônons (emissão não radiativa NR).

Os materiais luminescentes são caracterizados em dois tipos quanto ao tempo de duração de decaimento da excitação (τ), são eles: materiais fluorescentes com $\tau < 10$ ns e materiais fosforescentes com $\tau > 100$ ns [21]. Materiais fósforos possuem grande

aplicação tais como em iluminação na horticultura, painéis de displays de plasmas (PDPs) e displays de emissão de campo (FEDs), iluminação e aplicações médicas usando LEDs (Diodo Emissor de Luz), lasers, fibras amplificadoras, armazenamento óptico e outras [20, 21, 23]. Com tantas aplicações, estudos de diferentes tipos de vidro para diversos tipos de aplicações como os fósforos com vários tipos de compostos em sua matriz vítrea dopados com íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , and Sm^{3+} , vem sendo feitos [20].

Tabela 1.3 Fósforos mais utilizados na indústria e sua cor de luminescência [22].

Principais fósforos usados na indústria		
Cor Azul	Cor Vermelha	Cor Verde
$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}: \text{Eu}^{2+}$	$\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$	$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}: \text{Tb}^{3+}$
$\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}$	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}^{3+}$	$(\text{Ce}, \text{Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}: \text{Tb}^{3+}$
$\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}: \text{Eu}^{2+}$	$\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$	$(\text{LaCe})\text{PO}_4: \text{Tb}^{3+}$
	$\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Eu}^{3+}$	$\text{YSiO}_5: \text{Tb}^{3+}$
		$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Tb}^{3+}$

1.5 Características desejáveis de materiais vítreos em fotônica

Como vimos na tabela 1.1 existem muitos tipos de compostos que formam materiais amorfos, os vidros. Além de individualmente, quando misturados com outros compostos chamados modificadores, a matriz vítrea resultante pode apresentar diversas características peculiares devido a participação de cada reagente na matriz. Quando misturamos dois tipos de vidros, por exemplo, vidro fluoreto e vidro germanato, obtemos o vidro fluorogermanato, este vidro apresenta então características que são intermediárias daquelas apresentadas pelos vidros fluoretos e germanatos [18]. Quando dopamos vidro com elementos terras-raras, a gama de aplicação desses materiais aumenta mais ainda, principalmente na área de fotônica (fibras ópticas, amplificadores

ópticos, fósforos, sensores, lasers, armazenamento de dados ópticos, displays ópticos, etc [20, 24, 25]). Portanto, hoje há um grande interesse na pesquisa de novas combinações que possam levar a características desejáveis para as matrizes vítreas, buscada na pesquisa de novos materiais. Mas, quais características são essas? São diversas as características: alto índice de refração, baixa energia de fônon, região de transmitância larga (transparência para diversos comprimentos de onda do espectro eletromagnético, figura 1.7), grande resposta óptica não linear, estabilidade química, resistência mecânica [24, 26], etc.

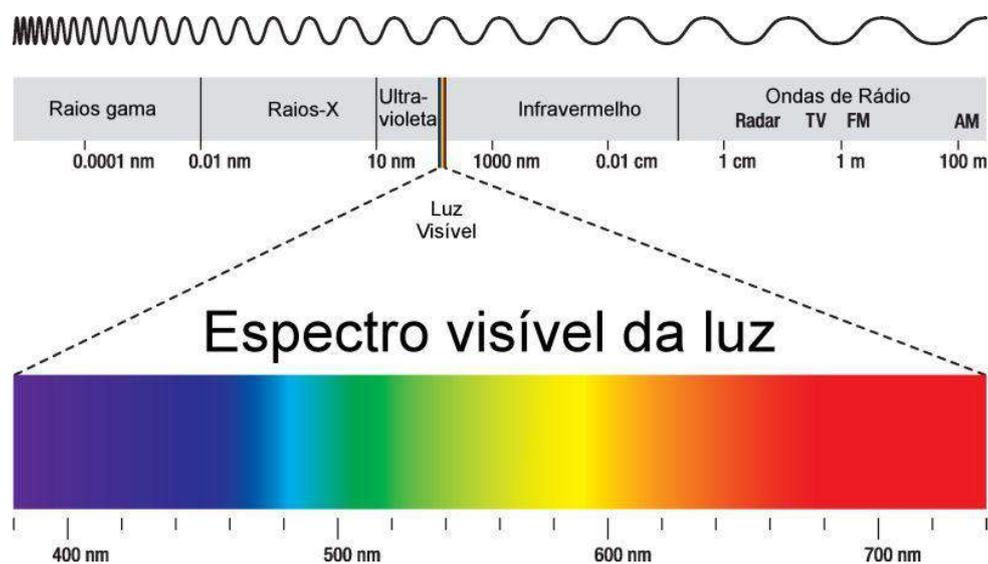


Figura 1.7 Espectro eletromagnético. Ilustração: Peter Hermes Furian / Shutterstock.com.

No campo de telecomunicações, requerem-se fibras ópticas para transmissões no comprimento de onda do infravermelho médio e além de $2 \mu\text{m}$ que tenham energia de fônon baixa [27]. Resistência mecânica e durabilidade química são características importantes no desenvolvimento de fibras ópticas dopadas com terras-raras [9]. Vidros fluoretos apesar de terem pequenas taxas de emissão não radiativas, fônons, apresentam pouca resistência mecânica e durabilidade química comparada com vidros óxidos que tenham energia de fônon maior que vidros fluoretos [9].

Vidros fluoroindatos da família dos vidros haletos apresentam alta transmissão na faixa dos comprimentos de onda de aproximadamente 200 nm a $8 \mu\text{m}$, podem ser dopados com altas concentrações de terra-raras e tem resistência a umidade atmosférica

[28]. Por ter pequenas taxas de emissão multifônons e alta eficiência na fluorescência quando dopados com terras-raras, este tipo de vidro vem demonstrando em estudos, grande potencial para aplicação em matrizes para lasers, conversores e amplificadores ópticos [28].

Na secção 2.2 falaremos mais um pouco sobre as características físicas e químicas dos vidros, principalmente sobre transparência, índice de refração, energia de fônon e estabilidade química.

1.6 Elementos Terras-Raras (TR)

O termo “Terra”, no final do século XVIII era empregado para designar os óxidos de metais simples, quando em 1794, na Suécia, J. G. Gadolin encontrou num mineral um novo óxido de metal (terra) na forma impura, deu o nome de Yterbia e depois de Ytria, figura 1.8.



Figura 1.8 Imagem do mineral Ytria, grande parte desse mineral é produzida na China [29].

Em 1803, no mesmo material descobriu-se outro “terra” que foi chamado de Céria conhecida atualmente por Gadolinita. O termo Terra-Rara (TR) surgiu do fato que o mineral onde eram encontrados o Ittria e a Céria era raro de ser achado. Com os estudos de C. G. Mosander entre 1839 e 1843 usando técnicas de peso molecular e diferenças de solubilidade descobriu-se que os TR Céria e Ittria eram compostos por óxidos, descobrindo-se assim da Céria os óxidos Didymia e Lanthana e da Ittria os

óxidos Tércia e Érbia. Posteriormente, com o desenvolvimento da técnica da espectroscopia [30] e conseqüentemente o conhecimento dos padrões de emissão e absorção de luz de diversos elementos químicos, conseguiu-se entre 1879-1907 separar da Didymia: a Samária, Euróbia, Neodímia e Praseodymia. E da Tércia e Érbia conseguiu-se: a Lutécia, Ytércia, Holmia, Thulia e Dysprósia. Com a descoberta da relação entre o número atômico dos elementos químicos e a frequência de raios X por H. G. J. Moseley, os TR foram situados na tabela periódica entre 1913 e 1914. No entanto, a obtenção dos TR na forma pura e conseqüentemente o estudo de suas propriedades ópticas, químicas e magnéticas só aconteceu na década de 50 [31]. Os TR são compostos pelos Lantanídeos (elementos da tabela periódica que vão do Lantânio ao Lutécio) e dois elementos do grupo IIIB, o Escândio e o Ítrio, ver figura 1.9.

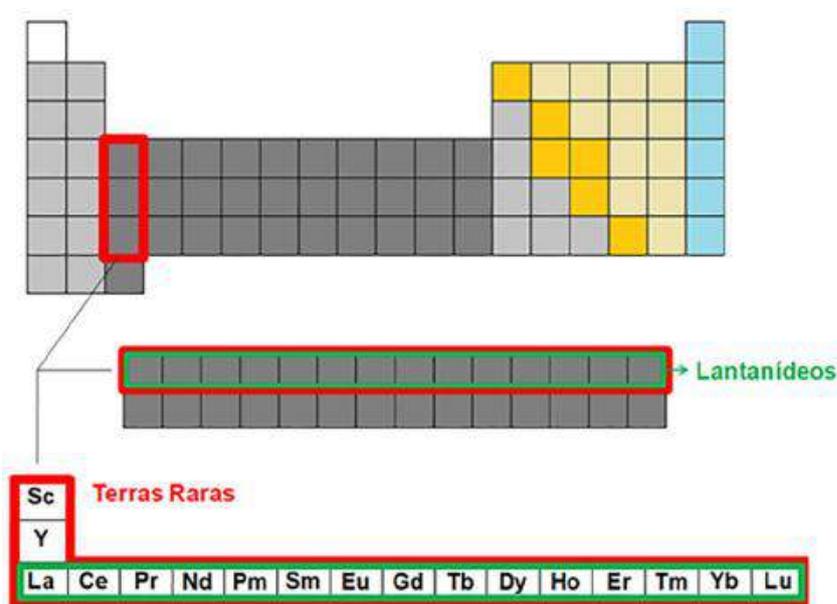


Figura 1.9 Localização dos Terras-Raras na tabela periódica [30].

Apesar dessa designação de Terras-Raras para esses elementos, eles não são raros, sendo encontrados amplamente em toda crosta terrestre e podem se formar em vários tipos de depósito: laterítico, pegmatitos, hidrotermais, íons absorvidos em argilas carbonatíticas, ígneo alcalino, óxido de ferro – cobre – ouro (IOCG), e “placers” [32]. O Cério, por exemplo, é mais fácil de ser encontrado do que o Cobalto, Germânio, Chumbo, Estanho, Urânio e Boro.

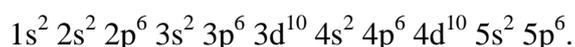
1.6.1 Configuração Eletrônica dos Terras-Raras

Íons TR apresentam linhas espectrais de emissão estreitas que não mudam significativamente da matriz hospedeira onde se encontram [33]. A explicação para isso está na configuração eletrônica apresentada pelos seus átomos. Tal configuração eletrônica dos TR é mostrada na tabela 1.4.

Tabela 1.4 O termo [Xe] representa a configuração do gás Xenônio [34].

Número Atômico	Símbolo	Nome	Configuração eletrônica Átomo	Configuração eletrônica íon +3
57	La	Lantânio	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]
58	Ce	Cério	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f
59	Pr	Praseodímio	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
60	Nd	Neodímio	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
61	Pm	Promécio	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
62	Sm	Samário	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
63	Eu	Európio	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
64	Gd	Gadolínio	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
65	Tb	Térbio	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
66	Dy	Disprósio	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
67	Ho	Hólmio	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
68	Er	Érbio	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
69	Tm	Túlio	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
70	Yb	Itérbio	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³

Para entendermos melhor, notemos que os TR apresentam a configuração eletrônica do elemento Xenônio (Xe com número atômico = 54) adicionada de elétrons ocupando as subcamadas 4f vazias. Vejamos a configuração eletrônica do Xe:



O Xe apresenta as camadas $n = 1, 2$ e 3 todas preenchidas, porém, a camada $n = 4$ apresenta as subcamadas **s**, **p** e **d** lotadas com exceção da subcamada **f** que pode comportar até 14 elétrons. Contudo a camada $n = 5$ possui suas subcamadas **s** e **p** completas com 2 e 6 elétrons respectivamente. Os TR são os elementos que completam a camada 4f. Na tabela 1.4 podemos ver suas configurações eletrônicas. Agora podemos explicar as linhas finas de emissão dos TR que apresentam essa característica porque os elétrons responsáveis pelas transições eletrônicas responsáveis pela sua luminescência são os da subcamada incompleta 4f, quando estes absorvem energia de uma fonte externa podem ir para outro estado de energia dentro da subcamada 4f, como esta subcamada está blindada pelas outras camadas 5s e 5p as transições não são afetadas significativamente pelo campo cristalino e nem por ligantes da matriz hospedeira que está inserido, na figura 1.10 [35] podemos ver as relações das distâncias das subcamadas em relação ao núcleo do átomo. Importante destacar que apenas o Ítrio (Y) e o Escândio (Sc) não apresentam configuração eletrônica semelhante ao do Xenônio.

Íons terras-raras apresentam muitas propriedades interessantes derivadas da blindagem sofrida pela subcamada 4f embutida dentro do íon [36]. Elementos TR apresentam emissões de radiação que vão do infravermelho, passando pelo visível até o ultravioleta, dopados em materiais hospedeiros possuem inúmeras aplicações na área de fotônica, medicina e diversas aplicações tecnológicas [20, 21, 23]. Os terras-raras são predominantemente eletropositivas, é mais comum formarem cátions trivalentes R^{3+} , porém, em casos especiais podem apresentar estados R^{2+} e R^{4+} .

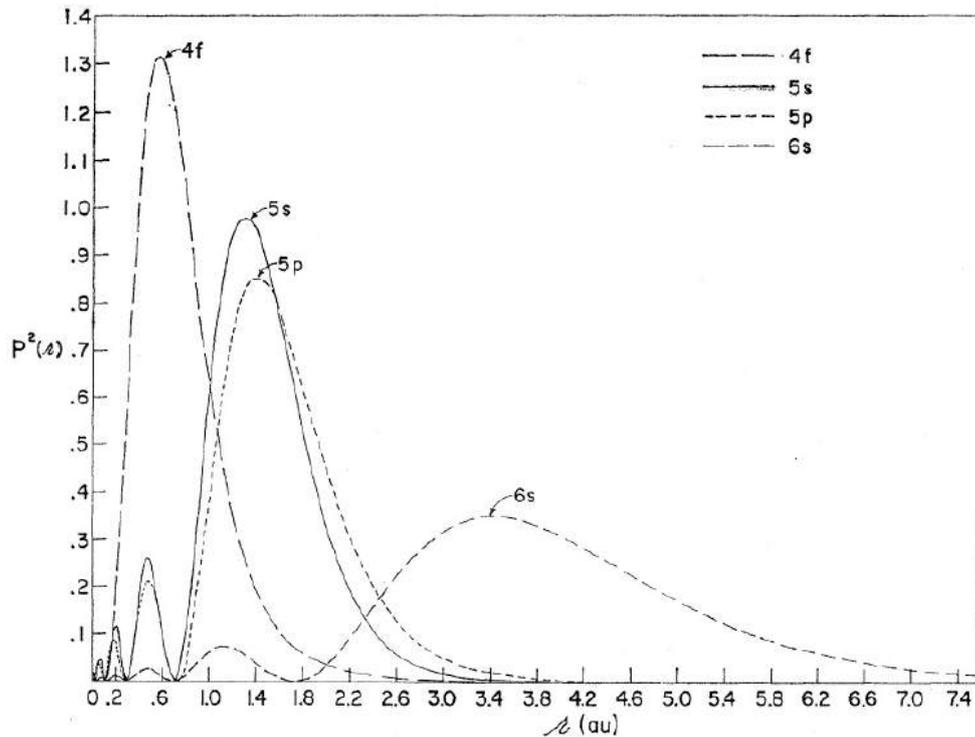


Figura 1.10 Distribuição radial das cargas em um íon gadolínio usado como referências para todos os terras-raras [35].

1.6.2 Níveis de Energia dos Elementos Terra-Raras

Em trabalhos independentes Judd e Ofelt [31, 37], mostraram que as transições nos TR são originadas da mistura de estados das configurações $4f^N$ e $5d$ surgindo assim o conceito de transição de dipolo elétrico forçado. Exceto a camada $4f$, as demais camadas são basicamente esféricas de modo que essa simetria faz com que os efeitos sobre a camada $4f$ sejam os mesmos. Portanto, as emissões dos íons TR são oriundas de transições radiativas (emissão de fótons) originadas das configurações eletrônicas $4f^N$ onde $N = 1, 2, 3, \dots, 13$. O hamiltoniano de um íon TR livre pode ser escrito assim:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_T} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N_T} \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i. \quad (1.1)$$

No Hamiltoniano acima, temos que N_T e N são o número total de elétrons e o número de elétrons na camada $4f$ respectivamente, além desses parâmetros temos: $Z^* e$

como a carga nuclear efetiva, $\zeta(r)$ é o acoplamento spin (\vec{S}), órbita (\vec{L}). Os dois primeiros termos da equação 1.1 representam respectivamente o operador energia cinética e o potencial coulombiano visto pelos elétrons que não contribuem para a configuração dos níveis da camada 4f, pois, apresentam um perfil esfericamente simétrico não levantando nenhum degeneramento. Podemos simplificar os dois últimos termos do Hamiltoniano por H_c resultante da interação coulombiana residual oriunda da interação eletrostática dos elétrons da subcamada 4f e o último termo da equação 1.1 é resultado da interação spin-órbita H_{so} que aparece devido a interação do momento do dipolo magnético de spin com o campo magnético sentido pelo elétron que aparece devido ao movimento relativo do núcleo atômico. Considerando apenas os termos atuantes na estrutura dos níveis dos terras-raras, podemos escrever:

$$H = H_c + H_{so} \quad (1.2)$$

Para a interação spin-órbita e a repulsão coulombiana temos dois casos de contorno. Quando $H_{so} \gg H_c$ usamos o tratamento chamado de acoplamento j-j. Quando a interação coulombiana residual, H_c , é muito maior que a interação spin-órbita, H_{so} , temos que esta é tomada como uma perturbação dos níveis de energia, determinamos pela diagonalização de H_c , este acoplamento é chamado de acoplamento LS ou Russell-Saunders. Por um longo tempo, este tratamento foi considerado para os elementos TR [38]. Nos íons terras-raras temos um acoplamento intermediário, pois, a interação coulombiana apesar de ser maior que a interação spin-órbita não é significativa para que possamos considerar o acoplamento apenas como sendo Russell-Saunders. Os elementos de matrizes da equação 1.2 dão os níveis de energia dos TR. Para acharmos esses elementos, usamos uma base de autofunções do acoplamento LS, aplicada para as autofunções de H , ficando como combinações lineares de funções puras de Russell-Saunders. A nomenclatura dos níveis de energia dos TR é dada por $^{2S+1}L_J$ onde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. \vec{J} é o momento angular total.

Quando o íon livre TR está em um meio (matriz hospedeira) seu hamiltoniano deve ser adicionado de um termo perturbativo ficando H_p :

$$H = H_c + H_{so} + H_p \quad (1.3)$$

Este termo que é menor que H_c e H_{so} é devido a interação dos elétrons da subcamada 4f com a rede hospedeira. Quando colocados em uma matriz hospedeira vítrea, sua

vizinhança não se apresenta organizada, periódica, o que proporciona alargamento heterogêneo das suas linhas de emissão ao contrário de uma rede cristalina que apresenta linhas de emissão mais estreitas.

1.7 Geração de luz em vidros dopados com íons terras-raras

Quando usados como dopantes em redes cristalinas ou amorfas, íons terras-raras podem absorver e emitir radiação eletromagnética oriundas da subcamada 4f que por estarem nesse meio apresentam transições permitidas devido a interação dos elétrons dessa subcamada com a rede cristalina da matriz hospedeira. Quando nessas transições ocorrem a excitação de fônons temos emissão não radiativa, quando ocorre transições entre dois ou mais íons e não há participação nem de fônons e nem de fótons diz que ocorreu uma transição por relaxação cruzada. No entanto, estamos interessados quando o resultado dessas transições eletrônicas é a emissão de fótons (luz). Nesse aspecto, há um grande interesse na geração de luz em redes vítreas dopadas com TR [39]. Íons TR dopados com vidros são de muito interesse para aplicações como fósforos e dispositivos eletroluminescentes [20]. Fósforos são materiais com uma matriz hospedeira que contém um ativador opticamente ativo, materiais orgânicos como silicatos, aluminatos e fosfatos dopados com íons terras-raras são exemplos de fósforos fotoluminescentes [40].

A utilização de terras-raras como ativadores ópticos para aplicação em iluminação já era conhecida e usada na iluminação de ruas públicas em 1880 [41]. Gases emissores de luz foram desenvolvidos e melhorados com mantos contendo compostos terras-raras tal como o óxido de tório, este composto convertia a radiação UV (Ultra Violeta) emitida pelas chamas de calor do gás em radiação visível [41]. Posteriormente com a procura de novos dispositivos mais eficientes de iluminação, desenvolveram-se vários tipos de lâmpadas entre elas a incandescente, fluorescente e lâmpada de sódio, ver figura 1.11.

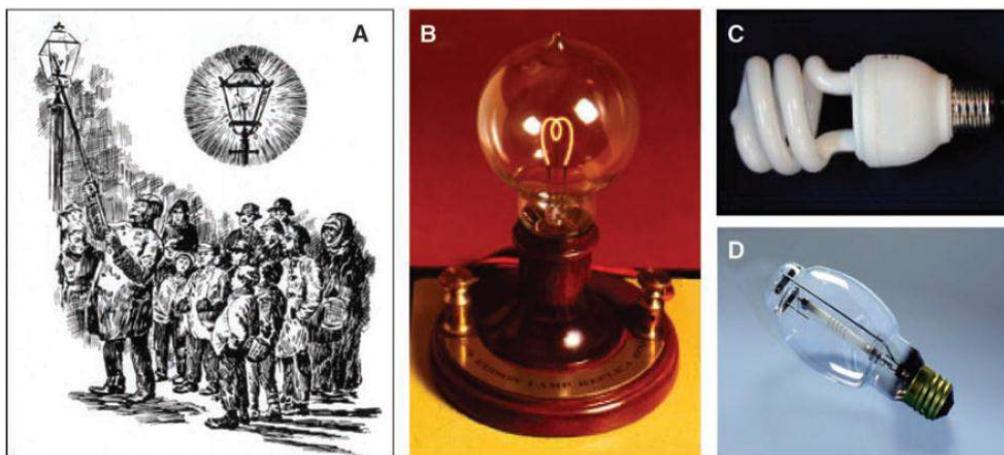


Figura 1.11 Uso de TR em lâmpadas de gases emissores de luz (A), lâmpadas incandescentes (B), lâmpadas fluorescente (C), lâmpada de sódio de alta pressão (D) [41].

Fósforos emissores de luz branca são muito importantes e também têm sido muito aplicados em iluminação como lâmpadas [42]. Há duas formas de gerar luz branca: misturando três fontes monocromáticas (vermelho, azul e verde) ou usando fósforos para transformar radiação ultravioleta ou luz azul em combinações de verde, vermelho e azul ou amarelo e azul [42].

Íons terras-raras vêm apresentando uma presença muito importante nos fósforos devido as suas várias emissões de cores oriunda das transições $4f - 4f$ ou $5d - 4f$, por exemplo, o íon európio Er^{3+} é um ativador com emissão no vermelho (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1/2}$) e o íon térbio Tb^{3+} com emissão no verde devido a transição (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$) [43].

Podemos citar um fósforo comum para geração de luz branca o Ce^{3+} : YAG, (YAG = Yttrium Aluminium Garnet) onde a matriz vítrea é composta pelo $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ e o dopante é o íon cério Ce^{3+} [41, 44]. Podemos citar várias formas promissoras de criar luz branca usando fontes orgânicas, inorgânicas e fósforos, inclusive abordagens com duas, três e quatro cores [41]. Na figura 1.12 mostramos várias formas de criar luz branca. Cada forma tem suas vantagens e desvantagens que podem ser melhor conhecidas na referência [41]. O uso de Diodos Emissores de Luz, da sigla em inglês LED (Light Emitting Diode) para a finalidade de produzir luz branca é mostrado também na figura 1.12 onde mostra-se o uso de LEDs e LEDs com o incremento de fósforos dopados com ativadores terras-raras, cério dopados numa matriz YAG (Yttrium-Aluminium-Garnet) é um exemplo de fósforo amarelo [41].

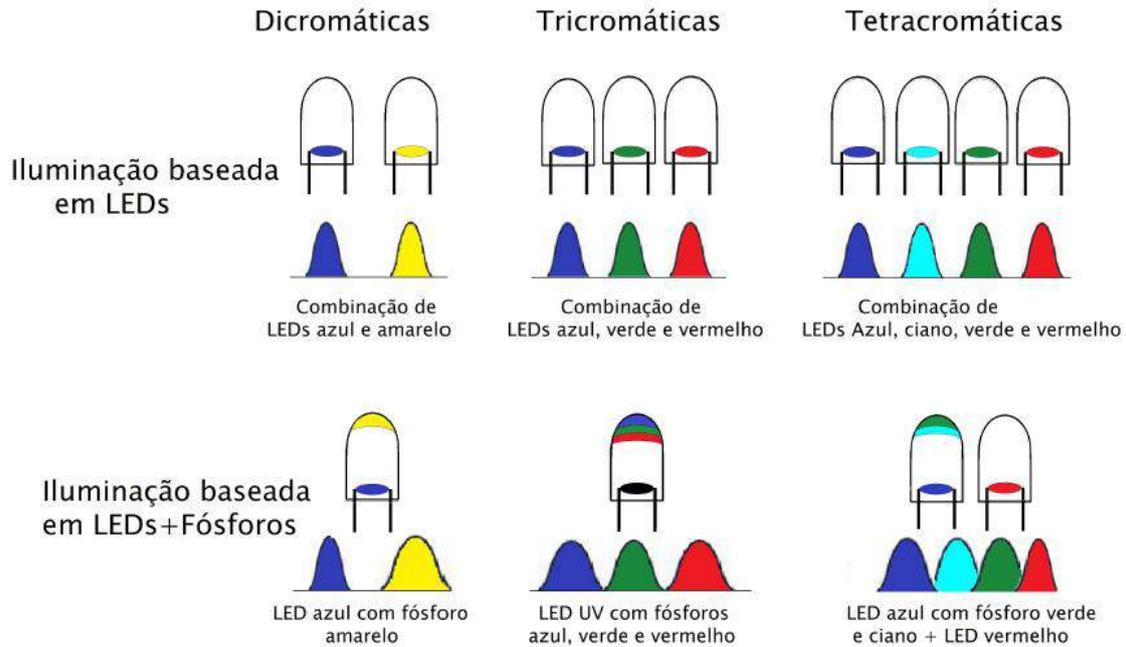


Figura 1.12 Ilustração do uso de LEDs e LEDs com fósforo para produção de luz branca.

Ilustração (Cosmo Mariano) fonte [45].

Recentemente, o desenvolvimento de Diodos Emissores de Luz Branca, os WLED (White Light Emitting Diode) tem um futuro muito promissor para utilização como fontes de luz branca no mundo [46]. A configuração mais utilizada nos WLEDs usa de uma fonte de excitação, um diodo emissor de luz azul a base de nitreto de gálio, e uma parte que converte a luz azul para amarela, camadas de material fotoluminescente com características luminescentes em um ligante transparente fazem a conversão para uma luz branca [46]. Essas camadas usadas nos WLEDs são compostas por um pó fotoluminescente, contendo íons terras-raras como o cério dopado com YAG, outro pó também conhecido é o oxonitride “Sialon” (Silício, Alumínio, Oxigênio e Nitrogênio) dopado com íons de európio, este considerado ainda mais promissor [46].

Contudo, WLEDs que tenham fósforos que emitam (quando excitados por luz UV- azul) as cores azul, verde e vermelho necessitam de novos materiais fósforos com uma eficiência maior para produzir luz branca e que permitam altas combinações de terras-raras que conseqüentemente vão emitir uma quantidade maior de comprimentos de ondas diferentes [47]. Fósforos compostos por $75\text{SiO}_2: 25\text{PbF}_2: \text{TR}^{3+}$ feitos pela técnica sol-gel têm sido pesquisados como materiais luminescentes com emissão no

verde, azul e vermelho do espectro eletromagnético quando excitados por um LED emitindo no ultravioleta [47].

1.8 Referências

- [1] Varshneya A.K., “**Fundamentals of Inorganic Glasses**”, New York State College of Ceramics, Alfred University, Alfred, New York, Academic Press, INC, 1993.
- [2] Bueno, Luciano Avallone. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorgermanatos**. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 1999.
- [3] Zarzycki, J. "**Les Verres et L'état Vitreux**", Masson, 1982.
- [4] Zachariasen W. H.; “**The Atomic Arrangement in Glass**”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54 (10), p. 3841–3851, DOI: 10.1021/ja01349a006.
- [5] Gonçalves, M. C.; **O vidro**, Arquitetura e Vida, Departamento de Engenharia de Materiais do IST, engenharia Classes de materiais – Parte IV, p. 70-74, Lisboa, Portugal Março 2004.
- [6] Callister, W. D. J.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª Edição, Cap. 14.2, Editora LTC, 1999.
- [7] Margaryan A., Liu W. M.; **Fluorine – containing germanate glasses**, *Journal of Materials Science Letters* 11 (1992), p. 1511-1513.
- [8] Bensalem C., Mortier M., Vivien D., Dia M., **Thermal and optical investigation of EuF₃-doped lead fluorogermanate glasses**, *Journal of Non-Crystalline Solids* Vol. 356, p. 56-64, 2010.
- [9] Yang Z., Xu S., Hu L. Jiang Z.; **Frequency upconversion properties of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped oxyfluoride germanate glass**, *Journal of Materials Science* **39** (2004), p. 2223 – 2225.
- [10] da Silva D. M.; **Produção e Caracterização de Materiais Vítreos de Germanato Com Nanopartículas Metálicas e Íons de Érbio Para Aplicações em Fotônica**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007.
- [11] Huang F., Guo Y., Ma Y., Hu L. and Zhang J; “**2.7 μm Emission Properties of Er³⁺ Doped Fluorozirconate Glass**”, *lass Physics and Chemistry*, 2014, Vol. 40, No. 3, p. 277–282.
- [12]<http://www.polodivisorias.com.br/diferencas-entre-o-vidro-temperado-e-o-laminado/>, acessado em 11 de março de 2015.
- [13] Khimich N. N., Berdichevskii G. M., Poddenezhnyi E. N., Golubkov V. V., Boiko A. A., Ken’ko V. M., Evreinov O. B., e Koptelova L. A.; **Sol–Gel Synthesis of an**

Optical Silica Glass Doped with Rare-Earth Elements, Glass Physics and Chemistry, 2007, Vol. 33, No. 2, p. 152–155.

[14] Bogomolova L. D., Pavlushkina T. K., Morozova I. V.; **Formation of Glass Synthesized by Sol–Gel Technology**, Glass and Ceramics, Vol. 63, Nos. 7 – 8, 2006.

[15] Martin P. M.; **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**, (Third Edition), Science, Applications and Technology, Chapter 7 *Jan-Otto Carlsson* and Peter M. Martin, Editora William Andrew, 2009.

[16] <https://energiasolar2012.wordpress.com/celulas-fotovoltaicas/> acessado em 11 de março de 2015.

[17] C. Nageswara Raju, C. Adinarayana Reddy, S. Sailaja , Hyo Jin Seo , B. Sudhakar Reddy; **Judd–Ofelt theory: optical absorption and NIR emission spectral studies of Nd³⁺:CdO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses for laser applications**, Journal of Materials Science, January 2012, Volume 47, Issue 2, p. 772-778.

[18] Margaryan, A., Piliavin, M.A., **Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties**, Artech House, Boston, 1993.

[19] M. I. ABD EL-ATI, A. A. HIGAZY; **Electrical conductivity and optical properties of gamma-irradiated niobium phosphate glasses**”, Journal of Materials Science 35 (2000), p. 6175 – 6180.

[20] Hong S. K., Koo H. Y., Ko Y. N., Kim J. H., Yi J. H., Kang Y. C.; **Eu-doped B₂O₃–ZnO–PbO glass phosphor powders with spherical shape and fine size prepared by spray pyrolysis**, Appl Phys A (2010) 98: p. 671–677.

[21] Feldmann C., Jüstel T., Ronda C., Schidt P., **Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application**, Advanced functional materials Vol. 13, 2003

[22] Martins T. S.e Isolani P. C.; **Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas.**, Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, p. 111-117, 2005.

[23] Anthuvan John Peter, I. B. Shameem Banu, **Synthesis and luminescent properties of Tb³⁺ activated AWO₄ based (A = Ca and Sr) efficient green emitting phosphors**, J Mater Sci: Mater Electron (2014) 25: p. 2771–2779.

[24] Luciana R.P. Kassab, Windson G. Hora, Whualkuer Lozano B., Marcos A.S. de Oliveira, Glauco S. Maciel, **Optical properties of Er³⁺ doped GeO₂–PbO glass: Effect of doping with Bi₂O₃**, Optics Communications 269 (2007), p. 356–361, 2006.

[25] H. Sun et al. **Optical Transitions and Frequency upconversion fluorescence of Er³⁺/Yb³⁺ codoped strontium – lead - bismuth glass**. Mat. Letters 58, p. 3948-3951, 2004.

- [26] Araújo C. B., Silva D. S., Assumpção T. A. A., Kassab L. R. P. e Silva D. M.; Review Article: **Enhanced Optical Properties of Germanate and Tellurite Glasses Containing Metal or Semiconductor Nanoparticles**, Hindawi Publishing Corporation, The Scientific World Journal, Vol. 2013, p. 1-13, Article ID 385193.
- [27] Nazabal V., Poulain M., Pirasteh P., Camy P., Doualan J-L, Guy S., Djouama T., Boutarfaia A., Adam J., **Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications**, Journal of Fluorine Chemistry Vol. 134, p. 18-23, 2012.
- [28] Cid B. de Araújo, L. S. Menezes, G. S. Maciel, L. H. Acioli, e A. S. L. Gomes; **Infrared-to-visible CW frequency upconversion in Er³⁺-doped fluoroindate glasses**, Appl. Phys. Lett. 68 (5), p. 602-604, 29 January 1996.
- [29] <http://www.proactiveinvestors.com/companies/news/35381/great-western-minerals-to-conduct-yttrium-oxide-purification-assessment-for-us-department-of-defense-35381.html>; acessado em 11 de março de 2015.
- [30] Filho P.C. Serra O. A.; **Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas**, Quim. Nova, Vol. 37, No. 4, p. 753-760, 2014.
- [31] Judd B. R., **Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions**, Physical Review Vol. 127, p. 750-761, 1962.
- [32] Gouvea A. D. V., Navarro F. C., Roveri C. D.; **Terras Raras: Considerações sobre o Planalto de Poços de Caldas, MG no Novo Cenário Mundial**. HOLOS, Ano 30, Vol. 4, p. 101-109, 2014, DOI: 10.15628/holos.2014.1810.
- [33] Koechner, W., **Solid State engineering**, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [34] Core G., Marciniak B., **Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution**, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 99, 1990.
- [35] Eisberg R., Resnick R., **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, Elsevier- Rio de Janeiro, 1979.
- [36] Freeman A., Watson R., **Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions**, Physical Review, Vol. 127, 1962.
- [37] Ofelt G. S., **Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth ions**, Journal of Chemical Physics Vol. 37, p. 2058-2075, 1962.
- [38] S. Hüfner, **Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds** (Academic Press, New York, 1978).
- [39] Zhao S., Wang X., Xu S., Hu L.; **Frequency Upconversion Fluorescence of Er³⁺-doped TeO₂-WO₃ Glass**, Chalcogenide Letters Vol. 2, No. 10, October 2005, p. 99 – 102.

- [40] Peng L., Luo Y., Dan Y., Zhang L., Zhang Q., Xia S., Zhang X.; **The study of preparation and luminescence of polymethyl methacrylate/rare earth composite luminescent materials**, *Colloid Polym Sci* (2006) 285: p. 153–160.
- [41] Schubert E. F. e Kim J. K.; **Solid-State Light Sources Getting Smart**, *Science* **308**, p. 1274-1278, (2005), DOI: 10.1126/science.1108712.
- [42] Tu D., Liang Y., Liu R. e Li D.; **Eu/Tb ions co-doped white light luminescence Y₂O₃ phosphors**, *Journal of Luminescence* 131 (2011) p. 2569–2573.
- [43] Chen X., Zhao J., Yu L., Rong C., Li C., Lian S.; **A white light emitting phosphor Sr_{1.5}Ca_{0.5}SiO₄: Eu³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ for LED-based near-UV chip: Preparation, characterization and luminescent mechanism**, *Journal of Luminescence* 131 (2011) p. 2697–2702.
- [44] Qian F., Fu R., Agathopoulos S., Gu X., Song X.; **Synthesis and luminescence properties of a broad-band red phosphor Ca₃Si₂O₇:Eu²⁺ for warm white light-emitting diodes**, *Journal of Luminescence* 132 (2012) p. 71–75.
- [45] Cosmo M. S. J.; **Preparação e espectroscopia de fósforos vítreos dopados com Sm³⁺/Tb³⁺ e Sm³⁺/Er³⁺ para aplicação em LED branco**. Dissertação de Mestrado, Depto de Física UFRPE, Recife, abril 2014.
- [46] Grekov F. F. e Chernovets B. V.; **A Study of Light-Converting Composites Used in White Light-Emitting Diodes**, *Russian Journal of Applied Chemistry* Vol. 86 No. 6, p. 945-950, 2013.
- [47] Neto A.S.G., da Silva A. F., Bueno L. A., da Costa E. B.; **Luminescent features of sol-gel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED application**. *Journal of Luminescence* 132 (2012) p. 299–304.

Capítulo 2

Fundamentos, Materiais e Métodos

2.1 Vidros Fluorogermanatos

Existe uma grande quantidade de estudos sobre vidros inspirados na necessidade de se conseguir uma composição na sua matriz vítrea que a leve a adquirir características desejáveis e avançar cada vez mais na tecnologia em telecomunicações, principalmente na área de fotônica. Vidros fluoretos ($ZrF_4 : BaF_2 : LaF_3 : AlF_3 : NaF$) dopados com terra-raras vem chamando muita atenção por sua capacidade de emitir luz ultravioleta, visível e infravermelho para utilização em fibras e lasers [1]. Com esse intuito, estudos sobre a formação do vidro com o germânio também vem demonstrando que esse elemento proporciona à matriz vítrea ótimas características ópticas tais como: alta transparência (janelas de transmissão do ultravioleta ao infravermelho), alta solubilidade com íons terras-raras [2, 3] e além dessas características esses vidros formados com germânio apresentam baixa energia de fônon [2] o que leva ao aumento no tempo de luminescência dos íons terras-raras misturados a essa matriz. Essa característica proporciona ao vidro pequenas perdas nas taxas não radiativas e otimização das propriedades de luminescência [3]. Com esses indicadores, há um interesse em estudar o vidro fluorogermanato, estes formados por óxido de flúor e germânio. Aqui, usamos vidros de $PbGeO_3$ (metagermanato de chumbo) com óxido de metal pesado, o óxido de chumbo. O $PbGeO_3$, formado pelo GeO_2 e PbO , apresenta características úteis para aplicação em dispositivos fotônicos citadas acima e também somadas a altos índices de refração linear e não-linear e estabilidade química [4, 5, 6, 7]. Além dessas características esses tipos de vidro dopados com íons de érbio vem sendo estudados para aumentar sua eficiência quântica [8], ou seja, aumentar o tempo de meia vida do estado de luminescência. Para obtenção de vidros para aplicação como fósforos no nosso trabalho usamos o $PbGeO_3$ mais o PbF_2 (fluoreto de chumbo) e o MgF_2 (fluoreto de magnésio) e em outra parte do trabalho substituímos o MgF_2 pelo BaF_2 (fluoreto de Bário). Esses fluoretos utilizados podem ser classificados como

modificadores de rede e tem o papel de diminuir a temperatura de fusão e facilitar a obtenção do vidro [9]. Portanto nossa matriz vítrea foi composta por $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ e em outro momento por $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$.

2.1.1 Síntese e preparação do metagermanato de chumbo

Nesta sessão vamos apresentar os dados estequiométricos de nossas amostras, assim como o procedimento para preparação delas. Na referência [9] temos uma ótima referência da preparação dos vidros necessários em nosso trabalho. Começamos por providenciar o metagermanato (PbGeO_3) da matriz vítrea $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$. Para obtenção do PbGeO_3 , utilizamos o PbO (óxido de chumbo) e o óxido de germânio (GeO_2) ambos no estado sólido. Preparamos inicialmente uma amostra de PbGeO_3 com 30 gramas. Seguem abaixo os dados estequiométricos para obtenção do PbGeO_3 : o PbGeO_3 foi composto por 50 % de PbO + 50 % de GeO_2 . Para obtermos a massa de cada reagente do metagermanato fazemos:

(Porcentagem do reagente na mistura x sua massa molar x massa desejada da amostra)/(Soma de todos produtos individuais da porcentagem do reagente na mistura x sua massa molar).

- Massa de óxido de chumbo (PbO):

$$m = \frac{50 \% \times 223,19 \text{ g} \times 30 \text{ g}}{(50 \% \times 223,19 \text{ g}) + (50 \% \times 104,59 \text{ g})} = 20,4274 \text{ g}$$

- Massa de óxido de germânio (GeO_2):

$$m = \frac{50 \% \times 104,59 \text{ g} \times 30 \text{ g}}{(50 \% \times 223,19 \text{ g}) + (50 \% \times 104,59 \text{ g})} = 9,5726 \text{ g}$$

Para ver a massa molar de cada reagente ir para o apêndice A. Notemos que a soma das duas massas correspondentes dos dois reagentes soma as 30 gramas desejadas inicialmente. Depois de obtidas as massas necessárias usamos uma balança digital com precisão de 0,1 mg para pesar as massas. Usamos um cadinho de Platina como recipiente para mistura e pesagem das amostras. Utilizamos também espátulas para

manusear as amostras individualmente e misturar dentro do cadinho até homogeneizar e obter a mistura. Em seguida, depois de aguardarmos cerca de 40 minutos com o forno ligado até o mesmo estabilizar em uma temperatura de 900 °C e usando um pegador de aço e luvas como utensílios de proteção colocamos o cadinho com a mistura dentro do forno por 30 minutos. Depois deste tempo a amostra dentro do forno muda para fase líquida e é retirada e colocada em cima de uma chapa de ferro, rapidamente é prensada com outra chapa de ferro, a figura 2.1 mostra a foto das chapas de ferro utilizadas (esse prensamento é para evitar a cristalização, uma vez que propicia o resfriamento rápido da amostra). Depois de aguardarmos cerca de 1 minuto e meio retiramos a chapa de cima e pronto, obtemos o metagermanato, depois é só recolher e guardá-lo em um recipiente próprio. Quimicamente temos a fórmula:



Figura 2.1 Chapas de ferro utilizadas para resfriar o PbGeO_3 .

2.1.2 Síntese e preparação dos fluorogermanatos dopados com terras raras

Agora com todos reagentes em mãos, podemos confeccionar os nossos vidros fluorogermanatos dopados com íons de érbio (Er^{3+}) sensibilizados por itérbio (Yb^{3+}). Posteriormente, fizemos também vidros com fluoreto de bário no lugar do fluoreto de magnésio ($\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$) usando como dopantes o praseodímio (Pr^{3+}) sensibilizados por itérbio (Yb^{3+}). Na referência [9] temos uma literatura base para

compreensão da confecção de nosso vidro. No entanto, começamos nossos trabalhos com a matriz vítrea composta por:

$$80\% \text{ PbGeO}_3 : 10\% \text{ PbF}_2 : 10\% \text{ MgF}_2 = 100 \%$$

Essas porcentagens tem semelhança com trabalhos já feitos pelo nosso grupo de fotônica do Departamento de Física da UFRPE [9, 10] que evitam a cristalização em concentrações de terras-raras consideráveis. Essas porcentagens foram plausíveis, no entanto, tivemos que mudá-las quando fomos usar o BaF₂ e o Pr³⁺.

Com os dopantes Yb³⁺ e Er³⁺:

$$X \% \text{ de Yb}^{3+} \text{ e } Y \% \text{ de Er}^{3+} = (X + Y) \% \text{ de Yb}^{3+} \text{ e Er}^{3+}$$

Temos então:

$$100 \% (\text{PbGeO}_3 + \text{PbF}_2 + \text{MgF}_2) - (X + Y) \% \text{ de } (\text{Yb}^{3+} \text{ e Er}^{3+}).$$

Se usarmos, por exemplo, 2 % de Yb e 0,1 de % Er, fica então:

$$100 \% \text{ de } (\text{PbGeO}_3 + \text{PbF}_2 + \text{MgF}_2) - 2,1 \% \text{ de } (\text{Yb e Er}) = 97,9 \%,$$

essa porcentagem resultante desta diferença é a quantidade de (PbGeO₃ : PbF₂ : MgF₂) a ser usada na massa total do vidro. Ou seja, da amostra final, um total de 97,9 % será de (PbGeO₃ : PbF₂ : MgF₂) e 2,1 % de dopantes, o Yb³⁺ (X) e o Er³⁺ (Y). Precisamos saber agora a quantidade de cada composto na amostra de vidro que vamos dopar. Sabemos que a quantidade de (PbGeO₃ : PbF₂ : MgF₂) é 97,9 % da amostra total, mas quanto será a porcentagem de cada composto desses individualmente, ou seja, a quantidade de PbGeO₃, de PbF₂ e MgF₂? Para isso, fazemos:

porcentagem de (PbGeO₃ : PbF₂ : MgF₂) no vidro x porcentagem de cada composto individualmente na matriz vítrea

$$97,9 \% \times 80 \% \text{ de PbGeO}_3 = 78,32 \% \text{ de PbGeO}_3$$

$$97,9 \% \times 10 \% \text{ de PbF}_2 = 9,79 \% \text{ de PbF}_2$$

$$97,9 \% \times 10 \% \text{ de MgF}_2 = 9,79 \% \text{ de BaF}_2$$

Agora vamos calcular a quantidade dos dopantes (Yb³⁺ e Er³⁺) a ser adicionados para fazer a amostra. Acontece que esses elementos não estão isolados, nós os temos como

óxidos, Yb_2O_3 e Er_2O_3 , notamos pela fórmula química que esses óxidos contêm em cada molécula uma quantidade de dois átomos terras raras, Itérbio ou Érbio. Assim sendo:

Quantidade de Yb_2O_3 (dois átomos de itérbio para cada molécula de óxido de itérbio). Então para obtermos 2 % de Itérbio, precisamos de 1 % de Yb_2O_3 (dividimos por 2 a porcentagem de Yb_2O_3). Raciocínio similar segue para o óxido de érbio, portanto, precisamos de $(Y/2)$ % de Er_2O_3 , por exemplo, para 0,1 % de Er^{3+} , precisamos de $(0,1\%/2)$ que é igual a 0,05 % de Er_2O_3 . Agora já temos todas as porcentagens de cada reagente para nossa amostra:

Tabela 2.1 Porcentagens dos reagentes da matriz vítrea ($80\text{PbGeO}_3 - 10\text{PbF}_2 - 10\text{MgF}_2$) dopados com 2 % de itérbio e 0,1 % de érbio.

Reagente	Porcentagem (%)
PbGeO_3	78,32
PbF_2	9,79
MgF_2	9,79
Yb_2O_3	1,0
Er_2O_3	0,05

Agora para calcularmos o valor em gramas de cada reagente a ser usado no vidro que vamos dopar, precisamos saber o valor da massa molar (ver no apêndice A) correspondente a cada reagente e multiplicá-la pela porcentagem individual de cada reagente na amostra, ver na tabela 2.2 que traz as massas molares vezes a porcentagem na amostra de cada reagente usado. Agora o que precisamos fazer é calcular a quantidade de massa em gramas de cada reagente a ser usado na formação do nosso vidro dopado.

Tabela 2.2 com a porcentagem de cada reagente x massa molar do respectivo reagente.

Reagente	Porcentagem de cada reagente x massa molar do respectivo reagente.	Valor (g)
PbGeO ₃	78,32 % x 163,89	128,36
PbF ₂	9,79 % x 245,19	24,00
MgF ₂	9,79 % x 62,31	6,10
Yb ₂ O ₃	1,0 % x 394,08	3,94
Er ₂ O ₃	0,05 % x 382,52	0,19
TOTAL	SOMA TOTAL	162,59

Note que os cálculos são iguais aos que usamos para determinar a massa dos reagentes que formaram o metagermanato, no entanto, agora temos mais reagentes fazendo parte da amostra final. Para obtermos a massa de cada composto segue então que:

- Definimos a massa da nossa amostra final (vidro dopado): 3 gramas.
- Calculamos a massa usada de cada composto:

$m = (\text{Porcentagem do reagente na mistura} \times \text{sua massa molar} \times \text{massa desejada da amostra}) / (\text{Soma de todos produtos individuais da porcentagem do reagente na mistura} \times \text{sua massa molar})$.

- **Quantidade de PbGeO₃**

$$m = \frac{128,36 \text{ g} \times 3 \text{ g}}{162,59 \text{ g}} = \mathbf{2,3684 \text{ g}}$$

- **Quantidade de PbF₂**

$$m = \frac{24,00 \text{ g} \times 3 \text{ g}}{162,59 \text{ g}} = \mathbf{0,4428 \text{ g}}$$

- **Quantidade de MgF₂**

$$m = \frac{6,10 \text{ g} \times 3 \text{ g}}{162,59 \text{ g}} = 0,1126 \text{ g}$$

- **Quantidade de Yb₂O₃**

$$m = \frac{3,94 \text{ g} \times 3 \text{ g}}{162,59 \text{ g}} = 0,0727 \text{ g}$$

- **Quantidade de Er₂O₃**

$$m = \frac{0,19 \text{ g} \times 3 \text{ g}}{162,59 \text{ g}} = 0,0035 \text{ g}$$

Soma total das massas: 3,0000 g.

Portanto, com esses cálculos estequiométricos obtivemos os valores das massas de cada composto envolvido na fabricação das nossas amostras de 3 gramas de vidro fluorgemanato dopado com terras raras Yb³⁺ e Er³⁺:

Tabela 2.3 Valores obtidos pela planilha do Excel. Yb³⁺ fixo em 2 % e Er³⁺ variando de 0,1 % a 2 % conforme tabela.

80 % PbGeO₃ + 10 % PbF₂ + 10 % MgF₂					
Yb³⁺ fixo em 2 % e Er³⁺ variando.					
Er 2 %	Massa (g)	Er 1,5 %	Massa (g)	Er 1,0 %	Massa (g)
PbGeO ₃	2,3144	PbGeO ₃	2,3286	PbGeO ₃	2,3427
PbF ₂	0,4328	PbF ₂	0,4355	PbF ₂	0,4381
MgF ₂	0,1100	MgF ₂	0,1107	MgF ₂	0,1113
Yb ₂ O ₃	0,0725	Yb ₂ O ₃	0,0725	Yb ₂ O ₃	0,0726
Er ₂ O ₃	0,0703	Er ₂ O ₃	0,0528	Er ₂ O ₃	0,0352
Er 0,5 %	Massa (g)	Er 0,1 %	Massa (g)		
PbGeO ₃	2,3569	PbGeO ₃	2,3683		
PbF ₂	0,4408	PbF ₂	0,4429		
MgF ₂	0,1120	MgF ₂	0,1126		
Yb ₂ O ₃	0,0727	Yb ₂ O ₃	0,0727		
Er ₂ O ₃	0,0176	Er ₂ O ₃	0,0035		

O procedimento em seguida é o mesmo do já descrito para o metagermanato. Usando o cadinho de platina e fazendo a pesagem usando a balança com 0,1 mg de precisão, levamos a mistura por 30 minutos ao forno a 900 °C. Quando retirado em estado líquido despejamos rapidamente sobre uma chapa de ferro e prensamos com outra chapa de ferro e deixamos assim em torno de 1 minuto e meio, em seguida podemos retirar a chapa de cima da amostra que fica com um formato de pastilha com mais ou menos 1 mm de espessura e diâmetro de 25 mm, notamos a formação do vidro analisando visualmente a amostra, uma vez que a mesma fica translúcida quando ocorre a vitrificação. Apesar das amostras assim que prensadas e resfriadas assumirem um formato circular acontece que devido a tensão superficial facilmente se quebram, inclusive muitas vezes na hora de manusear as amostras com as mãos. O procedimento de prensar a amostra foi uma segunda opção, primeiro tentamos gotejar sobre a chapa de ferro, mas fazendo assim não conseguimos evitar a cristalização da mesma. Portanto, com a orientação do Professor Dr. Luciano Bueno do grupo de fotônica do Departamento de Física da UFRPE, passamos a usar o procedimento de prensa com chapas de ferro. Na figura 2.2 podemos ver as imagens das amostras de 80 % PbGeO_3 : 10 % PbF_2 : 10 % MgF_2 com Yb^{3+} e Er^{3+} e dois pedaços das amostras expostos.



Figura 2.2 Amostras de 80 % PbGeO_3 : 10 % PbF_2 : 10 % MgF_2 com Yb^{3+} e Er^{3+} .

Neste trabalho, foi necessário fazer inúmeras vezes os cálculos estequiométricos citados anteriormente de forma que montamos uma planilha usando o programa da Microsoft, o Excel, o qual ajudou bastante na obtenção dos valores das massas dos reagentes. Simplesmente mudávamos a porcentagem dos terras-raras e/ou o reagente da

matriz vítrea com respectivas alterações nos seus parâmetros e a planilha nos fornecia o valor das massas dos reagentes. A montagem da planilha é bastante simples, onde usamos apenas aritmética básica. Em outra parte do nosso trabalho substituímos da matriz vítrea o MgF_2 (fluoreto de magnésio) pelo fluoreto de bário BaF_2 e substituímos também o érbio pelo praseodímio. O procedimento da síntese e da estequiometria é o mesmo com algumas observações. Usamos a massa molar do BaF_2 ao invés da massa molar do MgF_2 . A matriz vítrea com a porcentagem 80% $PbGeO_3$: 10% PbF_2 : 10% BaF_2 não vitrificou, ficou opaca como está ilustrado na figura 2.3.



Figura 2.3 Amostras não translúcidas com BaF_2 na matriz vítrea.

Devido a esse acontecimento mudamos a porcentagem desses reagentes e até dos dopantes. Chegamos a usar 80% $PbGeO_3$: 10% PbF_2 : 10% BaF_2 e mudar para Yb 1 % e Er 0,1 % sem sucesso e usamos também 80% $PbGeO_3$: 20% BaF_2 com Yb 1% e Er com 0,1 % também sem sucesso. Contudo, conseguimos obter sucesso com uma amostra vitrificada para 90% $PbGeO_3$: 5% PbF_2 : 5% BaF_2 com Yb 1% e Er 0,1 % e posteriormente com Yb 2% e Er 0,5 %. Com a porcentagem certa para a matriz vítrea, 90% $PbGeO_3$: 5% PbF_2 : 5% BaF_2 , substituímos o érbio (Er^{3+}) pelo praseodímio (Pr^{3+}). Novamente, a síntese é similar ao que já fizemos anteriormente, porém com uma observação, como também não temos praseodímio sozinho e sim em óxido na forma Pr_6O_{11} , precisamos observar que para cada molécula desse óxido existe seis átomos de praseodímio, logo precisamos dividir a porcentagem usada de Pr_6O_{11} por 6. Igual ao caso do Yb_2O_3 e Er_2O_3 só que estes foram divididos por 2. Então para 0,1 % de Pr^{3+} precisamos de (0,1/6) % de Pr_6O_{11} . Substituímos na planilha a massa molar do Er_2O_3 pela do Pr_6O_{11} . O restante do cálculo estequiométrico é o mesmo como descrito anteriormente. Na Figura 2.4 temos uma amostra vitrificada usando BaF_2 e praseodímio.



Figura 2.4 Amostra com 90% PbGeO_3 : 5% PbF_2 : 5% BaF_2 dopados com 2 % Yb^{3+} e 0,075 % Pr^{3+} .

Tabela 2.4 com dados das massas para um vidro dopado com praseodímio.

90 % PbGeO_3 + 5 % PbF_2 + 5 % BaF_2	
Yb 2 % e Pr 0,1 %	
COMPOSTO	MASSA (g)
PbGeO_3	2,5619
PbF_2	0,2129
BaF_2	0,1523
Yb_2O_3	0,0699
Pr_6O_{11}	0,0030

2.2 Algumas características físicas e químicas dos vidros

Há várias características físicas e químicas que a matriz vítrea pode apresentar e que influenciam bastante nas suas propriedades, que vão levar ou não seu uso em dispositivos fotônicos. Entre essas características podemos citar: energia de fônon, estabilidade química, transparência, índice de refração, etc.

2.2.1 Energia de fônion e índice de refração

A transição de um íon num estado de energia mais alto para um mais baixo nem sempre resulta na emissão de fótons (emissão radiativa), em alguns casos pode haver transições não radiativas que ocorrem resultando na excitação de fônions [10] o que pode ser responsável pelo surgimento de calor. Transições não radiativas são indesejadas, pois diminuem o tempo de vida dos estados excitados correspondentes, ou seja, a amostra esquenta diminuindo a emissão de luz (fótons). Essa energia gasta na excitação dos fônions é chamada de **energia de fônion** e depende do hospedeiro onde estão os íons que o emitem, ou seja, a matriz vítrea. Uma matriz com baixa energia de fônion apresenta uma baixa taxa de transições não radiativas entre os níveis de energia dos terras-raras [11]. Nos cristais, por exemplo, a energia de fônion pode variar numa faixa de 250 cm^{-1} a 350 cm^{-1} e em vidros de 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , em vidros de germanato essa faixa fica entre 700 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , outros vidros com suas respectivas energia de fônion estão na tabela 2.5.

Outra característica do vidro é o seu índice de refração linear, há vidros que quando incrementados com chumbo (Pb) e bismuto (Bi), por exemplo, podem apresentar valores de índice de refração altos, característica importante para aplicação em dispositivos fotônicos [4, 5].

2.2.2 Estabilidade química e transparência

A estabilidade química está relacionada com a estrutura molecular do material, por exemplo, um vidro com boa estabilidade química vai ter também uma durabilidade química maior, ele não vai mudar suas características e nem vai deixar de ser vidro facilmente. A estabilidade química de um vidro está relacionada com a formação de núcleos que desencadeiam o crescimento de cristais [9].

O crescimento dos cristais está relacionado com o tratamento térmico do vidro [9]. Como já falamos, os vidros têm uma vasta gama de transmissão do espectro eletromagnético, indo do infravermelho (IR) passando pela região do visível e ultravioleta (UV) [1]. Para intensidades de luz mais forte, como raios UV, o gap de energia entre a banda de valência e a banda de condução é correspondente a maior frequência que o vidro pode transmitir. Acima dessa frequência o vidro absorve a luz e deixa de ser transparente, a transição entre as bandas absorve a luz [9]. Nem sempre conseguimos vidros transparentes, o sólido amorfo também pode assumir um caráter opaco como na figura 2.3. Na figura 2.4 obtivemos vidro transparente.

2.3 Elementos terra-raras utilizados. Por quê estes?

Íons de elementos terra-raras introduzidos na estrutura amorfa de vidros apresentam características desejáveis para aplicação em dispositivos fotônicos, lasers visíveis bombeados no infravermelho, armazenamento de dados ópticos, sensores e displays ópticos [13]. Displays 3D coloridos, ver figura 2.5, vêm sendo desenvolvidos usando vidros fluoretos com metal pesado e dopados com terra-raras [14].

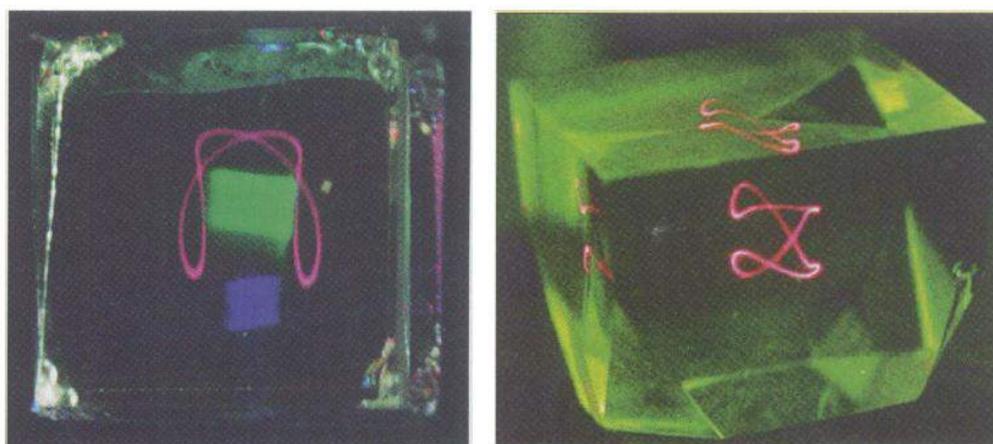


Figura 2.5 Imagens produzidas em um display volumétrico de vidro fluoreto. Na imagem da direita o vidro está dopado com Pr^{3+} [14].

Na figura 2.6 podemos ver os níveis de energia para os lantanídeos trivalentes em um cristal de LaF_3 [15], como podemos ver, os terras-raras podem absorver e emitir numa região bem ampla do espectro.

conversão ascendente [8]. Lasers que utilizam érbio podem emitir em comprimentos de onda de 2,79 μm e 2,94 μm , (próximo a regiões de absorção de moléculas de H_2O) e por isso são usados em aplicações medicinais como em dermatologia, oftalmologia e odontologia [17]. Apesar de um conhecimento já bem amplo do érbio, existe um grande interesse em compreender melhor seus parâmetros de banda de emissão, eficiência da conversão ascendente e o tempo de luminescência de materiais dopados com ele e com os demais elementos terras-raras [8].

A escolha de praseodímio (Pr^{3+}) como outro dopante terra-rara está relacionada com o seu largo espectro de emissão que vai do azul até o infravermelho próximo [18]. Na emissão do azul, o praseodímio vem sendo estudado com grande interesse para aplicação em dispositivos fotônicos que operem nessa faixa do espectro eletromagnético. Um exemplo de aplicação da emissão do praseodímio co-dopado com itérbio é em sistemas de laser por conversão ascendente [19, 20], dos diferentes comprimentos de onda emitidos, o de 491 nm é bem próximo da linha de 488 nm do argônio [19] que é de grande interesse para aplicações em citometria (técnica utilizada para estudo, contagem e classificação de micropartículas em meio aquoso e em fluxo) e microscopia por escaneamento laser [19]. O praseodímio é usado também em amplificação óptica em 1,3 μm , sistemas com Pr^{3+} apresentam curto comprimento de onda que é interessante para uso como materiais de lasers de conversão ascendente [20].

2.3.1 Itérbio como sensibilizador

Tanto para o érbio como para o praseodímio usamos o co-dopante itérbio. O itérbio é muito mais eficiente em absorver e transferir energia para outros íons como Er^{3+} no comprimento de onda de 980 nm, o uso do Yb^{3+} como sensibilizador diminui os custos do experimento, uma vez que não precisamos adquirir lasers de grandes potências para excitar nossas amostras (os nossos lasers foram de 70 mW e 500 mW). Excitando no comprimento de onda de aproximadamente 980 nm, portanto, usamos o itérbio como co-dopante em vidros com terras-raras, aumentando assim a sensibilidade de absorção do estado fundamental [13]. Na figura 2.7 está ilustrado como o íon de itérbio participa das transições do praseodímio. Já na figura 2.8 vemos o diagrama de

transições por conversão ascendente possíveis de energia em vidros co-dopados com íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , as linhas pontilhadas representam transferência de energia, já as setas com linhas onduladas representam relaxação não-radiativa, as linhas cheias com setas representam as transições ópticas [2].

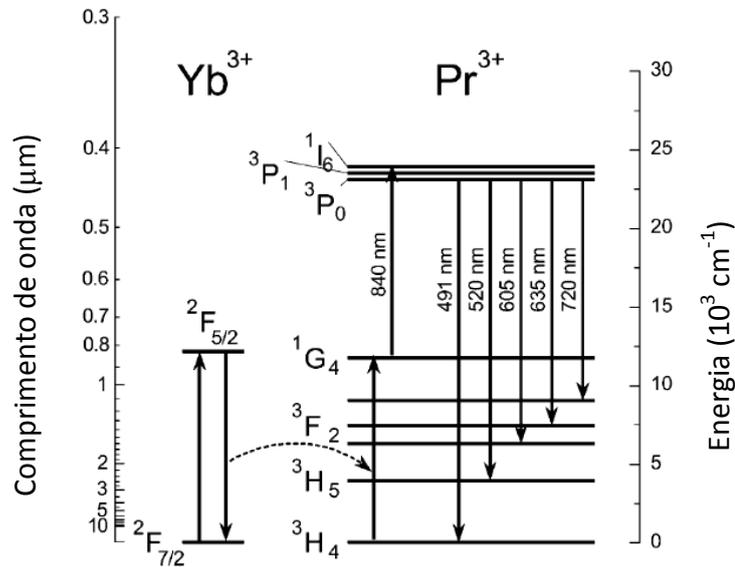


Figura 2.7 Figura adaptada com os comprimentos de onda de emissão do praseodímio em vidros com: zircônio, bário, -lantânio, alumínio, -fluoreto de sódio [19].

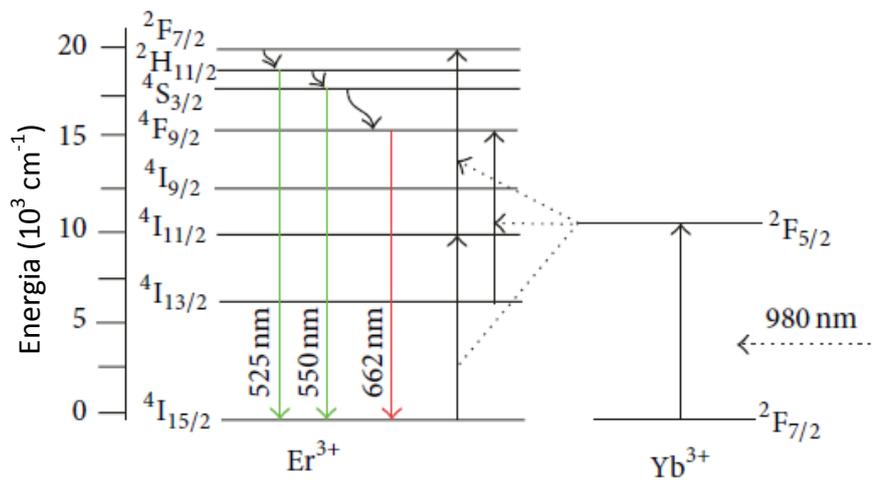


Figura 2.8 Diagrama de transições possíveis de energia por conversão ascendente entre íons de Er^{3+} e Yb^{3+} em vidros dopados [2].

2.4 Sistema experimental de medidas

Para fazer as medidas de nosso experimento montamos sobre uma mesa óptica um arranjo experimental que didaticamente podemos dividir em 4 partes: um excitador,

um coletor de sinal, um analisador de espectro e um sistema de captação e tratamento de dados. Apesar de parecer complicado, nosso experimento é bem simples. A amostra fica sobre um poste de metal segurado por um poste suporte que fica preso sobre dois transladores: um do eixo x e outro do eixo y que por sua vez ficam um sobre o outro preso na mesa óptica. Com esse sistema mecânico de posicionamento, nós podemos com mais facilidade movimentar a amostra para focalizar a luz laser da objetiva sobre ela. O excitador do nosso experimento foi um laser de diodo, primeiro utilizamos o laser de diodo modelo L4 980 M-70-TE de 70 mW para as amostras dopadas com itérbio e érbio, depois precisamos utilizar o laser modelo DL980-500-O de 500 mW para as amostras dopadas com itérbio e praseodímio, usamos uma lente objetiva para focalizar a luz laser na amostra. Depois de excitar a amostra com a luz laser e ela luminescer, o sinal de luz da mesma foi coletado por uma fibra óptica R400-7-UV/VIS da Ocean Optics e conduzida a um espectrofotômetro modelo USB 2+F00527 também da Ocean Optics que analisa o espectro da amostra e envia os dados via USB para o notebook. Usando o programa Spectra Suit instalado no notebook obtivemos um gráfico que representa a relação da intensidade em função do comprimento de onda da luz emitida pela luminescência da amostra. O tratamento de dados foi feito com o programa Origin 6.0. Na figura 2.9 e 2.10 estão ilustradas o esquema da montagem experimental e a montagem real de nosso experimento respectivamente.

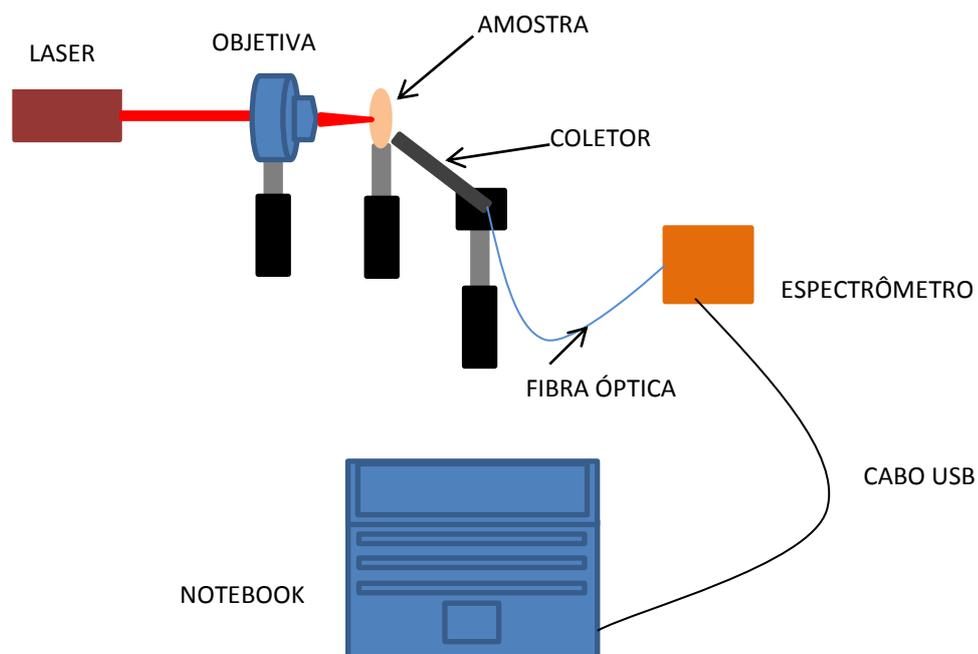


Figura 2.9 Ilustração da montagem experimental de nosso trabalho.

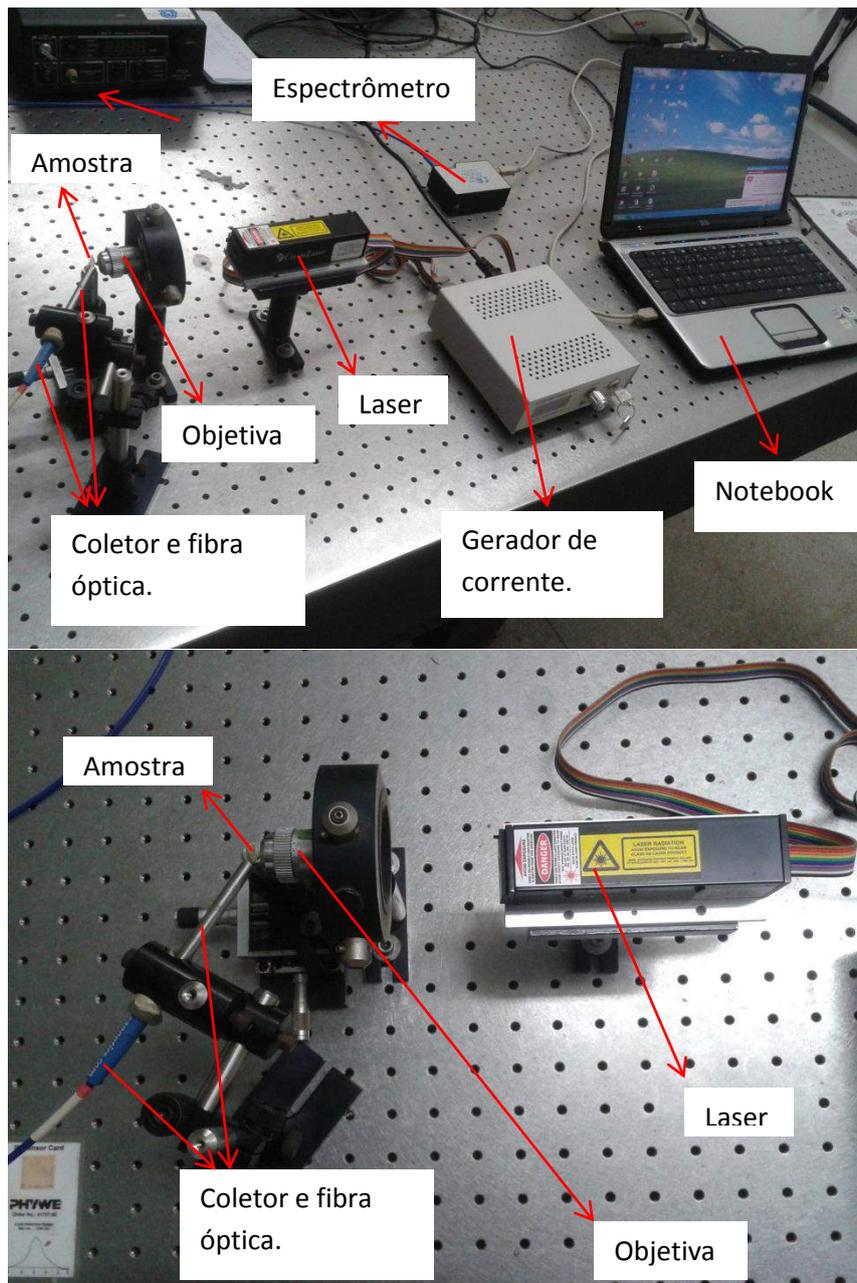
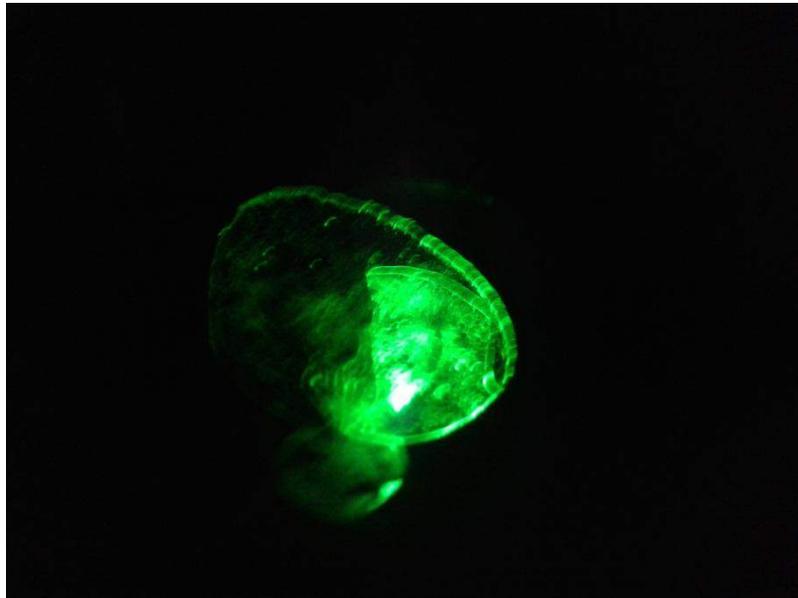


Figura 2.10 Imagens reais de nossa montagem experimental.

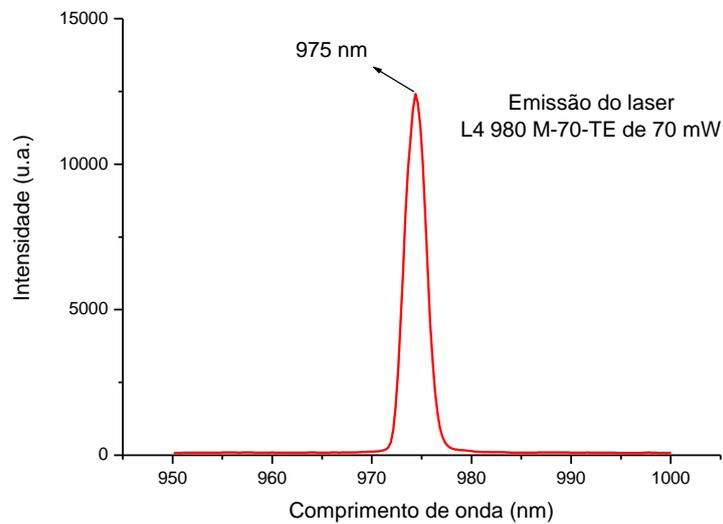
2.4.1 Características dos lasers utilizados

No experimento, usamos dois lasers diferentes. Um como já citado foi o laser de diodo modelo L4 980 M-70-TE de 70 mW e o outro foi o DL980-500-O de 500 mW. A diferença entre eles é a potência máxima que eles podem fornecer. O laser L4 980 M-70-TE tem 976 nm de comprimento de onda e sua potência de 70 mW foi o suficiente

para luminescer as amostras dopadas com érbio e itérbio. Na figura 2.11 podemos ver uma amostra dopada com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ luminescente e também o gráfico de emissão do laser usado nessas amostras de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, para obter a curva de emissão do laser usamos um outro espectrofotômetro, o HR4C3596 também da Ocean Optics.



(a)



(b)

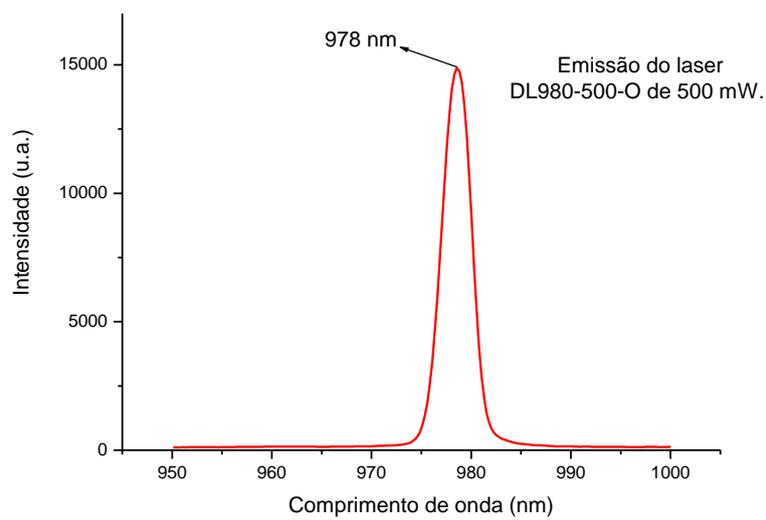
Figura 2.11 (a) Amostra $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ (2% Yb e 0,5% Er) excitada pelo laser L4 980 M-70-TE de 70 mW. (b) Largura de linha do laser de 3 nm.

Para as amostras dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ usamos o laser DL980-500-O de 500 mW. Foi necessário esta fonte de luz por causa da necessidade de uma potência maior.

Com o laser de 70 mW a luminescência da amostra com praseodímio teve uma intensidade pequena (o sinal se confundia com o ruído) de forma que tivemos dificuldade em captá-la com a fibra óptica. Quando substituímos pelo laser de 500 mW conseguimos ver o sinal de luminescência com mais clareza. Na figura 2.12 temos respectivamente a amostra de praseodímio luminescente e o gráfico de emissão do laser DL980-500-O de 500 mW, também aqui para obter a curva de emissão do laser usamos um outro espectrofotômetro, o HR4C3596 também da Ocean Optics.



(a)



(b)

Figura 2.12 (a) Amostra de praseodímio excitada pelo laser DL980-500-O de 500, notemos em (b) a largura de linha deste laser que é cerca de 3 nm.

2.5 Uso de vidros fluorogermanatos como matriz vítrea

Nesta secção vamos falar dos vidros que possuem na sua rede vítrea, fluoretos e germanatos, compostos que determinam várias características para a matriz formada por eles.

2.5.1 Aplicações de vidros a base de germanato (GeO_2)

Vidros de germanato (GeO_2) apresentam características muito promissoras para aplicação em fotônica, optoeletrônica e telecomunicações [21] e apesar de já terem sido sintetizados em 1926 [21] o estudo detalhado de suas características só vem sendo acentuado recentemente. Uma das propriedades do germanato é a de transmitir na região do infravermelho, ter energia de fônon $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ bem inferior ao de silicato $1000\text{ - }1100^{-1}$ ou fosfato $1100\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ por exemplo, aumentar o tempo de luminescência dos terra-raras, alta solubilidade de íons terra-raras, etc [2, 3, 11, 21]. Dependendo da estequiometria do vidro de germanato, ele pode sofrer mudanças nas suas características como: temperatura de transição vítrea, condutividade elétrica, densidade, etc. Estas mudanças nas suas propriedades estão associadas a forma estrutural que ele pode assumir, uma estrutura tetraédrica (GeO_4) ou octaédrica (GeO_6), o fenómeno que explica essas mudanças é conhecido como anomalia do germânio e está mais presente em vidros do tipo $\text{X}_2\text{O-GeO}_2$ com $\text{X} = \text{Cs, Li, Rb, K e Na}$ [22, 23, 24], mas também ocorre quando misturados a óxidos pesados como Pb e Bi [24]. Quando misturados a estes óxidos, o vidro de germanato apresenta boas características para aplicação em fotônica: janela de transmissão entre $400\text{ - }4500\text{ nm}$, estabilidade química e resistência mecânica alta [6, 7] além de alto índice de refração linear e não-linear [4, 5]. Vidros de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ produzidos pelo método “sputtering” podem ser usados em limitadores ópticos e guias de onda por possuírem a característica de alta susceptibilidade não linear de terceira ordem [5]. Quando dopados com érbio o $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ possui eficiência quântica de 55% [8], ou seja, a amostra tem um tempo de vida no estado luminescente mais longo. O vidro de germanato com óxido de chumbo possui uma baixa perda de energia por emissão de radiação não-radiativa, em torno de

700 cm^{-1} . Na tabela 2.5 mostramos uma relação de alguns tipos de vidros com sua correspondente energia de fônon. Uma baixa energia de fônon significa que o vidro apresenta uma maior eficiência de luminescência por conversão ascendente de energia, uma vez que as perdas por radiação não radiativa associadas a energia de fônon são menores.

Tabela 2.5 Relação do tipo de matriz vítrea com sua respectiva energia de fônon [11].

Tipo de matriz vítrea	Energia de fônon (cm^{-1})
Borato	1350 - 1480
Fosfato	1100 - 1350
Silicato	1000 - 1100
Germanato	700 - 900
Telureto	600 - 850
Fluoreto	500 - 600
Calcogeneto	200 - 300

2.5.2 Vidros germanatos com modificadores de rede: PbF_2 , MgF_2 e BaF_2

Neste trabalho usamos como formadores de vidro o germanato, GeO_2 , com óxido de chumbo, PbO , obtendo assim o metagermanato de chumbo PbGeO_3 . Com essa matriz vítrea introduzimos os modificadores de rede fluoreto de chumbo, PbF_2 , e fluoreto de magnésio MgF_2 . Depois fizemos outros vidros apenas substituindo o MgF_2 pelo fluoreto de bário, BaF_2 . Vidros com essa composição, ou seja, metagermanato de chumbo com fluoretos são chamados de fluorogermanatos. Os modificadores de rede determinam importantes características para a matriz vítrea que contribuem para maior estabilidade do vidro e redução do valor da temperatura de transição vítrea do vidro [25]. Fazer vidros apenas com os formadores requerem temperaturas altas, o que faz seu processo ficar caro, refletindo no preço do produto final. Por exemplo, usando 66 molar por cento de óxido de chumbo, PbO , consegue-se reduzir a temperatura de fusão da

sílica de 1723 °C para 714 °C [26]. Os modificadores agem quebrando a rede vítrea primária 3D tornando-a menos densa e menos rígida [26]. Na tabela 2.6 mostramos óxidos formadores e óxidos modificadores, estes sozinhos por sua vez não formam vidros.

Tabela 2.6 Exemplos de óxidos formadores e óxidos modificadores [26].

Óxidos Formadores	Óxidos Modificadores
SiO ₂	LiO ₂
GeO ₂	K ₂ O
B ₂ O ₃	Na ₂ O
P ₂ O ₅	Cs ₂ O
As ₂ O ₅	MgO
	BaO
	CaO
	ZnO
	PbO

Existe também outra classe além dos formadores e dos modificadores, os intermediários que apesar de não formarem vidros sozinhos, são capazes de substituir o modificador da matriz vítrea [9]. Em nossa amostra vítrea investigamos a luminescência de vidros PbGeO₃ com fluoretos de chumbo, PbF₂ e magnésio, MgF₂ dopados com érbio e sensibilizados por itérbio sendo 80PbGeO₃ : 10PbF₂ : 10MgF₂ com Yb fixo em 2 % molar e variando a % molar do Er.

Num segundo momento, mudamos o MgF₂ pelo BaF₂ na matriz vítrea e também dopamos com érbio e sensibilizamos com itérbio. Depois de algumas tentativas para o BaF₂ conseguimos obter um vidro translúcido com as proporções 90PbGeO₃ : 5PbF₂ : 5BaF₂.

No terceiro momento também usando BaF_2 no lugar do MgF_2 e usando as proporções $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$, então dopamos o vidro com praseodímio e sensibilizamos com itérbio. Nos três momentos conseguimos obter luminescência com facilidade das amostras vítreas, no entanto, com a amostra que continha praseodímio e itérbio precisamos substituir a fonte de excitação da amostra por outro laser de maior potência.

2.6 Referências

- [1] Nazabal V., Poulain M., Pirasteh P., Camy P., Doualan J-L, Guy S., Djouama T., Boutarfaia A., Adam J., **Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications**, Journal of Fluorine Chemistry Vol. 134, p. 18-23, 2012.
- [2] Araújo C. B., Silva D. S., Assumpção T. A. A., Kassab L. R. P. e Silva D. M.; Review Article: **Enhanced Optical Properties of Germanate and Tellurite Glasses Containing Metal or Semiconductor Nanoparticles**, Hindawi Publishing Corporation, The Scientific World Journal, Vol. 2013, p. 1-13, Article ID 385193.
- [3] Zhao G., Xi H., Li. X., Wang J., Han G., **Study on photoluminescence properties of oxyfluoride germanate Glass**, Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 357, p. 2332-2335, 2011.
- [4] de Araújo, Cid B. et al, **Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared**, Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 221904, 2005.
- [5] de Araújo, Cid B., **Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared**, Appl. Phys Lett., vol. 101, p. 66103, 2007.
- [6] Naranjo, L. P. et al, **Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles**, Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 241914, 2005.
- [7] da Silva, D. M. et al, **Frequency upconversion in Er³⁺ doped PbO-Ge₂ glasses containing metallic nanoparticles**, Appl. Phys., vol. 90, p. 81913, 2007.
- [8] Luciana R.P. Kassab, Windson G. Hora, Whualkuer Lozano B., Marcos A.S. de Oliveira, Glauco S. Maciel, **Optical properties of Er³⁺ doped GeO₂-PbO glass: Effect of doping with Bi₂O₃**, Optics Communications 269 (2007), p. 356–361, 2006.
- [9] BUENO, Luciano Avallone. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorgemanatos**. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 1999.
- [10] A. S. S. de Camargo , É. R. Botero, L. A. O. Nunes, M. H. Lente, I. A. Santos, É. R. M. Andreetta, D. Garcia, J. A. Eiras; **Materiais cerâmicos ferroelétricos como hospedeiros para íons laser ativos: características estruturais, microestruturais e espectroscópicas**. Cerâmica 50 (2004), p. 368-377.
- [11] J.S.Wang, E.M.Vogel,E.Snitzer; **Tellurite glass: a new candidate for fiber devices**, Optical Materials 3 (1994), p. 187-203.

- [12] Varshneya, A. K.. **Fundamental of Inorganic Glasses**. New York: Academic Press, INC(1993).
- [13] H. Sun et al. **Optical Transitions and Frequency upconversion fluorescence of Er³⁺/Yb³⁺ codoped strontium – lead - bismuth glass**. *Mat. Letters* 58, p. 3948-3951, 2004.
- [14] Downing E., Hesselink L., Ralston J., Macfarlane R.; **A Three - Color, Solid – State, Three – Dimensional Display**. *Science* 30 August 1996, Vol. 273 no. 5279 p. 1185-1189, DOI: 10.1126/science.273.5279.1185.
- [15] Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K. and Rana, R. S., "A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃", *J. Chem. Phys.* 90 (7), 1 April 1989, p. 3443-3457, doi: 10.1063/1.455853.
- [16] Koechner, W., **Solid State engineering**, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [17] Fried N. M., Yang Y., Chaney C. A., Fried D.; Transmission of Q-switched erbium:YSGG ($\lambda=2.79\ \mu\text{m}$) and erbium:YAG ($\lambda=2.94\ \mu\text{m}$) laser radiation through germanium oxide and sapphire optical fibres at high pulse energies, **Lasers in Medical Science (2004) 19: p. 155–160, DOI 10.1007/s10103-004-0316-8.**
- [18] Rai V. K., Mohanty D. K.; **Visible upconversion emissions in Pr³⁺ -doped TeO₂-ZnO glass**, *Appl. Phys. B* (2012) 109: p. 599-606, DOI 10.1007/s00340-012-5185-4.
- [19] H. Zellmer, P. Riedel, A. Tünnermann; **Visible upconversion lasers in praseodymium-ytterbium-doped fibers**, *Appl. Phys. B* 69, 417-421 (1999) / Digital Object Identifier (DOI) 10.1007/s003409900158.
- [20] Balda R., Fernández J., Pablos A. de, Fdez – Navarro J. M.; **Spectroscopic properties of Pr³⁺ ions in lead germanate glass**, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999), p. 7411–7421, PII: S0953-8984(99)99933-2.
- [21] Margaryan, A., Piliavin, M.A., **Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties**, Artech House, Boston, 1993.
- [22] Henderson, G. S., **The Germanate anomaly: What do we know?**, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, p. 1695-1704, 2007.
- [23] Henderson, G.S. e Wang, H. M., **Germanium coordination and the germanate anomaly**, *Eur. J. Mineral*, vol. 14, p. 733-744, 2002.
- [24] Witkowska, A. et al, **Germanate anomaly in heavy metal oxide glasses: an EXAFS analysis**, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, p. 4356-4361, 2006.

[25] Bensalem C., Mortier M., Vivien D., Dia M., **Thermal and optical investigation of EuF₃-doped lead fluorogermanate glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 356, p. 56-64, 2010.

[26] Gonçalves, M. C.; **O vidro**, Arquitectura e Vida, Departamento de Engenharia de Materiais do IST, engenharia Classes de materiais – Parte IV, p. 70-74, Março 2004.

Capítulo 3

Luminescência Por Conversão Ascendente em Vidros PbGeO₃: PbF₂: xF₂ (x = Mg ou Ba) Dopados Com Er³⁺ e Pr³⁺

3.1 Conversão Ascendente de Frequência (CAF) em Terras-Raras

Considerada um efeito não-linear e não-paramétrico, a Conversão Ascendente de Frequência (CAF) é o resultado da interação multipolar do campo eletromagnético (luz) com um meio material. A CAF observada nesse trabalho (um efeito não-paramétrico) é um fenômeno onde há troca de energia entre o meio material e os campos da luz, uma vez que a radiação emitida pelo laser interage com a amostra, sendo uma parte dela absorvida e convertida em luz visível e na excitação de fônons. Na CAF, consegue-se obter fótons com energia maior do que os fótons usados para a excitação, dessa forma consegue-se obter luz visível a partir de uma radiação de frequência na região do infravermelho. Não há violação da conservação da energia, uma vez que são necessários dois ou mais fótons absorvidos para obter-se um fóton emitido de maior energia. Dispositivos ópticos que funcionam por CAF possuem muitas aplicações tecnológicas como em diodos eletroluminescentes e lasers de estado sólido [1, 2], tais aplicações geram interesses em estudar este fenômeno.

Nos processos de CAF, o meio com o qual a radiação eletromagnética interage tem importância fundamental. Costuma-se usar como meio para CAF, sólidos como vidros e cristais. Esses sólidos podem ser chamados de matrizes hospedeiras, nome bem sugestivo, uma vez que são esses sólidos que vão abrigar os átomos ativadores responsáveis pelo efeito da CAF. Os átomos com as características mais favoráveis para serem usados como elementos ativos para a CAF são os íons dos elementos terras-raras que inseridos na matriz hospedeira possuem como ionização mais comum a trivalente, três elétrons a menos que no estado fundamental.

Vimos na secção 1.6, 1.6.1 e 1.6.2 que os TR (Terra-Raras) possuem várias características peculiares como a blindagem da camada 4f que os tornam excelentes

candidatos para serem usados como ativadores das matrizes hospedeiras, contudo, estudos de vidros dopados com TR vêm sendo realizados com a intenção de conseguir matrizes hospedeiras mais eficientes para a CAF [2, 3]. São diversas as características procuradas em vidros mais eficientes, discutidas nos capítulos anteriores, como: baixa energia de fônon, estabilidade química, alta resistência mecânica, alto índice de refração linear e não-linear, alta solubilidade a íons TR, larga janela de transmissão infravermelha, etc [4, 5, 6, 7, 8].

3.1.1 CAF em Matrizes Hospedeiras Com Íons TR

O processo de CAF ocorre da interação dos íons TR da matriz hospedeira com o campo eletromagnético da fonte de excitação. Quando excitados, os íons TR podem passar para estados mais energéticos e depois retornarem ao seu estado fundamental resultando assim em emissões radiativas e/ou não-radiativas com processos de absorção e emissão que podem envolver a participação de um ou até de dois ou mais íons. Um exemplo de quando acontece com dois íons é dada, por exemplo, quando um íon chamado de sensibilizador ou doador absorve fótons da fonte de radiação excitadora e depois transfere essa energia para outro íon chamado aceitador, este por sua vez finaliza o processo emitindo pacotes de energia.

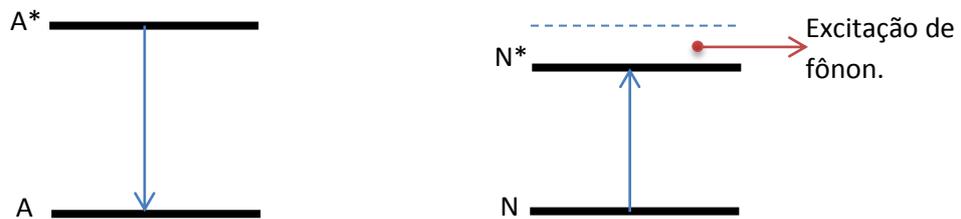


Figura 3.1 Ilustração de CAF com participação de dois íons.

Na figura 3.1 temos uma simples ilustração da participação de dois íons na CAF, o íon doador A vai para o estado excitado A* depois de receber energia da fonte de excitação, depois de um tempo doa essa energia para o íon N que passa para o estado excitado N*, no entanto, essa transferência de energia pode excitar fônons fazendo com

que uma parte da energia seja perdida por emissão não-radiativa. Estes pacotes de energia ou quanta de energia podem ser fótons ou excitação de fônons.

Para um processo eficiente de CAF é necessário que a taxa de emissão não-radiativa seja a menor possível, excitação de fônons, ou seja, os modos vibracionais da matriz hospedeira, razão que proporciona grande pesquisa de novas matrizes que apresentem baixa energia de fônon e conseqüentemente mais eficiência nos processos de luminescência, proporcionando a aplicação desses materiais na fotônica [2, 9, 10, 11].

Existem vários tipos de CAF que variam conforme a forma como os fótons são absorvidos e os quanta de energia são emitidos e quantos íons são envolvidos em tais processos. A seguir mostraremos alguns tipos de processos por CAF em materiais sólidos dopados com íons TR. No entanto, há vários outros processos que não estão expostos aqui nesse trabalho, alguns deles podem ser visto na referência [12].

a) CAF por absorção sequencial de dois fótons

Demonstrado primeiro por Bloembergen [13], este tipo de processo envolve apenas um íon. Na figura 3.2 temos a ilustração do processo.

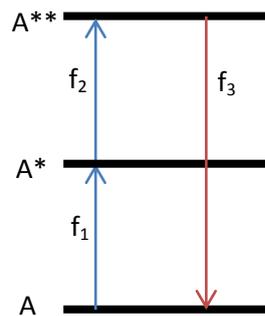


Figura 3.2 Ilustração de uma CAF num íon trivalente por absorção sequencial de dois fótons.

Um íon no estado fundamental A quando excitado por uma radiação com frequência f_1 passa para o estado A*, desse estado ele é levado a outro estado A** por absorção de uma radiação com frequência f_2 . O íon no estado A** então, pode decair emitindo radiação com uma frequência f_3 maior que as frequências f_1 e f_2 . Neste

processo há um estado intermediário entre o nível fundamental e o excitado que deve apresentar um tempo de vida longo para que a CAF seja eficiente.

b) CAF por absorção simultânea de dois fótons

Este processo é um tipo especial de absorção multi-fótons, usado para excitar um estado de energia mais alto. Sugerida pela primeira vez por Goppert-Mayer [14], este processo está ilustrado na figura 3.3.

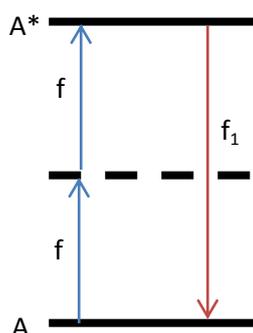


Figura 3.3 Ilustração de CAF por absorção simultânea de dois fótons.

Na figura 3.3 vemos como este tipo de CAF sucede. Também apenas um íon participa desse processo. O íon absorve simultaneamente dois fótons de frequência f e passa de seu estado fundamental A para o estado excitado A^* de onde decai emitindo fluorescência por CAF com uma frequência f_1 maior que a frequência de excitação f .

c) CAF por transferência de energia

Neste processo temos agora o envolvimento de dois ou mais íons. O íon doador absorve os fótons emitidos por uma fonte de excitação com frequência f e passa de um estado fundamental N para um estado excitado N^* , depois, este íon transfere sua energia para outro íon que chamamos de aceitador. Este por sua vez pode passar de seu estado fundamental A para um estado excitado A^* , ou se já estiver no estado excitado A^* pode passar para o estado excitado A^{**} , onde pode decair e gerar fluorescência por CAF numa frequência f_1 ilustrada na figura 3.4.

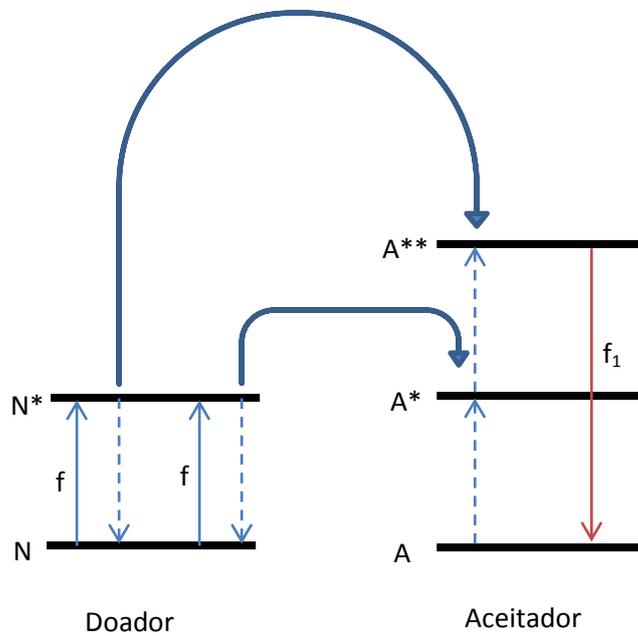


Figura 3.4 Ilustração de CAF por transferência de energia em íons trivalente.

Neste tipo de CAF também pode haver a participação de fônons, Transferência de Energia Assistida por Fônons, que pode ocorrer na excitação do doador [15] como nas excitações do aceitador [1] ilustrados na figura 3.5.

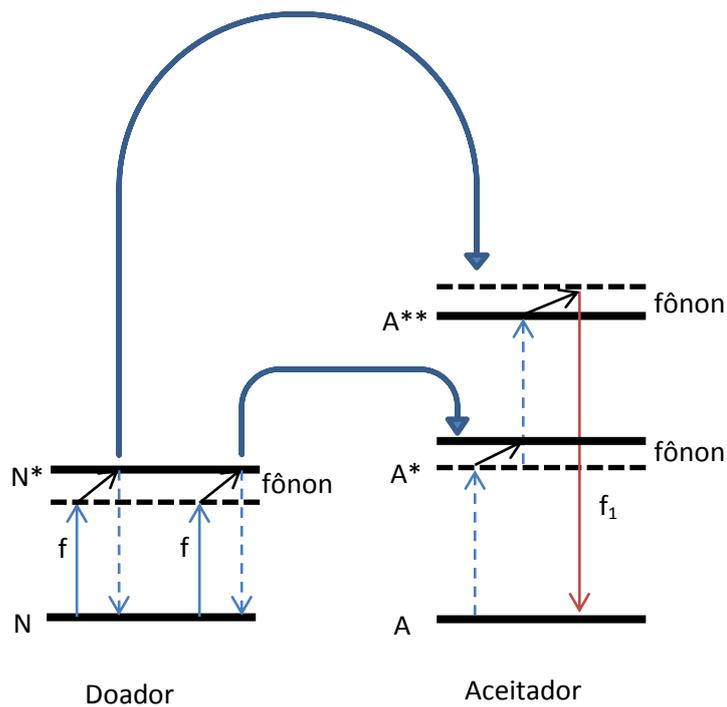


Figura 3.5 Transferência de Energia Assistidas por Fônons em íons trivalentes.

Na figura 3.5 o procedimento é semelhante ao descrito na figura 3.4, porém agora há a excitação de fônons, os modos vibracionais da rede hospedeira.

d) CAF por luminescência cooperativa

Observado pela primeira vez por Nakazawa e Shionoya [16], este tipo de CAF está ilustrado na figura 3.6.

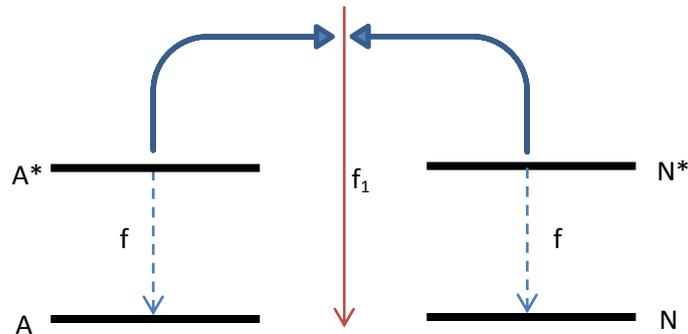


Figura 3.6 Ilustração do processo CAF.

Temos dois íons inicialmente no estado excitado A^* e N^* , estes íons decaem juntos em um único procedimento emitindo luminescência cooperativa com uma energia maior do que cada fóton individualmente absorvido para deixar os íons inicialmente excitados. Energia com f_1 maior que f é emitida.

Há vários tipos de CAF, como CAF por sensibilização cooperativa [17, 18] que, por exemplo, envolvem dois íons sensibilizadores. Mais detalhes sobre cada tipo de CAF discutida nesta dissertação podem ser encontrados na referência [19].

3.2 Características Luminescentes dos Terras-Raras e Suas Propriedades em Vidros

Íons TR são excelentes candidatos como elementos ativos em matrizes hospedeiras como vidros e cristais. Eles apresentam características luminescentes muito interessantes, pois podem emitir do infravermelho, passando pelo visível até o ultravioleta do espectro eletromagnético [20], essas características dos TR os colocam num campo de muito interesse para aplicações tecnológicas como: lasers, medicina, comunicação óptica, displays coloridos, etc [10, 21].

Quando excitados por uma radiação eletromagnética com frequência adequada, os íons instalados na matriz hospedeira podem absorver essa radiação e emitir outra de frequência maior por CAF, cujos vários tipos de CAF foram discutidos na secção anterior. No entanto, a pesquisa em cima dos TR está ligada diretamente com o tipo de matriz hospedeira usado. Cada matriz vítrea apresenta certas características favoráveis para determinadas aplicações [11]. Portanto, a maneira mais usada na pesquisa de luminescência de materiais é procurar combinações favoráveis de matrizes vítreas com íons TR que levem a um melhor resultado na luminescência desses materiais.

Logo, as propriedades que os íons TR apresentam em matrizes vítreas estão associadas com o tipo da matriz usado. Características como solubilidade a íons TR e baixa energia de fônons favorecem o tempo de vida de fluorescência de íons TR além de ser responsável por menores taxas de radiação não-radiativa, além dessas características, os vidros de germanato apresentam larga faixa na transmissão de infravermelho [8]. Vidros oxifluoretos tem atraído muito interesse como matriz hospedeira para íons TR por causa da sua alta concentração de TR e baixa energia de fônon [8].

Vidros fluoretos e teluretos co-dopados com íons Tm^{3+}/Yb^{3+} excitados por um laser de diodo em 980 nm apresentaram luminescência na cor azul resultado da transição $Tm^{3+}: {}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, já vidros germanatos e teluretos quando co-dopados com Er^{3+}/Yb^{3+} também excitados em 980 nm apresentam emissão no verde e vermelho resultado das transições $Er^{3+}: {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $Er^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ respectivamente [21]. Todos esses processos são resultados por CAF e os íons de Yb^{3+} participam como sensibilizadores no processo. Quando numa mesma matriz vítrea colocamos íons de Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} pode-se obter um material luminescente emitido no vermelho, verde e azul por CAF [21].

Vidros óxidos como $GeO_2 : PbO : Bi_2O_3$ e $GeO_2 : Bi_2O_3$ vem chamando atenção pelas suas características como novos materiais para aplicação como fósforos por CAF e guias de onda óptico [22], esses vidros apresentam índice de refração próximo de 2 e dopados com Er^{3+} apresentam CAF no verde em 530 nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 550 nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e no vermelho em 668 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) quando excitados em cw com 980 nm [22].

Luminescência de vidros de germanato-chumbo na proporção em mol 60PbO : 40GeO₂ dopados com Pr^{3+} tem sido investigada. Íons de Pr^{3+} são interessantes

ativadores óptico, pois, podem emitir ao mesmo tempo no azul, verde e vermelho [23]. Íons de Pr^{3+} possuem algumas propriedades luminescentes interessantes, alguns níveis de luminescência desaparecem quando ocorre o aumento da concentração de íons e/ou aumento da temperatura [23].

O desenvolvimento de estudos com TR e vidros é um dos pilares da evolução da fotônica e outras ciências. Muitos são os trabalhos com vários tipos de hospedeiros e íons TR usados, são muitas as combinações que podem ser feitas, aqui nesta dissertação apresentamos apenas alguns exemplos. Nas próximas seções vamos mostrar a luminescência de íons Yb^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} , átomos de TR usados em nosso trabalho.

3.2.1 Transições eletrônicas do Er^{3+}

O Érbio é o elemento de número atômico 68 e possui configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$, em temperatura ambiente é encontrado no estado sólido. Quando usado como dopante na matriz sólida assume sua forma iônica trivalente apresentando a configuração $[\text{Xe}] 4f^{11}$. Sua transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ coincide com o comprimento de onda de maior transmissão em fibras ópticas de sílica (aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$) o que justifica sua grande aplicação em telecomunicações.

As transições dos íons TR dependem também da fonte excitadora, íons de Er^{3+} excitados com 980 nm emitem por CAF o verde 530 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e 550 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e vermelho (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) [22].

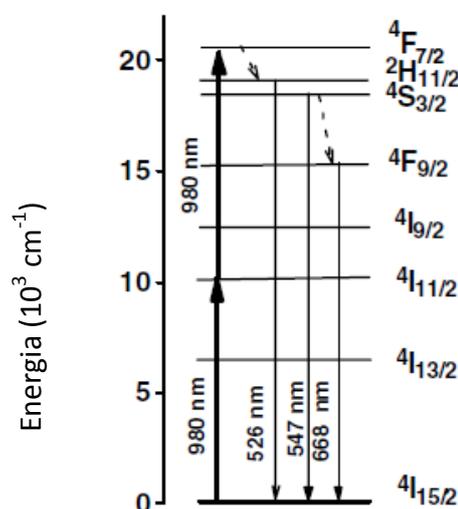


Figura 3.7 Ilustração de algumas transições por CAF de íons Er^{3+} [22].

Na figura 3.7 observamos que primeiro ocorre a absorção de um fóton levando o íon Er^{3+} para o estado $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, em seguida um outro fóton eleva o íon para o estado $^4\text{F}_{7/2}$, por excitação multifônon (setas pontilhadas) o íon decai para os estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, destes estados o íon pode emitir fótons por CAF e decair para o estado fundamental ou de novo por emissão não radiativa decai para o estado $^4\text{F}_{9/2}$ e a partir deste estado emitir fóton por CAF e voltar para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$.

3.2.2 Transições eletrônicas do Pr^{3+}

Os íons de praseodímio Pr^{3+} apresentam uma larga banda de emissão que vai do azul ao infravermelho próximo [23, 24]. O praseodímio é o elemento de número atômico 59 da tabela periódica e apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$, quando na forma trivalente apresenta a configuração $[\text{Xe}] 4f^2$. Sistemas lasers por conversão ascendente de frequência com praseodímio co-dopados com itérbio vem apresentando-se como sistemas interessantes [25].

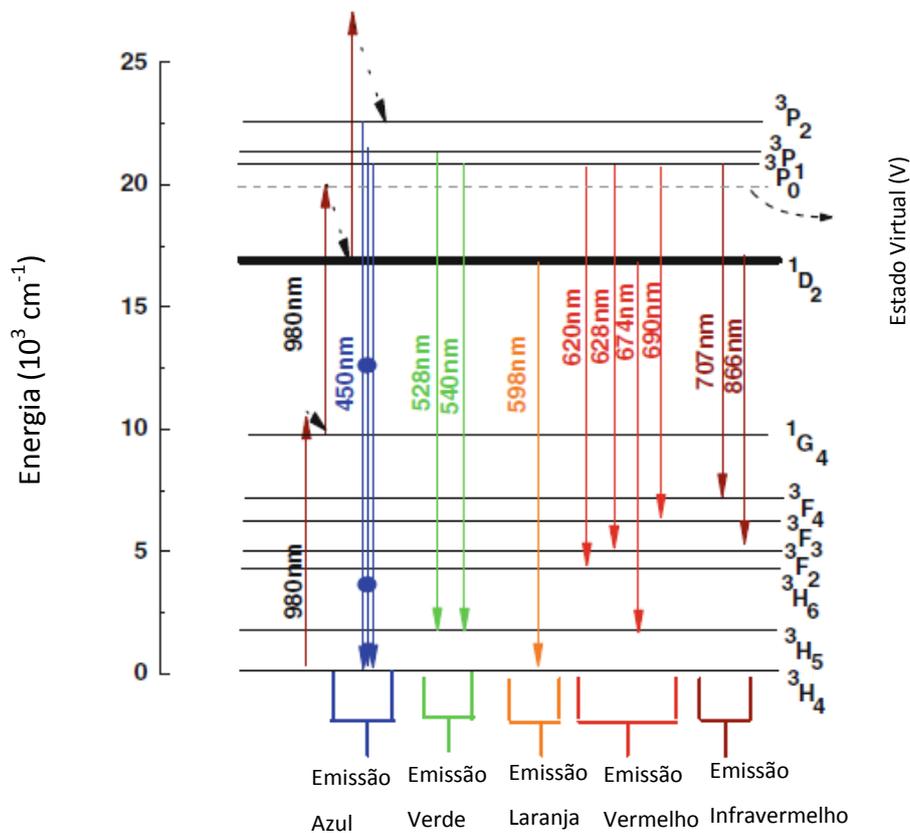


Figura 3.8 Transições do Pr^{3+} dopado em vidro de óxido de zinco telurito excitado em 980 nm [24].

Na figura 3.8 mostramos possíveis transições em íons de Pr^{3+} dopados em vidros de óxido de zinco telurito excitados por uma fonte de 980 nm [24]. Íons de Pr^{3+} bombardeados por fótons de 980 nm e seguido por emissão multifônon (setas pontilhadas) saem de seu estado fundamental e vão para o estado $^1\text{G}_4$, absorvendo novamente outro fóton o íon vai para um estado virtual V de onde pode decair não radiativamente e ocupar o estado $^1\text{D}_2$. Do estado $^1\text{D}_2$ o íon decai por CAF emitindo em diversos comprimentos de onda conforme a transição específica dos níveis de energia do Pr^{3+} . Essas transições são mostradas na tabela 3.1:

Tabela 3.1 Relação dos comprimentos de onda com as transições de íons Pr^{3+} da figura 3.8.

Transição	Comprimento de onda (~) nm	Respectiva Cor
$^3\text{P}_{2,1,0} \rightarrow ^3\text{H}_4$	450	Azul
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$	528	Verde
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$	540	Verde
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	598	Laranja
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$	620	Vermelho
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$	628	Vermelho
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$	674	Vermelho
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$	690	Vermelho
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$	707	Infravermelho
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2$	866	Infravermelho

Emissão por CAF dos estados $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$ e $^3\text{P}_0$ também são observados depois que ocorre excitação não ressonante no estado $^1\text{G}_4$. A potência das emissões por CAF no azul (aproximadamente 450 nm) resultante das transições $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ apresentam uma relação cúbica com a potência da fonte de excitação o que sugere que ocorre a absorção de três fótons [24].

3.2.3 Transições eletrônicas do Yb³⁺

Na tabela periódica, o Itérbio está localizado como o elemento de número atômico 70 e com configuração eletrônica [Xe] 4f¹⁴ 6s², no seu estado de íon trivalente possui configuração [Xe] 4f¹³. Íons de Yb³⁺ tem chamado muita atenção como dopante em materiais lasers, suas propriedades tem sido investigadas em vários tipos de matrizes hospedeiras e ações lasers tem sido alcançadas em comprimentos de onda de cerca de 1,02 μm com íons Yb³⁺ dopando vidros [26].

Como já citamos, o íon Yb³⁺ possui configuração com 4f¹³ no final de sua configuração eletrônica, possuindo o estado fundamental ²F_{7/2} e os estados excitados ²F_{5/2}, figura 3.9, separados por aproximadamente 10000 cm⁻¹ [26]. A geração de calor em hospedeiros dopados com íons Yb³⁺ é muito pequena devido ao bombeamento óptico direto do nível laser inicial e também pelo negligenciamento da taxa de relaxação não radiativa, além disso esses materiais não tem processos competindo com a transição laser como conversão ascendente (CAF) e absorção de estado excitado (ESA) [26].

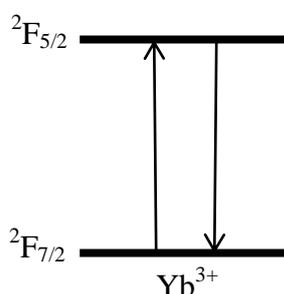


Figura 3.9 Estados de energia do íon Yb³⁺, estado fundamental ²F_{7/2} e o estado excitado ²F_{5/2}.

Contudo, íons TR como o Er³⁺ e Pr³⁺ apresentam baixa absorção do estado fundamental, para resolver esta deficiência usa-se um método bem conhecido, por exemplo, em materiais dopados com Er³⁺, é comum a sensibilização destes com íons Yb³⁺, com a intenção de aumentar a eficiência de bombeamento óptico, pois, íons de itérbio são muito eficientes em absorver fótons e transferir a energia associada a eles para os íons de Er³⁺ [10]. Nas figuras 3.10 e 3.11 também presentes no capítulo anterior temos as ilustrações da participação do Yb³⁺ como sensibilizador nas transições de íons de Er³⁺ e Pr³⁺.

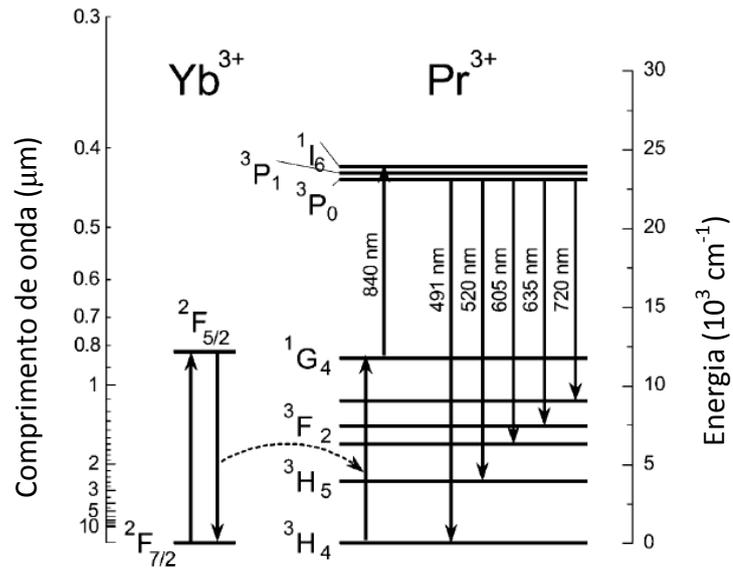


Figura 3.10 Ilustração da participação do íon Yb^{3+} nas transições do íon Pr^{3+} por CAF. Ilustração adaptada de [25].

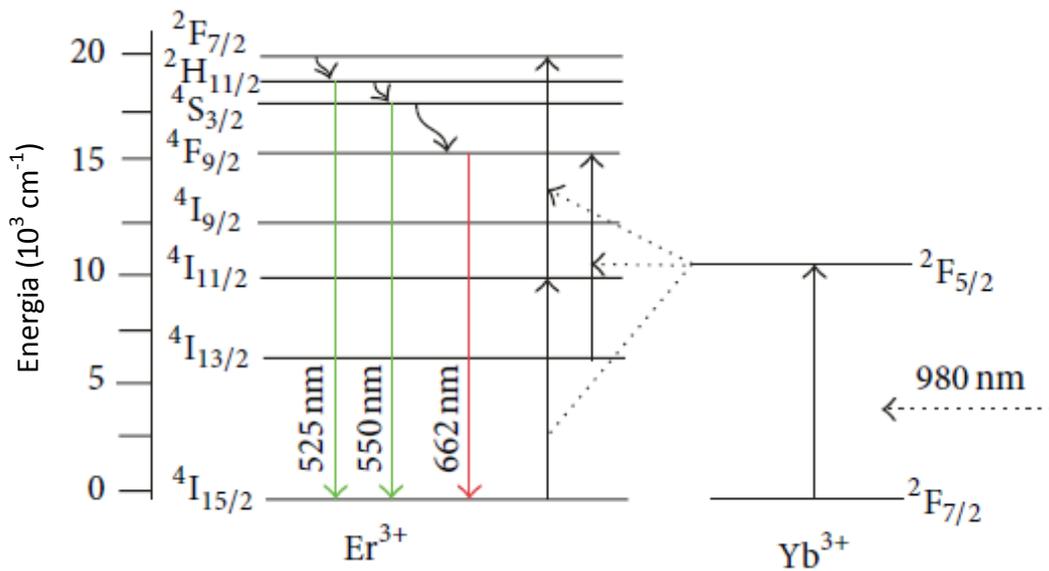


Figura 3.11 Transferência de energia do íon Yb^{3+} para o Er^{3+} que emite por CAF [9].

Nas figuras 3.10 e 3.11 ilustramos como o íterbio participa das transições dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} transferindo a energia absorvida pelo bombeamento óptico da fonte de radiação que na figura 3.10 é de cerca de 850 nm e na figura 3.11 é de 980 nm. As linhas tracejadas são transferência de energia, enquanto que as setas onduladas são emissões não radiativas.

3.3 Resultados e Discussões

Nesta secção do capítulo, vamos mostrar os resultados dos espectros obtidos das amostras com matriz vítrea composta por $80\text{PbGeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{MgF}_2$ dopadas com Er^{3+} e sensibilizados por Yb^{3+} e também da matriz vítrea composta por $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopadas também com Er^{3+} e sensibilizados por Yb^{3+} . Também apresentaremos os resultados para a matriz $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopada com Pr^{3+} , sensibilizados por Yb^{3+} . Mostraremos também o resultado dos espectros após tratamento térmico dos mesmos. O processo de confecção destas amostras está demonstrado na secção 2.1.2.

3.3.1 Aspecto físico das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ dopadas com Er^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}

Com a estequiometria sugerida pelo professor Luciano Bueno Avalone descrita no capítulo dois desta dissertação obtivemos as seguintes amostras da figura 3.12.



Figura 3.12 Foto das amostras obtidas de fluorogermanato dopados com Er^{3+} em diferentes concentrações e Yb^{3+} fixo em 2%.

As amostras obtidas apresentaram um caráter translúcido com coloração amarelada. A intensidade da cor variou com a porcentagem de érbio no vidro, podemos notar na figura 3.12 que a cor amarela é mais intensa no vidro de 2,0 % de Er^{3+} e menos intensa na amostra de vidro com 0,1 % de Er^{3+} . A imagem mostra os vidros em pedaços, na verdade quando o confeccionamos ele apresenta-se em pedaços maiores como na figura 2.4, porém, devido ao resfriamento brusco, o vidro fica com uma tensão superficial elevada. Praticamente, todas nossas amostras fragmentaram-se com o manuseio delas, principalmente no momento de pegá-las para colocar sobre o poste da montagem laser para obtenção do espectro. Contudo, sempre ficou um pedaço maior que foi usado para obter o espectro.

3.3.2 Espectros das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ dopadas com Er^{3+} e sensibilizados por Yb^{3+}

Aqui vamos mostrar os espectros de luminescência dos vidros $80\text{PbGeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{MgF}_2$ dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} como sensibilizador. Com a porcentagem de íons de Yb^{3+} fixa em 2 % na confecção de nossas amostras, variamos apenas a porcentagem de íons de Er^{3+} em: 0,1 %, 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %.

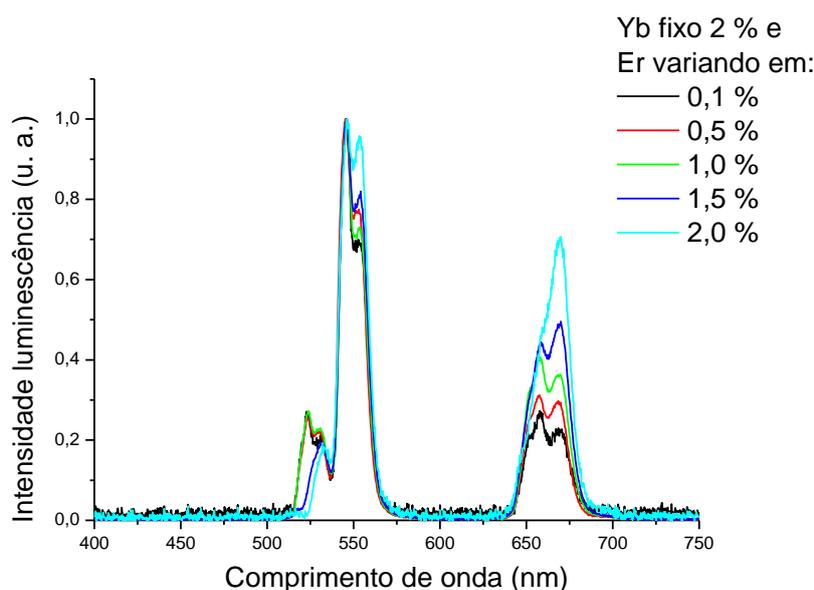


Figura 3.13 Espectro das luminescências de vidros $\text{PbGeO}_3 : \text{MgF}_2 : \text{PbF}_2$ dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} .

Notemos na figura 3.13 como a intensidade dos picos de luminescência variam com a concentração de íons Er^{3+} , com o aumento da concentração de érbio os picos em 670 nm, 545 nm aumentam de intensidade, o pico em 532 nm também aumenta sua intensidade, no entanto, este desloca-se um pouco para a esquerda, para 522 nm. Na figura 3.14 mostramos a amostra com 2 % de Yb^{3+} e 0,5 % de Er^{3+} . Observamos os picos nas transições: 660 nm ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, 545 nm ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e 522 nm ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

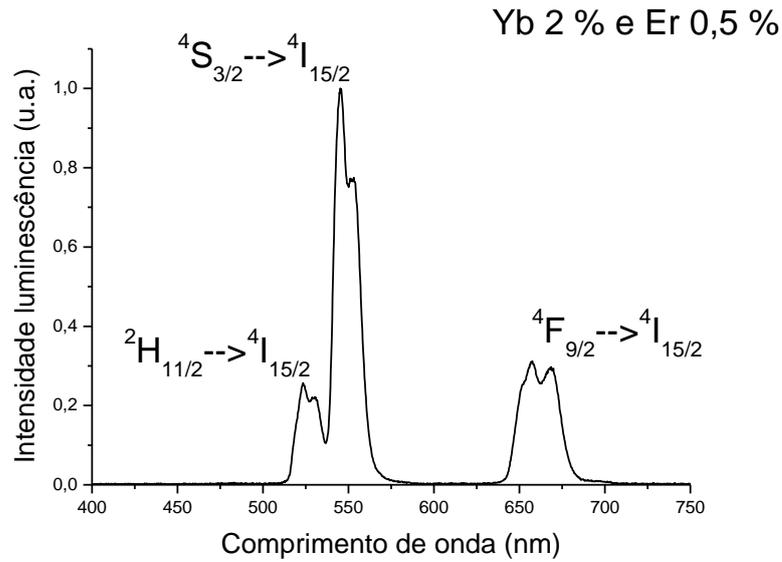


Figura 3.14 Espectro da amostra dopada com Er^{3+} 0,5 % sensibilizado por Yb^{3+} 2 % e seus picos de luminescência.

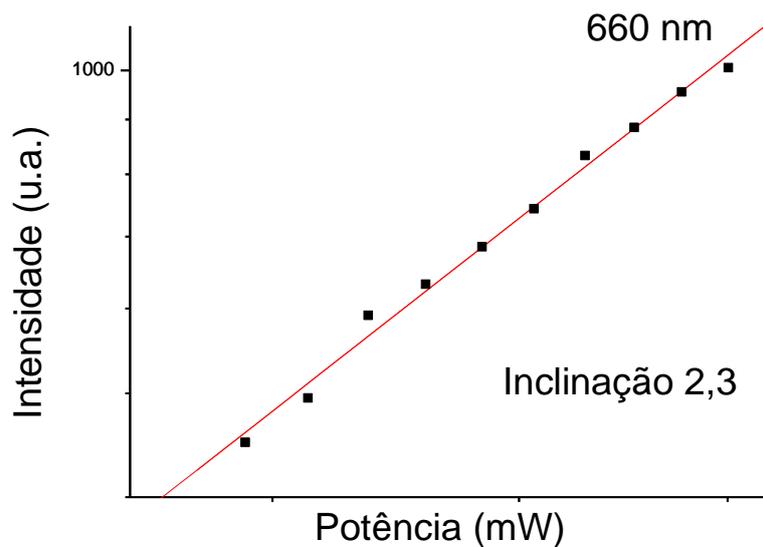


Figura 3.15 Gráfico log-log da intensidade da luminescência (660 nm) em função da potência de bombeamento do laser.

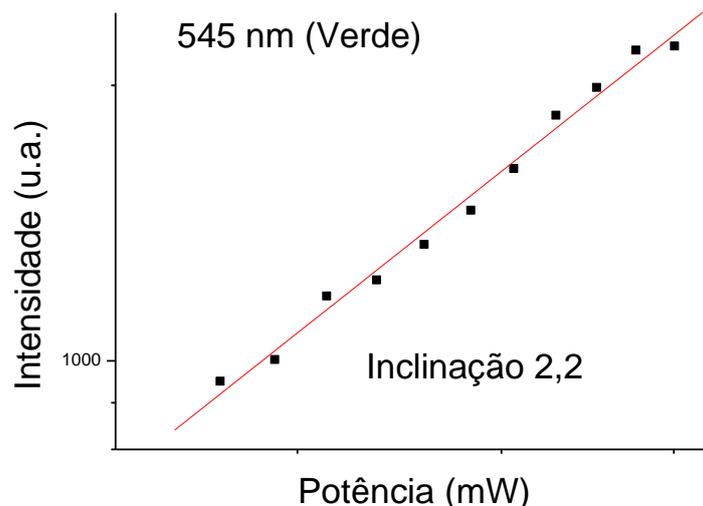


Figura 3.16 Gráfico log-log da intensidade da luminescência (545 nm, verde) em função da potência de bombeamento do laser.

As figuras 3.15 e 3.16 mostram a relação do bombeamento óptico do laser com a intensidade da luminescência das amostras. Fazendo a regressão linear obtivemos a inclinação de aproximadamente dois (valor aceitável levando-se em conta os erros experimentais) o que indica a dependência quadrática da intensidade com a potência de bombeamento, ou seja, a inclinação de aproximadamente dois implica na participação de dois fótons na luminescência das amostras por CAF [27].

Observamos também o espectro da luminescência da amostra de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2$: MgF_2 dopada com 0,5 % de Er^{3+} e 2 % de Yb^{3+} após ser submetida a tratamento térmico de 8 horas numa temperatura de 400°C , com resfriamento superior a 12 horas. A figura 3.17 apresenta os resultados obtidos do tratamento térmico, em 1 temos a amostra depois do tratamento térmico, quando comparamos com 2 percebemos a diferença entre as duas, visualmente notamos que 1 ficou opaca. Em 3 temos a fluorescência da amostra após tratamento térmico. No espectro da figura 3.17 podemos ver os picos de luminescência, sendo que agora temos picos bem definidos. Notamos também olhando na figura que houve aumento na intensidade da luminescência. O material amorfo após tratamento térmico torna-se com características mais próximas de cristal apresentando energia de fônon (~ 400) menor que o material amorfo (~ 900) como já discutimos em seções anteriores. Portanto, como observado na figura 17, comprova-se uma intensidade maior no material cristalizado.

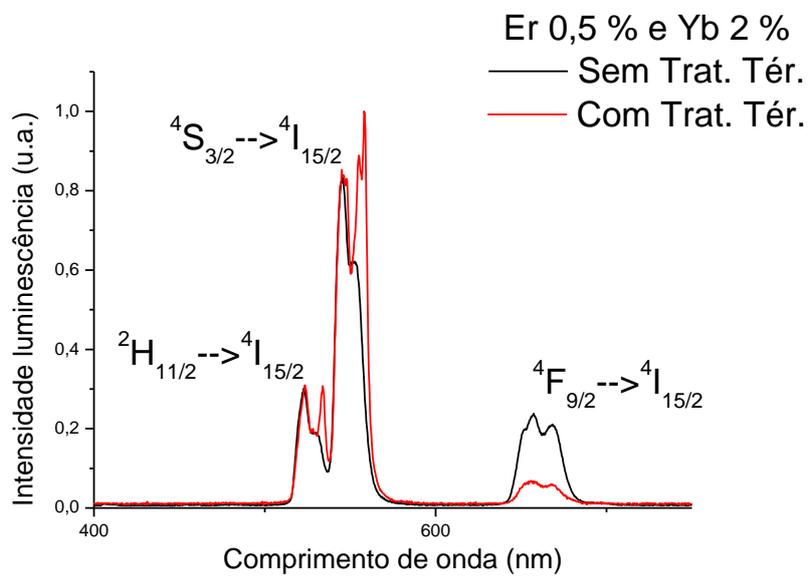
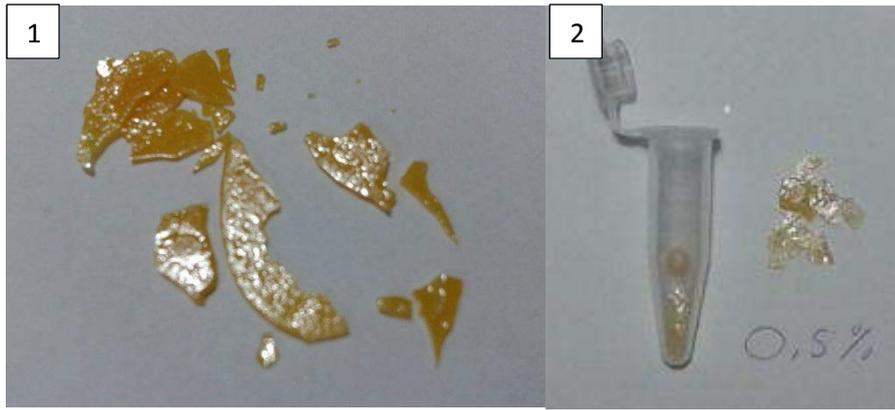


Figura 3.17 Espectro da amostra de $80\text{PbGeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{MgF}_2$ com 0,5 % Er^{3+} e 2 % de Yb^{3+} após tratamento térmico de 8 horas.

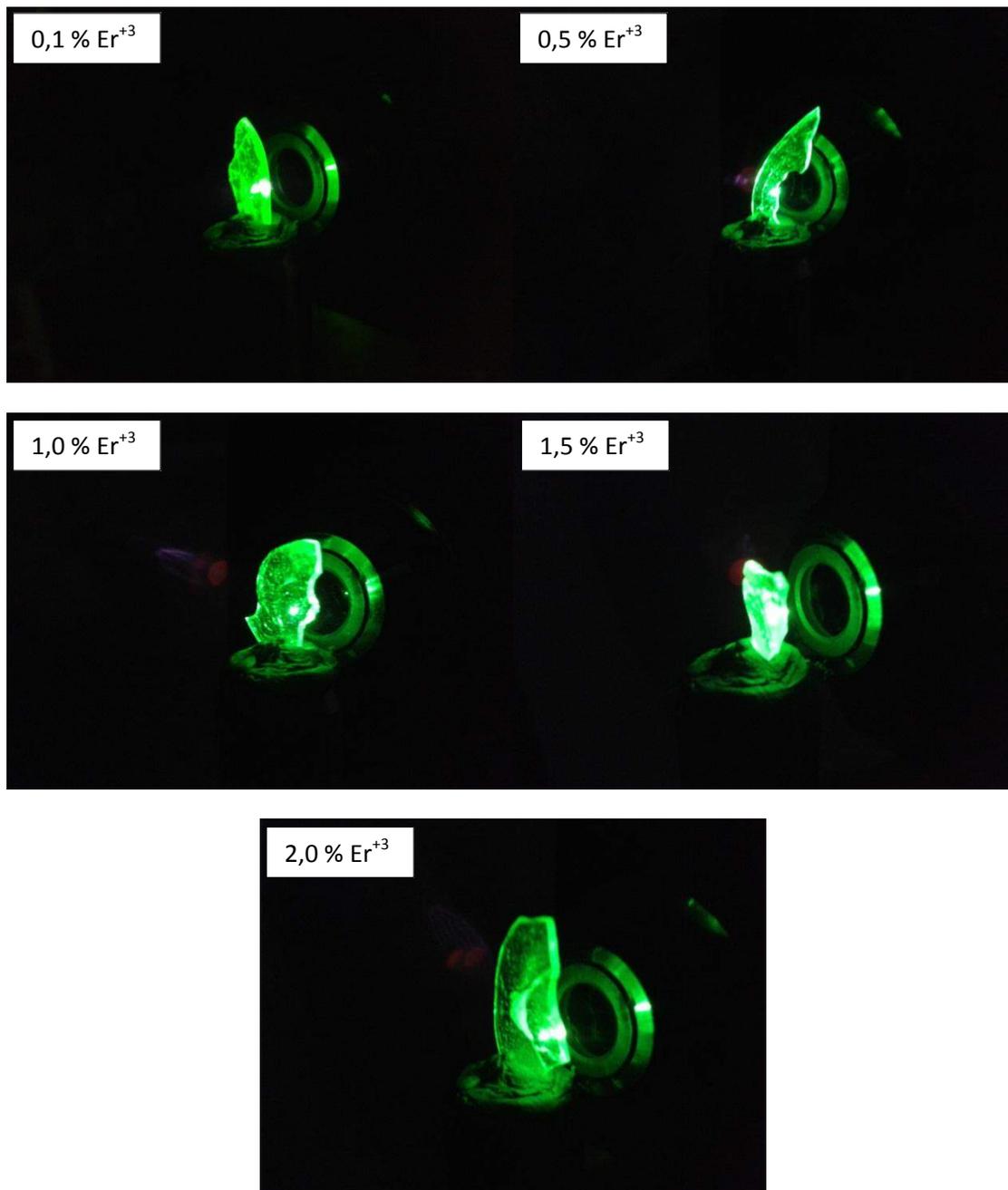


Figura 3.18 Amostras luminescentes de $80\text{PbGeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{MgF}_2$ dopadas com Er^{3+} sensibilizadas por Yb^{3+} . Yb^{3+} fixo 2 % com % Er^{3+} variando.

3.3.3 Aspectos Físicos das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopadas com Er^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}

Para as amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$, dopadas com Er^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+} tivemos que fazer várias tentativas até encontrar a estequiometria correta. Na

figura 3.19 mostramos as imagens das amostras produzidas até conseguirmos a porcentagem correta de cada composto.

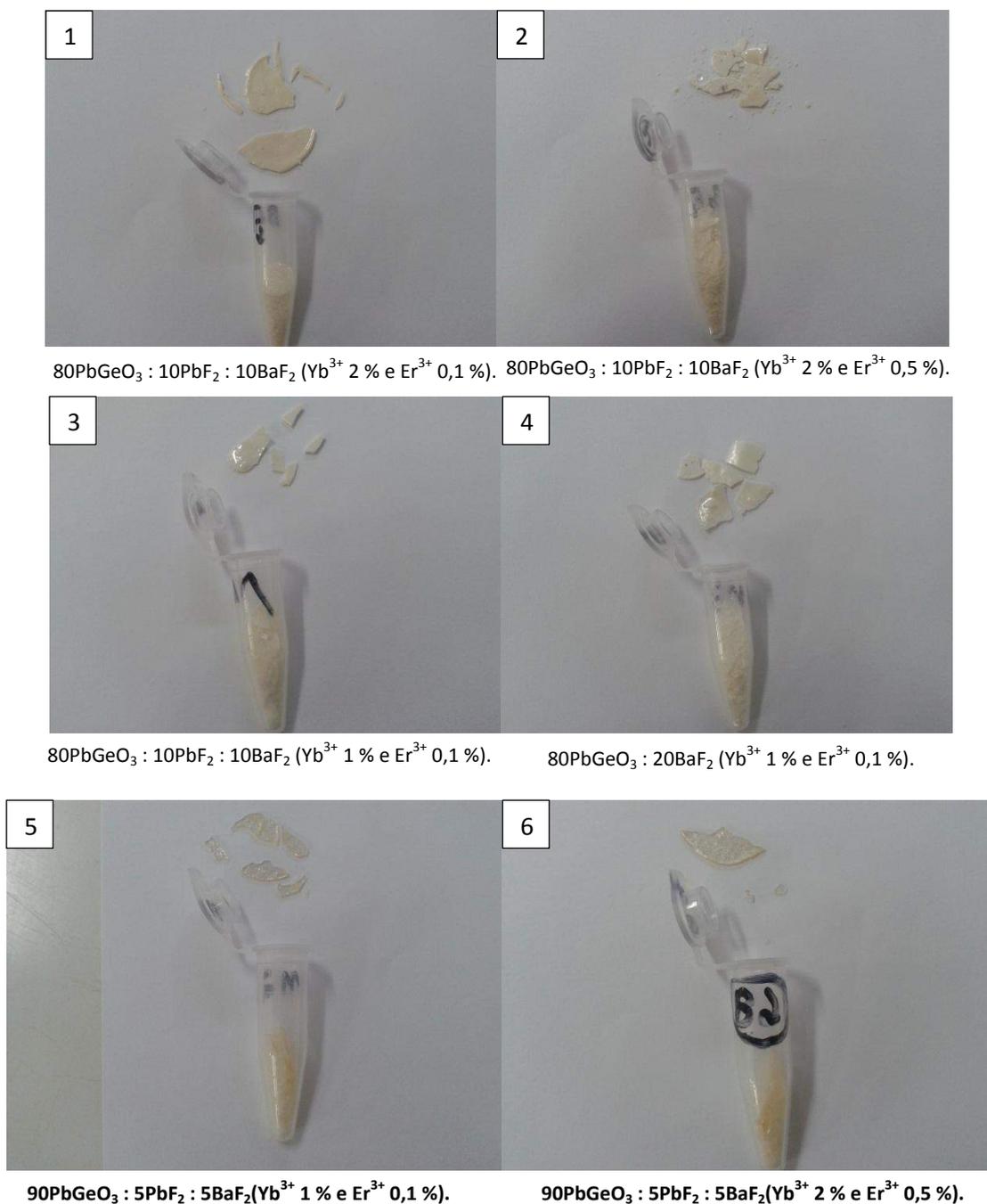


Figura 3.19 Amostras de fluorogermanatos $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} .

Na figura 3.19 estão apresentadas as fotos das amostras que fizemos para os vidros fluorogermanatos $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . As amostras 1, 2, 3 e 4 não apresentam transparências ao espectro de luz visível, apresentando um

caráter esbranquiçado semelhante a uma cerâmica. As amostras 5 e 6 foram as amostras que investigamos seus espectros, estas amostras mostradas na figura 3.19 ficaram translúcidas para a luz visível, apresentando uma coloração amarelada, porém, com uma tonalidade bem menor que as amostras de $80\text{PbGeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{MgF}_2$ também dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} .

3.3.4 Espectro das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopada com Er^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}

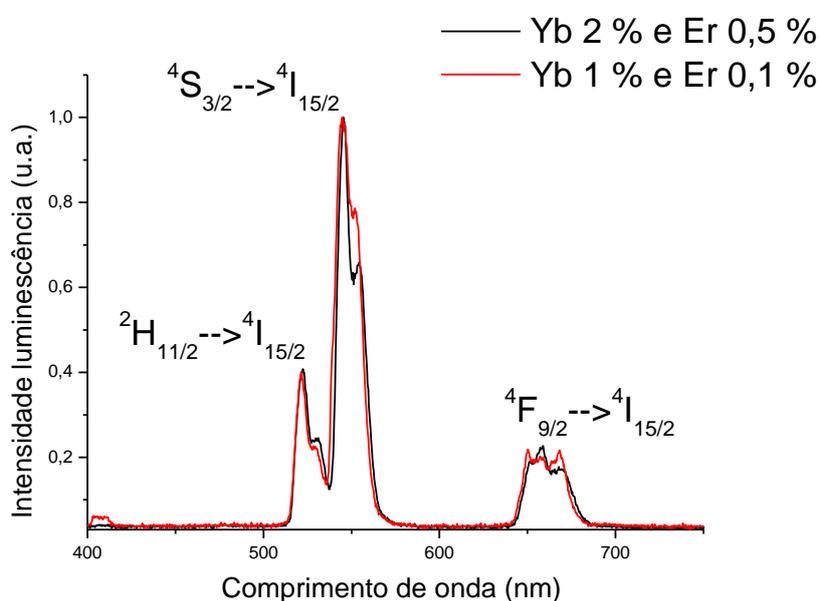


Figura 3.20 Espectros das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopadas com Er^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+} .

Trocamos o PbF_2 da matriz vítrea pelo BaF_2 e dopamos com Er^{3+} sensibilizado pelo Yb^{3+} . O resultado da luminescência pode ser visto na figura 3.20, o espectro apresenta picos de intensidade nos comprimentos de onda (aproximadamente) 522 nm, 545 nm e 658 nm resultado das respectivas transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. A intensidade maior do pico em 545 nm determina a cor verde da luminescência.

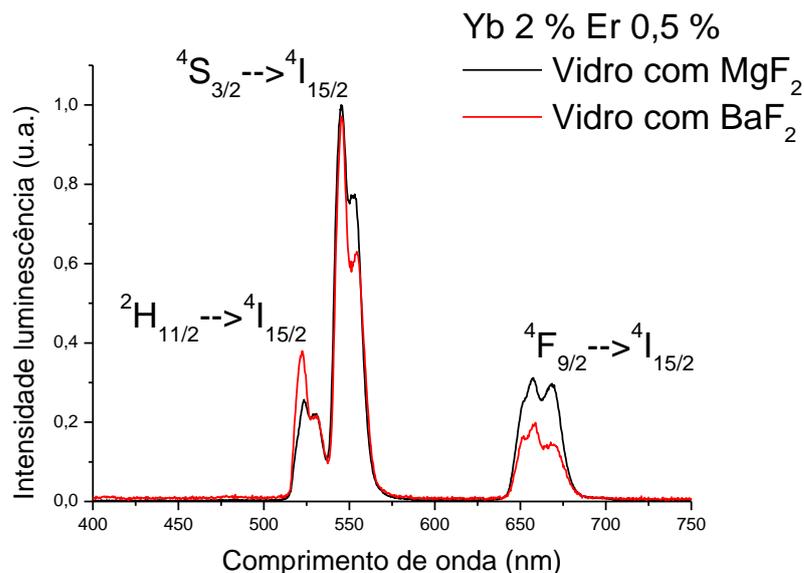


Figura 3.21 Espectros das amostras de vidros contendo MgF_2 e BaF_2 ambos contendo Yb 2 % e Er 0,5 %.

Na figura 3.21 podemos observar o espectro dos vidros fluorogermanatos contendo 2 % de Yb e 0,5 % de Er. Em preto temos o $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ e em vermelho temos o $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$. Ocorre um decréscimo de intensidade no vidro de BaF_2 na transição de ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e um aumento em ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. A transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ permanece praticamente a mesma.

Também investigamos a amostra de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopada com 0,5 % de Er^{3+} e 2 % de Yb^{3+} por tratamento térmico por 8 horas a 400°C com no mínimo 12 horas de resfriamento. Os resultados estão ilustrados na figura 3.22. Em 1 temos a imagem da amostra depois do tratamento térmico, nota-se que em 2 quando antes da amostra ir para o forno, ela apresentava ser translúcida, ficando opaca após o tratamento térmico.

Está apresentado em 3 da figura 3.22 a foto da amostra fluorescente, assim como o seu espectro de luminescência. Quando comparado com a fluorescência da amostra antes do tratamento térmico notamos que a intensidade da luminescência aumenta após o tratamento, nota-se também que os picos de intensidade passam a ficar bem definidos.

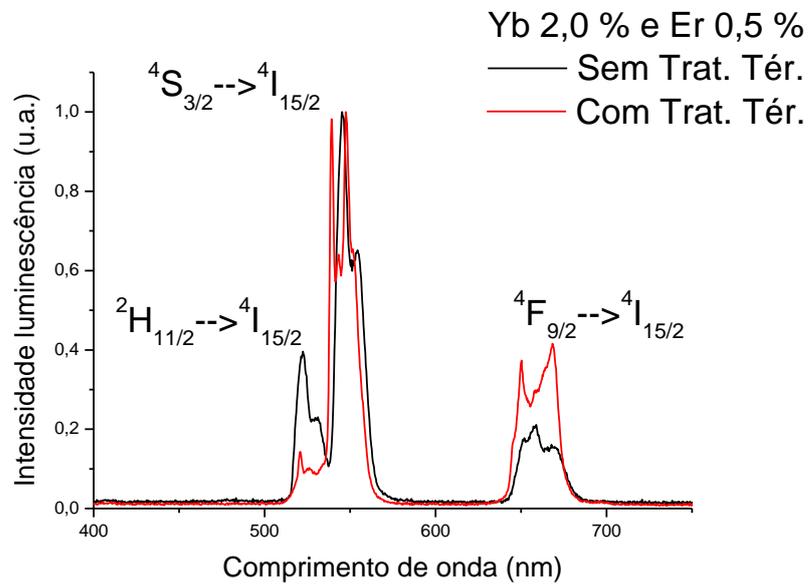
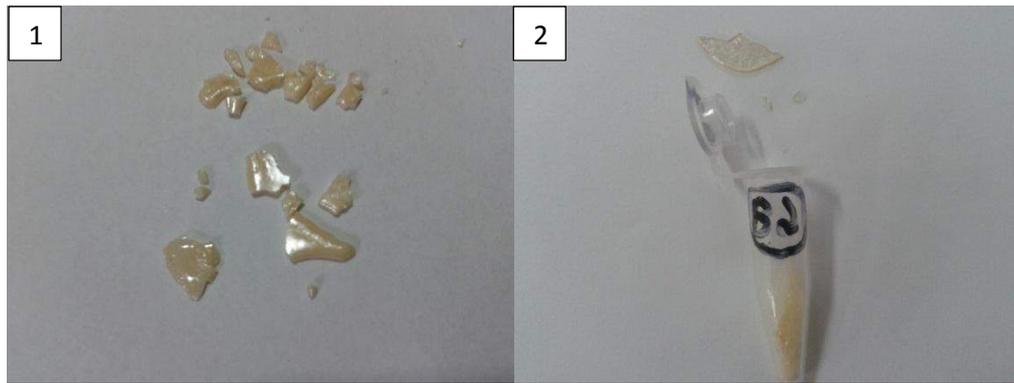


Figura 3.22 tratamento térmico da amostra de $PbGeO_3 : PbF_2 : BaF_2$ dopada com 0,5 % Er^{3+} e sensibilizadas por 2 % Yb^{3+} .



Figura 3.23 Fotos das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopadas com Er^{3+} sensibilizadas por Yb^{3+} (Esquerda 2 % Yb e 0,5 % Er) (Direita 1 % Yb e 0,1 % Er).

A luminescências das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ dopadas com Er^{3+} sensibilizadas por Yb^{3+} estão apresentadas na figura 3.24. A transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ causa a tonalidade verde da amostra.

3.3.5 Aspectos Físicos das amostras de $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopadas com Pr^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}

Os aspectos físicos das amostras de $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopadas com Pr^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+} estão mostrados na figura 3.24. As amostras da figura 3.24 mostram o aspecto visual das amostras dopadas com Pr^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+} em vidros com a composição $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$. As amostras não apresentaram diferenças visuais acentuadas. Sua coloração é similar as amostras de $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} .

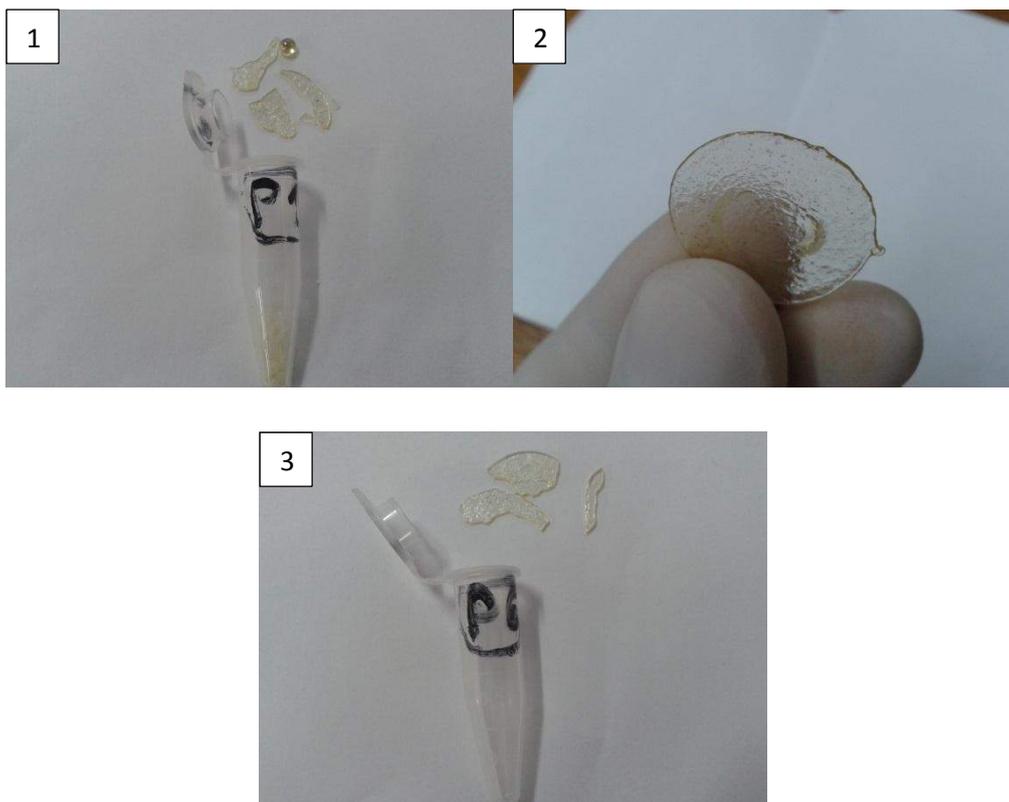


Figura 3.24 Amostras de $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopadas com Pr^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+} (1) Pr 0,1 % (2) Pr 0,075 % e (3) Pr 0,05 %.

3.3.6 Espectro das amostra de $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopadas com Pr^{3+} e sensibilizadas por Yb^{3+}

Para a investigação do espectro das amostras com praseodímio tivemos que usar o laser de maior potência, 0,5 W. A observação com o laser de 70 mW ficou muito comprometida uma vez que a luminescência foi pequena de forma que o ruído era predominante na observação. No entanto, conseguimos suprir essa dificuldade usando uma fonte de excitação mais potente. Na figura 3.25 apresentamos o espectro das amostras com Yb^{3+} fixo em 2 % e Pr^{3+} variando em: 0,05 %, 0,075 % e 0,1 %.

Como podemos ver na figura 3.25 a diferença na intensidade das amostras é muito pouca. A quantidade percentual de diferença de Pr^{3+} é pequena, o erro das medidas estequiométricas determina uma proximidade dos espectros. Contudo, notamos que ouve um leve aumento na intensidade da luminescência com o aumento da porcentagem de íons Pr^{3+} , de 0,05 % para 0,075% e 0,1 %.

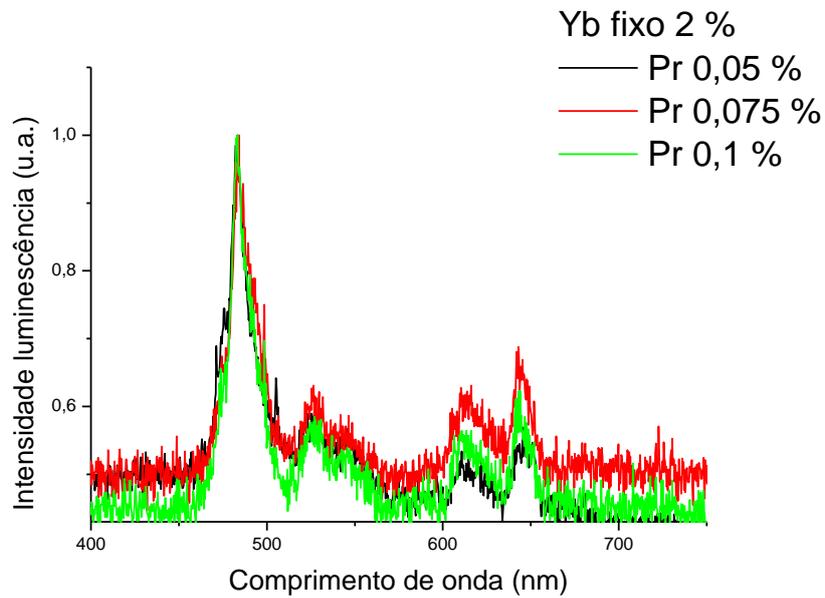


Figura 3.25 Espectros das amostras dopadas com Pr^{3+} e Yb^{3+} em vidros $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$.

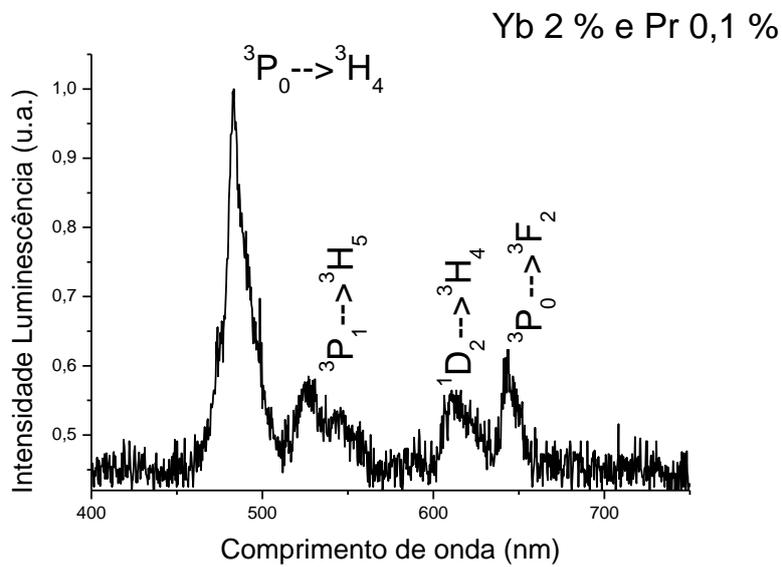


Figura 3.26 Amostra $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopada com 2 % Yb e 0,1 % Pr.

Os espectros dos vidros $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ dopados com íons de Pr^{3+} sensibilizados por Yb^{3+} são mostrados nas figura acima 3.25 e 3.26. Podemos perceber também na figura 3.27 que a coloração da sua luminescência tem um tom azulado

branco resultante das transições ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$, ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ nos respectivos comprimentos de onda aproximados de : 482 nm, 526 nm, 611 nm e 643 nm.



Figura 3.27 Amostra de Pr^{3+} 0,1 % e Yb^{3+} 2 % luminescente pela excitação do laser de 0,5 W.

3.4 Conclusões

Obtivemos resultados da luminescência em fósforos dopados com Er^{3+} e sensibilizados por Yb^{3+} e também fósforos dopados com Pr^{3+} também sensibilizado por Yb^{3+} . Mostramos nesta dissertação a síntese das matrizes vítreas utilizadas e seu procedimento de dopagem. Sintetizamos dois tipos de vidros com dopantes diferentes. Utilizando o metagermanato ($PbGeO_3$) como formador, sintetizamos vidros com fluoreto de chumbo (PbF_2) e fluoreto de magnésio (MgF_2) como modificadores. O segundo vidro sintetizado foi composto também pelo $PbGeO_3$ como formador e PbF_2 e fluoreto de bário (BaF_2) como modificadores. Utilizando estas duas matrizes vítreas fizemos a dopagem usando para o vidro $PbGeO_3 : PbF_2 : MgF_2$ os dopantes Er^{3+}/Yb^{3+} e Pr^{3+}/Yb^{3+} e para a matriz $PbGeO_3 : PbF_2 : BaF_2$ os dopantes Pr^{3+}/Yb^{3+} . Os modificadores de rede usados aqui exigiram o uso de uma técnica de resfriamento consistindo do prensamento por duas chapas metálicas para conseguir-se resfriar a

amostra rapidamente que evitasse a sua cristalização, figura 2.1. As porcentagens molares que formaram vidros foram de $80\text{PbGeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{MgF}_2$ e $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$.

Para os vidros dopados com Er^{3+} , a cor predominante da luminescência foi verde proveniente da transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ em 545 nm. Para os vidros dopados com Pr^{3+} obtivemos uma cor de luminescência branca azulada proveniente das transições ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ e ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ dos respectivos comprimentos de onda aproximados de: 482 nm, 526 nm, 611 nm e 643 nm.

O tratamento térmico das amostras $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ contendo $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ contendo $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ produziram nas amostras um caráter visual mais opaco com uma luminescência maior com picos de intensidade mais bem definidos do que as amostras sem tratamento térmico. Este resultado é explicado pelo arranjo que as amostras passam a adquirir depois do tratamento térmico, uma característica mais cristalina, apresentando simetrias que favorecem as transições eletrônicas e o aumento das intensidades da luminescência dos íons. As amostras de $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$ contendo $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ após tratamento térmico apresentaram resultados luminescentes menores de maneira que a leitura pelo espectrômetro ficou comprometida pelo próprio ruído do experimento.

Quanto a comparação da luminescência dos vidros contendo MgF_2 ou BaF_2 juntos com $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2$ pudemos observar no espectro da figura 3.21 que o vidro contendo MgF_2 apresenta intensidade maior na transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e o vidro de BaF_2 um pico de intensidade maior em ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. As intensidades das luminescências para os vidros de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ contendo $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ aumentaram com a porcentagem de Er^{3+} conforme ilustrado na figura 3.13. Para os vidros $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ contendo $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ as intensidades das luminescências também apresentaram um leve aumento com o aumento da porcentagem de Pr^{3+} conforme figura 3.25.

Conseguimos neste trabalho, sintetizar, obter e analisar a luminescência por CAF de fósforos cujas matrizes vítreas foram compostas por: $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{MgF}_2$ com dopantes $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e fósforos $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{BaF}_2$ com dopantes $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Também fizemos o tratamento térmico das amostras e analisamos os seus espectros de luminescência. A luminescência apresentada pelos fósforos, aqui sintetizados, correspondem às expectativas de trabalhos citados nas referências desta

dissertação. Inovamos, porém, nas porcentagens das composições dos reagentes das matrizes vítreas que sintetizamos, o que pode ser ainda mais explorado em trabalhos futuros, com adição de outro tipo de dopante e até mesmo com adição de mais modificadores como o (Al_2O_3) óxido de alumínio. Concluimos afirmando que conseguimos sintetizar e estudar os espectros eletromagnéticos de luminescência dos fósforos apresentados neste trabalho.

3.5 Referências

- [1] Auzel F. E.; **Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphors with Energy Transfer**, Proc. IEEE 61, p.758-786 (1973).
- [2] Tsuneoka T., Kojima K., Bojja S.; **Upconversion fluorescence and low temperature fluorescence properties in Nd³⁺-doped ZnCl₂-based glass**, Journal of Non-Crystalline Solids 202 (1996) p. 297-302.
- [3] Menezes L. S, Araújo C. B., Messaddeq Y., Aegerter M. A.; **Frequency upconversion in Nd³⁺-doped fluoroindate glass**, Journal of Non-Crystalline Solids 213&214 -1997. P. 256–260.
- [4] Naranjo, L. P. et al, **Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles**, Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 241914, 2005.
- [5] da Silva, D. M. et al, **Frequency upconversion in Er³⁺ doped PbO-Ge₂ glasses containing metallic nanoparticles**, Appl. Phys., vol. 90, p. 81913, 2007.
- [6] de Araújo, Cid B. et al, **Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared**, Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 221904, 2005.
- [7] de Araújo, Cid B., **Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared**, Appl. Phys Lett., vol. 101, p. 66103, 2007.
- [8] Zhao G., Xi H., Li. X., Wang J., Han G., **Study on photoluminescence properties of oxyfluoride germanate Glass**, Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 357, p. 2332-2335, 2011.
- [9] Araújo C. B., Silva D. S., Assumpção T. A. A., Kassab L. R. P. e Silva D. M.; Review Article: **Enhanced Optical Properties of Germanate and Tellurite Glasses Containing Metal or Semiconductor Nanoparticles**, Hindawi Publishing Corporation, The Scientific World Journal, Vol. 2013, p. 1-13, Article ID 385193.
- [10] Sun H., Dai S., Xu S., Wen L., Hu L., Jiang Z.; **Optical Transitions and Frequency upconversion fluorescence of Er³⁺/Yb³⁺ codoped strontium – lead - bismuth glass**. Mat. Letters 58, p. 3948-3951, 2004.
- [11] Zhong-Min Y., Shi-Qing X., Li-L H. e Zhong-Hong J.; **Optical transitions in Er³⁺ doped lead germanate glasses**, Chinese Physics, Vol 13 No 3, March 2004, p. 401-408.
- [12] Wright J. C.; **Up-conversion and excited states energy transfer in rare-earth doped materials**, Top. Appl. Phys. Rev. 15, 239 (1976).

- [13] Bloembergen N.; **Solid state infrared quantum counter**, Phys. Rev. Lett. 2, 84 (1959).
- [14] Goppert-Mayer M.; Ann. Phys. 9, 273 (1931).
- [15] Auzel F.; **Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth**, Phys. Rev. B 13 (7), 2809 (1976).
- [16] Nakazawa E., Shionoya S; **Cooperative luminescence in YbPO₄**, Phys. Rev. Lett. 25 (25), 1710 (1970).
- [17] Livanova L. D., Saitkulov I. G. e Stolov A. L.; **Summation processes for quanta in CaF and SrF single crystal activated with Tb and Yb**, Sov. Phys., Solid State 11, 750 (1969).
- [18] Ostermayer F. W. e Uitert L. G.; **Cooperative energy transfer from Yb³⁺ to Yb³⁺ in YF₃**, Phys. Rev. B 1, 4208 (1970).
- [19] Santos P. V.; **Efeitos Térmicos Sobre Conversão Ascendente de Energia em Vidros Especiais Dopados com Íons Terras-Raras**, Tese de Doutorado, Depto de Física, UFAL, 2003.
- [20] Nazabal V., Poulain M., Pirasteh P., Camy P., Doualan J-L, Guy S., Djouama T., Boutarfaia A., Adam J., **Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications**, Journal of Fluorine Chemistry Vol. 134, p. 18-23, 2012.
- [21] Liao M., Hu L., Fang Y., Zhang J., Sun H., Xu S. e Zhang L.; **Upconversion properties of Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺ codoped fluorophosphate glasses**, Spectrochimica Acta Part A 68 (2007) 531–535.
- [22] Kassab L.R.P., Preto A. O., Lozano W., Sá F.X., Maciel G.S.; **Optical properties and infrared-to-visible upconversion in Er³⁺-doped GeO₂–Bi₂O₃ and GeO₂–PbO–Bi₂O₃ glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 3468–3475.
- [23] Balda R., Fernández J., Pablos A. de, Fdez – Navarro J. M.; **Spectroscopic properties of Pr³⁺ ions in lead germanate glass**, J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999), p. 7411–7421, PII: S0953-8984(99)99933-2.
- [24] Rai V. K., Mohanty D. K.; **Visible upconversion emissions in Pr³⁺ -doped TeO₂-ZnO glass**, Appl. Phys. B (2012) 109: p. 599-606, DOI 10.1007/s00340-012-5185-4.
- [25] H. Zellmer, P. Riedel, A. Tünnermann; **Visible upconversion lasers in praseodymium-ytterbium-doped fibers**, Appl. Phys. B 69, 417-421 (1999) / Digital Object Identifier (DOI) 10.1007/s003409900158.

- [26] Sokólska I., Ryba-Romanowski W., Gołab S., Łukasiewicz T.; **The optical properties of Yb³⁺ ions in LiTaO₃:Nd,Yb crystals**, Appl. Phys. B 65, 495–498 (1997).
- [27] Oliveira A.S., de Araujo M. T., Gouveia-Neto A. S., Medeiros Neto J. A., Sombra A. S. B. e Messaddeq Y.; **Frequency upconversion in Er³⁺/Yb³⁺-codoped Chalcogenide glass**, Applied Physics Letters, Vol. 72 , Number 7, 753-755, 1998.

Capítulo 4

Conclusões Gerais

Apresentamos neste trabalho de dissertação a síntese de vidros $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : x\text{F}_2$ onde $x = \text{Mg}$ ou Ba . Dopamos estes vidros com terras-raras Er^{3+} e Pr^{3+} ambos sensibilizados por Yb^{3+} . Para a síntese dos vidros utilizamos a porcentagem em mol de $80\text{PbGeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{MgF}_2$ e $90\text{PbGeO}_3 : 5\text{PbF}_2 : 5\text{BaF}_2$. Obtivemos para os vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} luminescência em $660 \text{ nm } ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $545 \text{ nm } ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $522 \text{ nm } ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ com intensa cor verde. Os vidros com Pr^{3+} e Yb^{3+} apresentaram transições $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ nos respectivos comprimentos de onda aproximados de : 482 nm , 526 nm , 611 nm e 643 nm resultando em uma coloração azul esbranquiçado. Após tratamento térmico das amostras de $\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : x\text{F}_2$, os picos de intensidade ficaram mais definidos com intensidades maiores. Comparamos a luminescência dos dois tipos de vidros dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e percebemos que o vidro com BaF_2 apresenta intensidade maior em 545 nm da transição $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ enquanto o vidro com MgF_2 possui intensidade maior em 660 nm da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

A síntese de novas matrizes vítreas leva ao desenvolvimento de tecnologias mais avançadas que podem satisfazer as necessidades tecnológicas do mundo moderno em áreas da fotônica e comunicação por exemplo. Nosso trabalho apresenta resultados que podem ser continuados com a síntese de novos materiais utilizando a técnica abordada nesta dissertação. Uma perspectiva de novos trabalhos fica na síntese da matriz vítrea ($\text{PbGeO}_3 : \text{PbF}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$) com a utilização de óxido de alumínio (Al_2O_3) substituindo o MgF_2 , dopada com terras-raras como $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e sua caracterização pelo seu espectro de luminescência.

Apêndice A

Massas molares dos compostos usados neste trabalho:

Composto	Massa Molar (g)
GeO ₂	104,59
PbO	223,19
PbGeO ₃	163,89
PbF ₂	245,19
MgF ₂	62,31
BaF ₂	175,34
Yb ₂ O ₃	394,08
Er ₂ O ₃	382,52
Pr ₆ O ₁₁	1021,440