



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOSÉ RENATO MARQUES VIANA

Influência da composição e condições de preparo de vidros aluminosilicato de cálcio na formação de diferentes valências do európio e na transferência de energia entre érbio e itérbio

JOSÉ RENATO MARQUES VIANA

Influência da composição e condições de preparo de vidros aluminosilicato de cálcio na formação de diferentes valências do európio e na transferência de energia entre érbio e itérbio

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

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

V614i Viana, José Renato Marques
Influência da composição e condições de preparo de vidros aluminossilicato de cálcio na formação de diferentes valências do európio e na transferência de energia entre érbio e itérbio / José Renato Marques Viana. -- Maringá, 2015.
101 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Vidro aluminossilicato de cálcio. 2. Terras-raras - Európio. 3. Terras-raras - Érbio. 4. Terras-raras - Itérbio. 5. Materiais luminescentes. 6. Luminescência. 7. Ressonância paramagnética eletrônica. 8. Raios X - Absorção. I. Medina Neto, Antonio, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.412

AMMA-003019

AGRADECIMENTOS

- *Primeiramente ao Professor Dr. Antonio Medina Neto pela paciência e ajuda durante todos os anos de orientação do curso de doutorado.*
- *A minha mãe Rose e meu irmão Roberto e família que sempre apoiaram meus estudos.*
- *A minha noiva Lilian pelo incentivo, companheirismo, confiança e fé.*
- *A todos os amigos do GEFF, em especial aos co-workers Aline e Marcelo e aos amigos Gi, Gutierrez, Robson e Rogério Hering pelos bons momentos.*
- *Aos membros da banca examinadora prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra, prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio, prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling, prof. Dr. Wilson Ricardo Weinand, prof. Dr. Alysson Steimacher e prof. Dra. Francielle Sato por aceitarem prontamente o convite para avaliação deste trabalho e pelas valiosas sugestões.*
- *A secretária da Pós - Graduação Mônica pelos esclarecimentos sempre que necessário.*
- *As agências financiadoras CAPES, CNPq, FINEP e Fundação Araucária pelo apoio financeiro sem o qual seria muito difícil a conclusão deste trabalho.*
- *Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que nos possibilitou as medidas de XANES.*
- *E a todos aqueles que embora não mencionados, contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.*

Influência da composição e condições de preparo de vidros aluminosilicato de cálcio na formação de diferentes valências do európio e na transferência de energia entre érbio e itérbio

Resumo

Neste trabalho investigamos a influência das condições de preparo e da composição de vidros aluminosilicato de cálcio na formação de diferentes valências do európio (Eu) e na transferência de energia em vidros co-dopados com érbio e itérbio (Er-Yb). Duas séries de amostras com 2,5% em massa de Eu_2O_3 e diferentes concentrações de sílica foram preparadas, em ar e vácuo. Uma série de amostras com diferentes concentrações de sílica e $5\%\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}0,5\%\text{Er}_2\text{O}_3$ foram preparadas em vácuo. As técnicas de luminescência, Absorção de Raios-X (XANES) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foram utilizadas para a investigação das amostras com európio e absorção óptica, luminescência e tempo de vida para investigação das amostras co-dopadas Er-Yb. Os espectros de emissão das amostras com európio preparadas em vácuo apresentaram a coexistência de Eu^{2+} e Eu^{3+} . Verificamos o aumento da intensidade da emissão atribuída ao Eu^{2+} bem como o deslocamento do pico de emissão para menores comprimentos de onda com o aumento da sílica. Os resultados de XANES e RPE mostraram o aumento na razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ com aumento da sílica, o que foi atribuído à redução do número de oxigênios não ligados (NBO) no vidro. Alterações na forma do espectro de RPE indicam mudança na simetria e intensidade de interação do Eu^{2+} com o campo cristalino, sendo mais simétrico e mais intenso quanto menor a quantidade de sílica. Os espectros de emissão das amostras com európio preparadas em ar mostraram a predominância das emissões atribuídas ao Eu^{3+} . Através da absorção óptica das amostras co-dopadas Er-Yb verificamos a presença de picos atribuídos a ambos os íons indicando a eficiência da co-dopagem. Com aumento da sílica observamos o surgimento de uma larga banda de absorção em torno de 350 nm atribuída ao Yb^{2+} . A eficiência de transferência de energia do Itérbio para o Érbio apresentou aumento de cerca de 20% entre as amostras com menor e maior quantidade de sílica. Os resultados de luminescência e tempo de vida indicam que para concentrações de sílica maiores que 35% há uma diminuição das relaxações não radiativas por multifônons sugerindo a transferência de energia de volta para o Yb.

Palavras-chave: Vidros aluminosilicato de cálcio; Terras-raras; Materiais luminescentes; Ressonância paramagnética eletrônica; Absorção de raios X.

Composition and preparation condition influence on the valence change of europium doped calcium aluminosilicate glasses and erbium-ytterbium energy transfer in co-doped glasses

Abstract

In this paper we investigated the influence of the manufacturing conditions and composition on the valence change of europium (Eu) and energy transfer in Erbium - Ytterbium (Er-Yb) co-doped calcium aluminosilicate glasses. Two series of samples with 2.5wt% of europium and different silica concentrations were prepared, in air and vacuum respectively. One co-doped 0,5wt%Er-5wt%Yb aluminosilicate samples serie was prepared in vacuum with different silica concentration. Luminescence, X-ray absorption (XANES) and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) techniques were used to investigate europium doped samples. Besides, optical absorption spectroscopy, luminescence and fluorescence lifetime were carried out on Er-Yb co-doped system. The emission spectra of the europium doped samples prepared in vacuum showed the coexistence of Eu^{2+} and Eu^{3+} . We found an increase of the emission intensity attributed to Eu^{2+} and the displacement of the emission peak to shorter wavelengths with silica increasing. XANES and EPR results indicated that the ratio $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ increase as silica is added to sample composition, which has been attributed to reduction of the non-bridging oxygens (NBO) in the glass. The EPR spectrum curves indicate change in Eu^{2+} symmetry and crystal field interaction intensity with amount of silica. The emission spectra of air europium prepared samples showed Eu^{3+} emissions. A broad absorption band around 350 nm assigned to Yb^{2+} was observed in the samples with higher amount of silica. The energy transfer efficiency process ytterbium to erbium increased about 20% as the amount of silica increase. The Luminescence and fluorescence lifetime results indicated that higher silica concentrations, above 35 wt%, there is a decrease of non-radiative multi-phonon relaxations suggesting energy transfer back to Yb.

Keywords: Calcium aluminosilicate glasses; Rare – earth; Luminescent materials; Electron paramagnetic resonance; X-ray absorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos sólidos amorfos quanto à topologia. a) Topologia ordenada; b) Topologia desordenada [29].	19
Figura 2: Definição da temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volume específico V (ou Entalpia H) com a temperatura (l: líquido, l_s : líquido super resfriado, c: cristal e v: vidro)[25].	21
Figura 3: Comparação entre as estruturas de um composto A_2O_3 ; a) na forma cristalina e b) na forma vítrea [34].	22
Figura 4: Diagrama de fase no sistema ternário $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ investigado por Shelby [41].	23
Figura 5: Função de onda radial para o Ce^{3+} em função do raio de Bohr [49].	27
Figura 6: Efeito da interação com o campo cristalino na largura da linha de emissão. a) Distribuição homogênea e b) não- homogênea [53].	28
Figura 7: Esquema simplificado de níveis de energia do Európio (Eu) nas configurações bi e trivalente [54].	29
Figura 8: Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} [21].	30
Figura 9: Diagrama de energia do Yb^{3+} [21].	31
Figura 10: Distribuição angular dos orbitais d [61].	33
Figura 11: Distribuição dos ligantes (pontos) em torno dos orbitais d de um íon em uma simetria octaédrica [61].	34
Figura 12: À esquerda: Níveis degenerados do íon livre. À direita: Efeito da interação dos orbitais d com o campo cristalino na simetria octaédrica, mostrando a formação de dois grupos não degenerados [61].	34
Figura 13: Desdobramento dos níveis d na simetria tetraédrica [61].	35
Figura 14: a) Complexo hipotético (MT) A_4B_2 ; b) desdobramento do nível d para o complexo [61].	35
Figura 15: À esquerda: Níveis resultantes da interação do campo cristalino. À direita: Desdobramento dos níveis devido às interações eletrônicas dentro do nível d [61].	36
Figura 16: Diagrama esquemático ilustrando diferentes processos TE. a) Radiativa ressonante; b) Não radiativa ressonante; c) Transferência assistida por fônons e d) Relaxação cruzada. S e A denotam o sensibilizador e ativador respectivamente [62].	37
Figura 17: Esquema ilustrativo dos principais processos que conduzem ao up-conversion. As linhas pontilhadas indicam transições não radiativas e as linhas sólidas indicam transições radiativas. a) Absorção de estado excitado; b) Transferência de energia up-conversion; c) Sensibilização cooperativa; d) Luminescência cooperativa; e) Relaxação cruzada.	40
Figura 18: Esquema do experimento de Stern-Gerlach [71].	41
Figura 19: Desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético externo B e forma típica do espectro de absorção e sua derivada.	42
Figura 20: Esquerda: Parte externa e interna do forno utilizado para fusão a vácuo. Direita: detalhe dos componentes do forno [24].	45
Figura 21: Diagrama de fase das amostras com európio preparadas em vácuo.	47
Figura 22: Diagrama de fase das amostras com európio preparadas em ar.	47
Figura 23: Diagrama de fase das amostras co-dopadas Er_Yb preparadas em vácuo.	48

Figura 24: Esquema da montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de luminescência.	50
Figura 25: Montagem experimental para as medidas de tempo de vida.	51
Figura 26: Esquema de um espectrômetro de RPE [77].....	51
Figura 27: Ilustração da modulação do campo externo.....	52
Figura 28: Espectro de absorção de raios-X para o selênio.....	53
Figura 29: Esquema da montagem experimental XAS nos modos transmissão e fluorescência [79].	53
Figura 30: Foto das amostras do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com 2,5% em massa de Eu_2O_3 com diferentes concentrações de SiO_2 e preparados em vácuo. Os números indicados se referem às concentrações de sílica em % de massa.	55
Figura 31: Foto das amostras do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com 2,5% em massa de Eu_2O_3 com diferentes concentrações de SiO_2 preparados em ar. Os números indicados se referem as concentrações de sílica em % de massa.....	55
Figura 32: Espectros de emissão para amostras com diferentes concentrações de SiO_2 preparadas em vácuo sob excitação em 365 nm à temperatura ambiente.	56
Figura 33: Indicação dos picos de emissão do Eu^{3+} devido às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J= 1, 2$ e 4).	57
Figura 34: Espectros de absorbância para as amostras com 34, 45 e 60% de sílica. No detalhe, a curva referente à amostra CAS60 deconvoluída em duas gaussianas [45].....	58
Figura 35: Deslocamento do pico de emissão em função da concentração de sílica.	59
Figura 36: Área integrada da banda de emissão do Eu^{2+} em função da concentração de SiO_2	59
Figura 37: Valores calculados para o número de oxigênios não ligados (NBO) em função da concentração de SiO_2 . No detalhe, valores obtidos para a basicidade óptica, indicando comportamento semelhante ao NBO [23].	61
Figura 38: Espectro de emissão do vidro aluminosilicato de cálcio com 2,5% Eu_2O_3 e diferentes concentrações de sílica e preparados em ar. Excitação em 365 nm.	62
Figura 39: Espectro de RPE dos vidros aluminosilicato de cálcio dopado com 2,5%(massa) de Eu_2O_3 para diferentes composições.....	63
Figura 40: Integral do sinal RPE. No detalhe temos a área integrada sob a curva de absorção normalizada pela massa das amostras.	65
Figura 41: À esquerda: Espectros dos vidros soda-silica dopados com Gd^{3+} em função da frequência de microondas. Direita: Diagrama do fator g para transições entre os níveis de energia considerando $\lambda=0.3$. Os círculos sólidos são as principais ressonâncias observadas nos espectros à esquerda enquanto que os círculos abertos são as ressonâncias menos proeminentes [93].	66
Figura 42: Esquerda: Desdobramento dos níveis de energia devido ao Campo cristalino e ao campo Zemann. Direita: Valores das componentes g em função de E/D mostrando uma ressonância isotrópica em E/D=0.120 [93]	67
Figura 43: Espectro de RPE dos vidros aluminosilicato de cálcio dopado com 2,5 % em massa de Eu_2O_3 preparadas em ar e diferentes concentrações de SiO_2	69
Figura 44: Espectro XANES da borda L_{III} (6977 eV) do Európio para o vidro aluminosilicato de cálcio com 2,5% de Eu_2O_3 e diferentes concentrações de SiO_2	70

Figura 45: Comparação entre os espectros de absorção de raiosX do EuGa_4 , Eu_2O_3 e CAS34 [23].	71
Figura 46: Ilustração do ajuste de espectros XANES pelo programa Athena.	71
Figura 47: Foto das amostras do vidro aluminosilicato de cálcio co-dopadas com 0.5% de Er_2O_3 e 5% de Yb_2O_3 e diferentes composições. Os números indicam a concentração de SiO_2 em %massa.	73
Figura 48: Coeficiente de absorção óptica para os vidros Aluminosilicato de Cálcio co-dopados com 0.5% Er_2O_3 -5% Yb_2O_3 em massa e com diferentes concentrações de sílica.	73
Figura 49: Comparação entre os coeficientes de absorção da amostra Lscas com e sem dopante.	74
Figura 50: Coeficiente de absorção óptico no intervalo 300-500 nm de vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica.	75
Figura 51: Coeficiente de absorção óptico do vidro aluminosilicato de cálcio com 32% SiO_2 , da matriz não dopada e da matriz dopada com 0,5% Er [21].	75
Figura 52: Espectro de emissão no visível para as amostras com diferentes concentrações de sílica, excitando em 365 nm.	76
Figura 53: Espectro de emissão no infravermelho das amostras co-dopadas Er-Yb. Excitação em 365 nm. No detalhe, área integrada sob a banda de emissão em função da concentração de sílica.	77
Figura 54: Espectro de emissão no visível das amostras co-dopadas Er-Yb. Excitação em 488nm.	78
Figura 55: Espectro de emissão no infravermelho das amostras co-dopadas Er-Yb. Excitação em 488 nm.	79
Figura 56: Área integrada sob as bandas de emissão em 980 nm, círculos, e 1550 nm, quadrados, em função da concentração de sílica.	80
Figura 57: Esquema dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , indicando as transições radiativas observadas com a excitação em 488 nm.	81
Figura 58: Espectro de up-conversion no visível, excitando as amostras em 980nm.	82
Figura 59: Esquema dos níveis de energia dos dopantes, mostrando as transições para a ocorrência do up-conversion [21].	82
Figura 60: Áreas dos picos de up-conversion, excitando as amostras em 980 nm. No detalhe razão entre as áreas integradas.	83
Figura 61: Espectro de emissão no infravermelho, excitando as amostras em 980 nm. No detalhe, área integrada sob a banda, a linha é apenas um guia visual.	84
Figura 62: Curvas de decaimento da emissão $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} observada em 980 nm para as amostras com diferentes quantidades de SiO_2 excitadas em 904 nm.	85
Figura 63: Tempo de vida da transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de sílica, observado em 980 nm. Excitação m 904 nm.	86
Figura 64: Curvas de decaimento da emissão observada em 1535 nm para as amostras com diferentes quantidades de SiO_2 excitadas em 977 nm.	86
Figura 65: Tempo de vida da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} em função da concentração de sílica, observado em 1535 nm. Excitação em 977 nm.	87
Figura 66: Eficiência de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} em função da concentração de sílica.	88

Figura 67: Sinal fotoacústico em função da potência do laser de excitação em 980 nm para as amostras com diferentes concentrações de sílica dopadas e para as matrizes LSCAS e CAS (34% SiO₂) [21]. 89

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
2.1 VIDROS E SÓLIDOS AMORFOS	16
2.2 VIDROS ÓXIDOS.....	21
2.3 SISTEMA TERNÁRIO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$	23
2.4 TERRAS RARAS	25
2.5 EURÓPIO, ÉRBIO E ITÉRBIO	28
2.6 NOTAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	31
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	33
3.1 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO	33
3.2 PROCESSOS DE TROCA DE ENERGIA	37
3.3 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA	39
3.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	40
3.4.1 Hamiltoniano de Spin.....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
4.1.1 Amostras dopadas com Európio	46
4.1.2 Amostras co-dopadas Érbio-Itérbio.....	48
4.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	49
4.2.1 Espectroscopia de absorção óptica	49
4.2.2 Espectroscopia de luminescência e tempo de vida.....	49
4.2.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica	51
4.2.4 Absorção de Raios-X Próximo à Borda (XANES)	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 AMOSTRAS COM EURÓPIO.....	55
5.1.1 Espectroscopia de Luminescência.....	56
5.1.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	63
5.1.3 Absorção de Raios-X (XANES)	69
5.2 AMOSTRAS COM ER-YB	72
5.2.1 Absorção Óptica.....	73
5.2.2 Luminescência.....	76
5.2.3 Tempo de vida.....	85
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	90
REFERÊNCIAS	93

1 Introdução

Nos últimos anos a necessidade crescente de melhorias e busca por tecnologias, sobretudo as relacionadas a informação, fizeram dos dispositivos ópticos um alvo de estudos sem comparação. A construção de sistemas totalmente ópticos, reduzindo ao mínimo as partes eletrônicas responsáveis pela limitação nas taxas de transmissão, concretiza uma tendência atual. Tais dispositivos, responsáveis pela geração, processamento e detecção de sinais ópticos, são de particular interesse, principalmente para aplicações como amplificadores ópticos para telecomunicações, matrizes para dispositivos lasers e guias de onda [1, 2].

Muitas destas aplicações são baseadas nas propriedades luminescentes de íons lantanídeos trivalentes incorporados em variados tipos de matrizes como, por exemplo, vidros, cristais, cerâmicas etc. [3, 4]. O tipo de matriz, em geral, determina as características das emissões do íon. O alargamento das bandas de emissão do Érbio, por exemplo, quando incorporado em matrizes vítreas, permite a multiplexação de comprimentos de onda, tornando possível a transmissão de informações a taxas muito elevadas por uma única conexão de fibra óptica[5], o que é impraticável para uma matriz cristalina devido as estreitas linhas de emissão observadas. Por outro lado, algumas características dos cristais como, por exemplo, alta secção de choque de absorção e boa condutividade térmica, podem ser desejáveis em determinadas aplicações [6]. Assim, a escolha da matriz hospedeira fica condicionada ao tipo de aplicação do material.

As principais vantagens da incorporação de íons luminescentes nos vidros em relação aos cristais, talvez sejam a homogeneidade e facilidade de fabricação dos vidros, sendo possível sua produção em vários formatos.

Desde a invenção do primeiro laser utilizando um vidro como meio ativo em 1961 por Snitzer [7], as propriedades ópticas de vidros têm sido amplamente investigadas, objetivando principalmente a obtenção de matrizes de estado sólido para dispositivos lasers que operem na região do visível e infravermelho do espectro eletromagnético.

Sistemas vítreos co-dopados com Érbio (Er) e Itérbio (Yb) têm sido estudados extensivamente principalmente devido à emissão em $1,5\mu\text{m}$ do Er^{3+} , de grande interesse para o desenvolvimento de lasers, com aplicações na oftalmologia, e também na amplificação de sinais em comunicação óptica [8, 9, 10]. Em sistemas co-dopados $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, a grande secção de choque de absorção em 980 nm do Yb^{3+} , comparada com a do Er^{3+} , e um eficiente

mecanismo de transferência de energia do Yb para o Er, podem melhorar fortemente a absorção da energia de bombeio, aumentando a eficiência das transições associadas ao Er^{3+} .

Da mesma forma, íons de európio têm sido amplamente empregados na produção de vidros luminescentes, promissores para geração de luz branca [11, 12]. Na maneira usual de obtenção de luz branca, diodos emissores de luz (LED) UV ou azul são cobertos por finas camadas de material dopado com európio. As emissões do európio combinadas com a luz do LED, que também atua como fonte de bombeio para o íon, gera luz branca. Entretanto, as emissões associadas ao európio são dependentes do estado de oxidação deste íon, que em geral assume as valências $2+$ ou $3+$. O espectro de emissão observado para o európio trivalente, por exemplo, consiste de linhas estreitas e pouco intensas devido a transições não permitidas por paridade dentro do nível $4f$, fracamente influenciadas pelo campo da matriz hospedeira. Por outro lado, o esquema de níveis de energia do európio divalente é tal que as emissões observadas são fortemente influenciadas pelo campo da matriz hospedeira e muito intensas por serem transições permitidas.

Alterações na coordenação do íon na rede e mudanças no grau de covalência entre íon e ligante são fatores que influenciam na formação de diferentes valência de íons terras raras [13, 14]. Isto levanta grandes possibilidades do ponto de vista tecnológico, visto que o controle de valência de íons opticamente ativos incorporados em materiais de estado sólido nos permite a escolha e o controle entre os comprimentos de onda de excitação e emissão.

Nos últimos anos as propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com diferentes terras-raras e metais de transição tem sido estudadas, mostrando qualidades como: boa durabilidade química, transparência no visível e alta condutividade térmica, com bons resultados na emissão laser de vidros aluminosilicatos com baixas concentrações de sílica (LSCAS) dopados com Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} e largas bandas de emissão para vidros dopados com Ti^{3+} , Ce^{3+} e Eu^{2+} [11, 12, 15, 16, 17, 18].

Steimacher et. al. [19, 20] investigaram a influência da sílica nas propriedades mecânicas, ópticas e termo ópticas no sistema ternário $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ em composições com a sílica variando entre 14 e 39% em massa. Os resultados mostraram que composições com aproximadamente 30% em massa de SiO_2 apresentam propriedades térmicas e mecânicas semelhantes as do vidro LSCAS, com a vantagem de um valor do coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) 25% menor e melhor qualidade óptica. Foi verificado que a adição de Neodímio nestes vidros não altera significativamente as propriedades mencionadas.

A influência da concentração de sílica nas propriedades térmicas, termo-ópticas e ópticas de vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com íons de Er e Yb foi investigada por A. M. Farias [21]. Amostras com 7, 28, 32 e 37% em massa de SiO_2 e concentrações fixas de Er-Yb foram produzidas, além de amostras com concentrações entre 10 e 27%, porém, tais amostras não vitrificaram sendo excluídas das análises. Os resultados mostraram que com aumento de sílica na composição do vidro não houveram alterações significativas nas propriedades térmicas, entretanto, as propriedades termo – ópticas, como dS/dT e dn/dT , apresentaram reduções significativas, assim como apontado por Steimacher [20]. Com relação às propriedades luminescentes, constatou-se que o aumento da sílica reduz as emissões na região visível do espectro, mas, por outro lado, promove um aumento na emissão do Er^{3+} centrada em 1530nm. Estes resultados foram atribuídos à redução no número de oxigênios não ligados (non bridging oxygen - NBO) e ao aumento da energia de fônons da rede.

Em 2010, outro trabalho importante foi realizado por M. J. Barboza [22], que produziu amostras do vidro aluminosilicato de cálcio com 7 e 34% em massa de SiO_2 e diferentes concentrações de Er e Yb. Os resultados das análises mostraram que o comportamento dos parâmetros termo-ópticos: coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT), coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) e coeficiente de expansão térmica (α) não são influenciados pela dopagem. Alterações nas propriedades espectroscópicas: coeficiente de absorção óptica (β), luminescência no visível e no infravermelho, foram verificadas e atribuídas ao aumento da energia média de fônons nos vidros com o acréscimo da quantidade de sílica. Barboza também estudou a eficiência da transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} nos vidros co-dopados, verificando que este parâmetro aumenta com concentração de Er^{3+} , apresentando valores maiores para os vidros com maior concentração de sílica.

Durante o trabalho de mestrado [23] investigamos a influência da concentração de sílica na formação de diferentes valências de íons de európio. Amostras com 7, 34, 50 e 65% de sílica foram produzidas, mantendo a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, dopadas com 2,5% de európio. Utilizando técnicas como RPE, XANES e luminescência, verificamos a redução da valência $3+$ para $2+$ com o aumento da concentração de sílica. Esta redução foi relacionada com a diminuição da basicidade óptica e do NBO das matrizes. A espectroscopia de absorção de raios-X mostrou que as proporções de Eu(II) nas amostras foram 24%, 55%, 36% e 56%, para as amostras com 7, 34, 50 e 65% em massa de SiO_2 respectivamente, apresentando um comportamento não linear. Do resultado de XANES e das intensidades de emissão do Eu(II) , houve indícios da ocorrência de processos não radiativos visto que apesar de a amostra com

34% de SiO_2 apresentar maior quantidade de Eu(II) , em relação à amostra com 50% de SiO_2 , sua emissão é menor.

Em seu trabalho de mestrado, M. Sandrini [24] produziu vidros aluminosilicato de cálcio com concentrações de 10, 15 e 20% em massa de sílica utilizando a técnica de fritas de vidro, na qual duas amostras previamente preparadas são trituradas e misturadas em quantidades adequadas à obtenção de uma amostra com concentração específica, intermediária as concentrações das amostras precursoras. Este processo reduziu a temperatura de fusão. Este foi um importante passo, pois as elevadas temperaturas de sinterização de amostras com estas concentrações tornavam a produção destes vidros impraticáveis em nosso laboratório.

Na técnica utilizada por Sandrini uma combinação das quantidades adequadas das fritas das amostras com 7 e 34% de sílica foram misturadas e fundidas. As amostras apresentaram qualidade óptica relativamente boa. O estudo por meio de técnicas como análise térmica diferencial (DTA) e espectroscopia RAMAN, mostrou a formação de uma única fase em cada amostra, sendo suas características intermediárias às das amostras com 7 e 34% de SiO_2 . A dopagem destas amostras com európio mostrou um resultado coerente com o apresentado por Viana [23].

Visto a importância dos trabalhos citados nos parágrafos anteriores, a presente tese tem por objetivo ampliar o entendimento da influência da composição nos processos de transferência de energia entre os terras raras Érbio (Er) e Itérbio (Yb) incorporados em vidros aluminosilicato de cálcio bem como a influência da composição e condições de preparo na formação de diferentes valências do európio incorporado nestes vidros.

Para melhor apresentação, discussão e análise dos resultados, este trabalho foi dividido em mais cinco capítulos. No capítulo 2, com o objetivo de contextualizar nosso trabalho, apresentamos uma revisão bibliográfica sobre as propriedades físicas dos sistemas vítreos, e dos dopantes (Eu e Er-Yb) em vidros aluminosilicato de cálcio. No capítulo 3 são apresentados alguns conceitos teóricos que serão utilizados no desenvolvimento da discussão dos resultados. As descrições sucintas das técnicas utilizadas bem como do método de preparação das amostras são apresentadas no capítulo 4. Os dados obtidos e a discussão dos resultados são apresentados no capítulo 5, no qual separamos os resultados obtidos para as amostras dopadas com Eu daqueles obtidos para as amostras co-dopadas com Er-Yb, com o

objetivo de tornar mais claro a apresentação dos mesmos. Finalmente, no capítulo 6 apresentamos a conclusão geral do trabalho e as perspectivas para estudos futuros.

2 Considerações gerais

2.1 Vidros e sólidos amorfos

A importância do vidro na sociedade moderna é notória, sendo este material um dos mais antigos conhecidos pela humanidade, com relatos de sua utilização ainda nas civilizações antigas cerca de 4500 anos a.C.. Uma descrição sobre a história do vidro pode ser encontrada em diversos trabalhos entre os quais estão as referências [20, 25, 26].

A crescente utilização dos vidros despertou o interesse científico por estes materiais tendo atualmente inúmeras aplicações científicas e tecnológicas. A tabela 1 sintetiza cronologicamente a pesquisa e o desenvolvimento dos vidros nos últimos 300 anos.

Tabela 1: Principais estudos e desenvolvimento dos vidros nos últimos 300 anos [27].

1765	Início da produção do vidro cristal (vidro com alto teor de chumbo);
1787	Utilização de aparelhos de vidros para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles;
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controláveis são disponíveis;
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano;
1863	Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria prima para fabricação de vidros: óxido de sódio;
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância;
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos;

1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos tais como o microscópio;
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro;
1915	A universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o departamento de tecnologia do vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro;
1920	Griggith propõe a teoria que permite entender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao aperfeiçoamento da resistência dos vidros;
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto);
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society;
1950-1960	A companhia americana Ford Motors Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A ciência do vidro torna-se sua maior área de pesquisa;
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento;
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal de transmissão;
1984	Marcel e Michael Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França.

Existe uma ampla variedade de vidros, cujas propriedades físicas e químicas depende da composição e dos elementos que os forma. Podemos citar os vidros óxidos, fluoretos e calcogenetos. O processo fusão-resfriamento foi durante muito tempo o único utilizado na

fabricação de vidros, recentemente foram desenvolvidos outros em que usam reações químicas, tais como sol-gel e processos por deposição química de vapor [28].

O entendimento sobre a formação e a estrutura dos vidros é consideravelmente recente. A maioria das definições baseia-se no conceito de viscosidade dos sólidos. Um material sólido pode ser definido, em termos do conceito de viscosidade, como um material rígido de alta viscosidade que não escoar sob ação de forças moderadas. Definiu-se vidro como “um material formado pelo resfriamento do estado líquido, o qual exibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido”.

Com o avanço nos estudos sobre o vidro novas definições foram elaboradas. Um grande passo foi dado quando Lebedev, em 1921, definiu o vidro como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”, sendo a primeira definição que considerava o aspecto estrutural do material.

Verifica-se experimentalmente que o vidro não apresenta organização estrutural de longo alcance, ou seja, não apresenta periodicidade translacional.

Materiais que não apresentam periodicidade a longo alcance em sua estrutura são chamados sólidos não cristalinos, caso contrário, são chamados de sólidos cristalinos. Assim pode-se dizer que o vidro é um sólido não cristalino, entretanto a recíproca não é verdadeira. Sólidos não cristalinos podem ser divididos em duas classes termodinamicamente distintas: vidros e sólidos amorfos[29]. Algumas definições são listadas na tabela 2.

Tabela 2: Algumas definições de vidros e amorfos [30,31,32,33].

Elliott (1990) [30]: “Materiais amorfos não possuem ordem translacional de longo alcance (periodicidade) característico de um cristal. Os termos, amorfo e sólido não cristalino, são sinônimos sob esta definição... Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea”.

Zarzycki (1991)[31]: “Um vidro é um sólido não cristalino mostrando o fenômeno de transição vítrea... Esta divisão de sólidos não cristalinos entre vidros de um lado e materiais amorfos de outro constitui uma classificação lógica...”

Scholz (1991)[32]: “Surge naturalmente uma organização dos sólidos não cristalinos

entre vidros com estrutura desorganizada... e sólidos amorfos com energia superior... Poderia ser mencionado que esses grupos não podem ser claramente diferenciados...”

Doremus (1994)[33]: “Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não apresenta ordem de longo alcance, isto é, quando não há regularidade no arranjo das moléculas constituintes em escala maior que poucas vezes o tamanho destes grupos... Nenhuma distinção é feita aqui entre a palavra vidros e amorfos.”

A falta de uma base sólida para distinguir materiais vítreos de outros sólidos amorfos levou Gupta [29] a publicar um trabalho no qual é proposta uma distinção entre esses materiais, baseando-se no conceito de formação de vidros de Zachariasen [34]. Distingui-se sólidos não cristalinos com estruturas topologicamente ordenadas (TO) e topologicamente desordenadas (TD), ilustradas na figura 1:

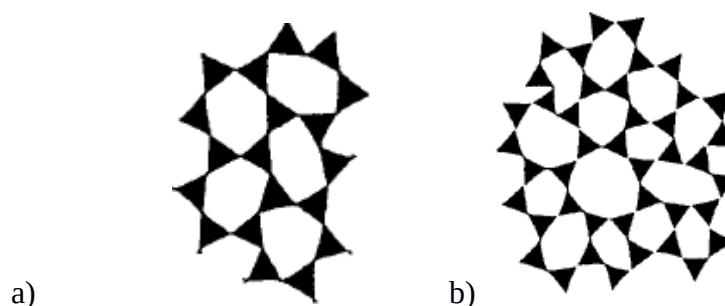


Figura 1: Classificação dos sólidos amorfos quanto à topologia. a) Topologia ordenada; b) Topologia desordenada [29].

Com base na topologia considera-se que materiais que formam extensas redes TD são bons formadores de sólidos não cristalinos. Esta consideração é devida ao fato que compostos com TD possuem uma resistência intrínseca à cristalização, que requer mudança na topologia através de quebras nas ligações e reorganização dos átomos.

As condições propostas por Gupta para formação de sólidos não cristalinos, baseadas nos conceitos propostos por Zachariasen são:

- a) Um composto é um bom formador de sólido não cristalino se puder formar grandes redes tridimensionais topologicamente desordenadas.

- b) A coordenação do sólido amorfo deve ser a mesma que na respectiva forma cristalina (poliedro coordenado).

Se uma destas condições forem violadas o composto é considerado um mau formador de sólido não cristalino.

Um sólido amorfo é considerado um vidro se satisfaz a condição:

- c) A coordenação do composto na forma vítrea é igual à coordenação na fase fundida.

Desta forma, considera-se ótimos formadores de vidros compostos que satisfazem as condições a, b e c simultaneamente, por exemplo, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 . Compostos que não satisfazem as condições a e b podem formar vidros, mas tendem a cristalizar facilmente.

James E. Shelby em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology*[35], define o vidro como um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Desta forma, qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.

Segundo proposto pelo comitê do U.S. National Research Council: "O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exhibe uma temperatura de transição vítrea, definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exhibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalinas e líquida"[36].

A temperatura de transformação vítrea pode ser entendida considerando a variação do volume específico em função da temperatura de um líquido, a uma temperatura bem acima de sua temperatura de fusão T_f , conforme figura 2.

Com a diminuição da temperatura a estrutura atômica do líquido se altera gradualmente até atingir a temperatura de fusão T_f . Dependendo da taxa de resfriamento pode-se obter o material em sua forma cristalina, com organização a longo alcance de sua estrutura atômica, sendo observada diminuição abrupta do volume ou entalpia. Se o líquido é resfriado a uma taxa muito elevada não ocorre a cristalização abaixo de T_f , obtendo-se um líquido super resfriado. Neste caso o volume continua diminuindo e a estrutura atômica continua a se rearranjar, porém, não há variação na taxa de redução, conforme figura 2. A

partir de uma temperatura T_g o líquido super resfriado se solidifica rapidamente e a taxa de redução do volume com o decréscimo da temperatura se iguala a da fase cristalina. Esta quebra na curva marca a passagem de um líquido super resfriado ao vidro. A temperatura T_g é chamada temperatura de transição vítrea. Na prática a mudança da fase líquida super resfriada para a fase vítrea não ocorre de forma abrupta como ilustrado na figura 2, mas sim de forma suave. Desta forma é conveniente definir uma região de transformação vítrea, como o intervalo de temperaturas em que a mudança entre as fases ocorre.

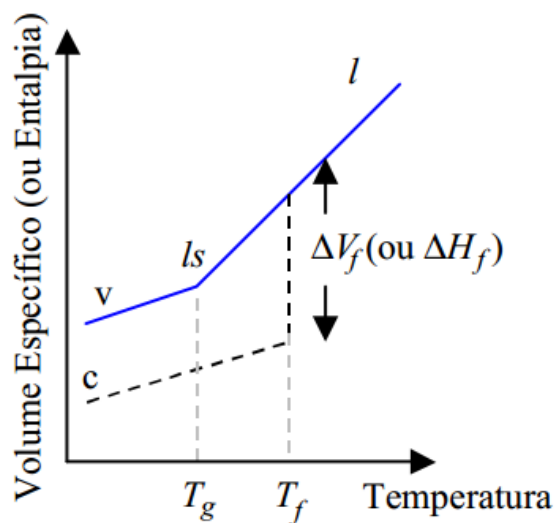


Figura 2: Definição da temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volume específico V (ou Entalpia H) com a temperatura (l : líquido, l_s : líquido super resfriado, c : cristal e v : vidro)[25].

A região de transformação vítrea depende da cinética do processo. Se a taxa de resfriamento for baixa, o volume segue a linha do líquido em equilíbrio e o desvio começa a temperaturas mais baixas, deslocando a região de transformação vítrea, obtendo um vidro com volume menor do que aquele resfriado a uma taxa elevada. A temperatura T_g não é considerada uma propriedade intrínseca do vidro, pois seu valor depende do método utilizado e da taxa de aquecimento, sendo ligeiramente diferente para cada um.

2.2 Vidros óxidos

Goldschmidt em 1926, mostrou que óxidos na forma R_nO_m formavam vidros mais facilmente quando a razão entre os raios iônicos R_n/O_m estavam entre 0,2 e 0,4. Contudo,

algumas exceções não faziam desta observação uma regra. O BeO, por exemplo tem a razão citada entre os limites estabelecidos, porém, não vitrifica.

O entendimento sobre a formação de vidros óxidos pelo processo fusão-resfriamento ganhou corpo em 1932 quando Zachariasen [34] propôs uma série de condições. Baseando-se no fato de que são comparáveis as propriedades mecânicas de vidros e cristais sobre um grande intervalo de temperatura, e nas evidências experimentais que indicavam que forças interatômicas em um vidro podem superar as correspondentes na forma cristalina, Zachariasen admitiu então que as mesmas forças ligam átomos em vidros e em cristais. A diferença estrutural entre o vidro e o cristal é a falta de periodicidade da estrutura vítrea, conforme ilustrado na figura 3.

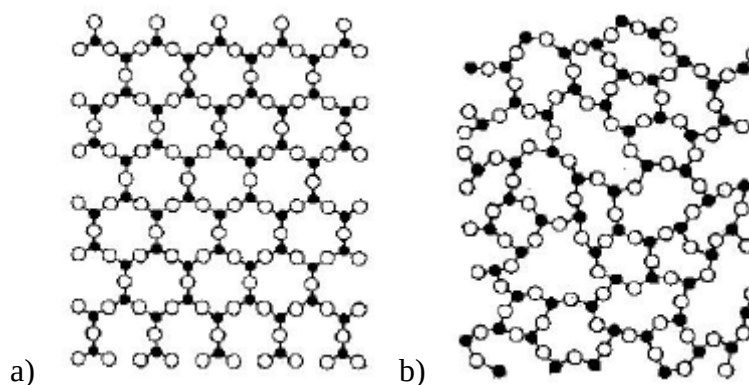


Figura 3: Comparação entre as estruturas de um composto A_2O_3 ; a) na forma cristalina e b) na forma vítrea [34].

Segundo Zachariasen um composto óxido pode formar um vidro quando este tiver uma baixa tendência a devitrificação, o que ocorre quando a energia interna do vidro for muito próxima da energia do composto na forma cristalina. Para que isto ocorra os seguintes requerimentos devem ser satisfeitos:

1. Um átomo de oxigênio está ligado a não mais que dois átomos A.
2. O número de oxigênios em torno do átomo A deve ser pequeno.
3. Os poliedros de oxigênios dividem vértices uns com os outros, mas não bordas e faces.
4. Ao menos três vértices devem ser compartilhados para formação de redes tridimensionais.

Os poliedros de oxigênio devem, contudo, ser tetraedros ou triângulos. Cubos e octaedros conduzem a arranjos periódicos, energeticamente mais favoráveis.

2.3 Sistema ternário Al_2O_3 - CaO - SiO_2

Nesta seção daremos uma breve descrição sobre o desenvolvimento do vidro aluminosilicato de cálcio. Uma descrição mais elaborada e completa pode ser encontrada na referência [37].

No começo do século XX a produção de vidros CaO - Al_2O_3 em pequena escala foi obtida por Sheperd e seus colaboradores [38]. O vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS), também produzido no desenvolvimento desse trabalho, foi obtido pela primeira vez por em 1968 por Worrall [39], adicionando 7% em mol de SiO_2 no sistema MgO - CaO - Al_2O_3 . Em 1978, foi desenvolvido o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (Low Silica Aluminosilicate - LSCAS) utilizado neste trabalho com as quantidades em % de massa indicadas [40]:

$$\text{CaO} = 47,4\%, \text{Al}_2\text{O}_3 = 41,5\%, \text{SiO}_2 = 7,0\% \text{ e } \text{MgO} = 4,1\%$$

O processo de fusão a vácuo utilizado eliminou a banda de absorção do radical OH^- na região que vai de aproximadamente 2,5 μm a 5 μm .

Em 1985 J. E. Shelby [41] investigou a formação vítrea do sistema CaO - Al_2O_3 - SiO_2 analisando algumas propriedades para as diferentes composições obtidas. Na figura 4 são mostradas as regiões de cristalização e de formação de vidro das amostras obtidas por Shelby.

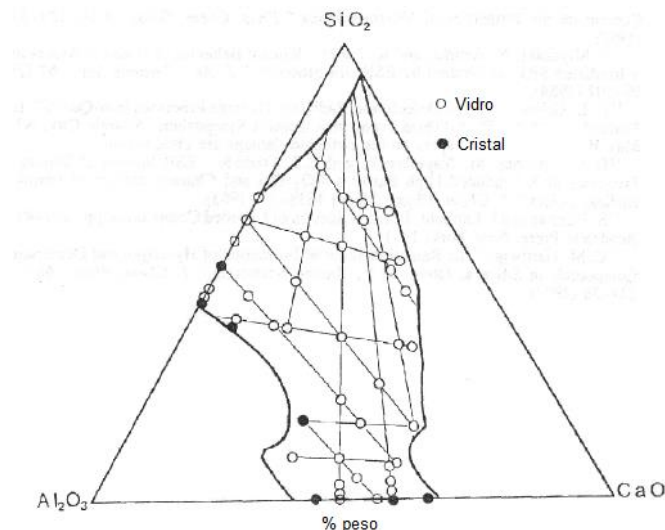


Figura 4: Diagrama de fase no sistema ternário CaO - Al_2O_3 - SiO_2 investigado por Shelby [41].

O vidro LSCAS tem sido extensivamente estudado e tem mostrado importantes resultados quando incorporado com elementos terras raras ou metais de transição [17, 26, 42,

43, 44]. Destacamos alguns resultados como a emissão laser em 1077 nm [17] quando dopado com Nd, a emissão em 2,8 μm quando co-dopado com Er^{3+} e Yb^{3+} [43], possibilidade de laser sintonizável na dopagem com Ti^{3+} , alta taxa de luminescência e possibilidade de geração de luz branca quando dopado com Ce^{3+} [26].

Em 2008, Steimacher [20], com o objetivo de melhorar algumas propriedades do vidro LSCAS, investigou novas composições no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. A partir do vidro LSCAS foi aumentada a concentração de SiO_2 mantendo a razão $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ fixa. Steimacher mostrou que para as amostras com concentrações de SiO_2 em torno de 30% em massa houve uma redução de 25% no coeficiente térmico do caminho ótico (dS/dT) e uma melhora significativa na qualidade ótica, com a diminuição de cristalites. As excelentes propriedades ópticas e termo-ópticas obtidas para este vidro tem motivado a dopagem e o estudo deste material com elementos terras-raras [20, 21, 22, 23, 24, 45]. A partir do trabalho de Steimacher, uma série de estudos com vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica vêm sendo desenvolvido no Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos da Universidade Estadual de Maringá. Em 2009, A. M Farias [21], estudou o vidro aluminosilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica, até 37% de SiO_2 , co-dopado com Érbio-Ítérbio, obtendo importantes resultados sobre a influência da sílica nos processos de transferência de energia entre os íons incorporados. Em 2010, M. J Barboza [22] estudou e comparou as propriedades ópticas, termo-ópticas e espectroscópicas em função da concentração de dopante em vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e aluminosilicato de cálcio com 34% de sílica co-dopados com Er-Yb, observando uma maior eficiência da transferência de energia do Yb para o Er na amostra com maior concentração de sílica.

Em 2010, investigamos a influência da composição do vidro aluminosilicato de cálcio na formação de diferentes estados de oxidação do európio e do titânio [23]. Vidros com 7, 34, 50 e 65% de sílica e com 2,5% de Európio foram estudados. Utilizando técnicas como XANES (Absorção de raios-X próximo a estrutura de borda), espectroscopia de transmissão óptica, espectroscopia fotoacústica, ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de luminescência, além de medidas de densidade e índice de refração, foram encontradas evidências da redução Eu^{3+} para Eu^{2+} com o aumento da concentração de sílica. Este resultado foi relacionado ao aumento do número de oxigênios não-ligados na rede devido ao aumento da concentração de sílica. Além da verificação da mudança na valência dos íons os resultados

obtidos sugerem que para menores concentrações de sílica o Eu divalente ocupa predominantemente sítios com alta simetria e forte interação com o campo cristalino.

Em 2012, Sandrini [24] realizou um importante trabalho produzindo vidros aluminosilicato de cálcio dopados com 2,5% európio e com concentrações de sílica de 7, 10, 15, 20, 25% em massa. Devido ao alto ponto de fusão, acima de 1550 °C, vidros com 10, 15 e 20% em massa de SiO₂ até então não haviam sido produzidos em nosso laboratório. Sandrini utilizou quantidades relativas de fritas dos vidros com 7 e 34% de sílica para produzir as amostras mencionadas. A amostra com 25% de sílica não vitrificou. Os resultados mostraram que cada amostra apresentou formação de uma única fase. Também foram investigadas suas propriedades térmicas, ópticas e termo-ópticas, as quais não mostraram alterações significativas quando comparadas a amostras com diferentes concentrações de sílica preparadas pelo método fusão-resfriamento. Um estudo do estado de valência das amostras mostrou concordância com o padrão observado por J. R. M. Viana com o aumento da sílica. O trabalho de Sandrini mostrou que a produção de vidros a partir de fritas de vidro é uma alternativa viável em alguns casos.

Em 2013 A. M. Farias [45] estudou as propriedades luminescentes do sistema vítreo aluminosilicato de cálcio dopado com európio para diferentes composições e em função da concentração do dopante. Análises espectroscópicas mostraram a coexistência de Eu(II) e Eu(III) e que ocorre um aumento na emissão atribuída ao európio divalente com o aumento da sílica no vidro base. Além disso, foi observado o deslocamento das bandas de emissão em função da sílica o que torna o vidro estudado um bom dispositivo gerador de luz sintonizável.

2.4 Terras Raras

As terras raras (TR) correspondem aos elementos do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71), entre os quais se incluem o ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21). Segundo recomendações da IUPAC [46], usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do **La** ao **Lu** e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o **Sc** e o **Y**.

Estes elementos são considerados abundantes, com exceção do promécio. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) [47,48]. Historicamente a descoberta do primeiro dos elementos terras raras se deu em

1751 pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt, quando obteve um mineral pesado, a cerita, do qual provém o elemento Cério. Entretanto, existem questionamentos a este fato e atribuí-se o ano de 1787 como o início da história das terras raras, quando Carl Axel Arrhenius encontrou numa região próxima a Estocolmo um mineral escuro conhecido como iterbita.

Somente em 1907 é que praticamente todas as terras raras foram conhecidas, isso por que a separação em espécies relativamente puras exigia e exige um trabalho imenso. Na tabela 3 é mostrado o grupo dos elementos terras raras, bem como a configuração eletrônica no estado neutro. O termo entre colchete representa a configuração eletrônica do gás nobre correspondente:

Tabela 3: Elementos terras raras e suas respectivas configurações no estado neutro.

Elemento	Símbolo	Configuração
Escândio	Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²
Ítrio	Y (39)	[Kr]4d ¹ 5s ²
Lantânio	La (57)	[Xe]5d ¹ 6s ²
Cério	Ce (58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodímio	Pr (59)	[Xe]4f ³ 6s ²
Neodímio	Nd (60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Promécio	Pm (61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Samário	Sm (62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Európio	Eu (63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gadolínio	Gd (64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Térbio	Tb (65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Disprósio	Dy (66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Hólmio	Ho (67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Érbio	Er (68)	[Xe]4f ¹² 6s ²
Túlio	Tm (69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Itérbio	Yb (70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lutécio	Lu (71)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Dois tipos de configuração eletrônica são encontradas para os elementos lantanídeos: $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$ e $[\text{Xe}]4f^{n-1} 5d 6s^2$, onde n varia entre 1-14. Há uma predominância destes elementos no estado de ionização TR^{3+} mais estável, embora sejam observados os estados TR^{2+} para o Yb e Eu e TR^{4+} para o Ce e Tb. A ionização remove preferencialmente elétrons das camadas 6s e 5d.

O espectro óptico na região do visível e infravermelho dos íons trivalentes é atribuído a transições internas dentro do nível 4f, proibidas por dipolo elétrico por não haver mudança de paridade exigida pela regra de seleção de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) [49]. Contudo, a interação com o campo da matriz hospedeira e/ou com estados vibracionais provoca a mistura de estados eletrônicos de paridades opostas $4f^{n-1} 5d$ nos estados 4f possibilitando a ocorrência destas transições. A consideração da mistura dos estados de paridades opostas foi tratada de forma independente por B. R. Judd [50] e G. S. Ofelt [51]. Esta teoria ficou conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Devido à baixa probabilidade, em geral, as intensidades das transições 4f-4f são relativamente baixas.

Os elétrons opticamente ativos no nível 4f são blindados eletrostaticamente pelas camadas totalmente preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Isso ocorre devido a menor extensão espacial da função de onda do nível 4f em relação aos níveis 5s e 5p conforme ilustrado na figura 5:

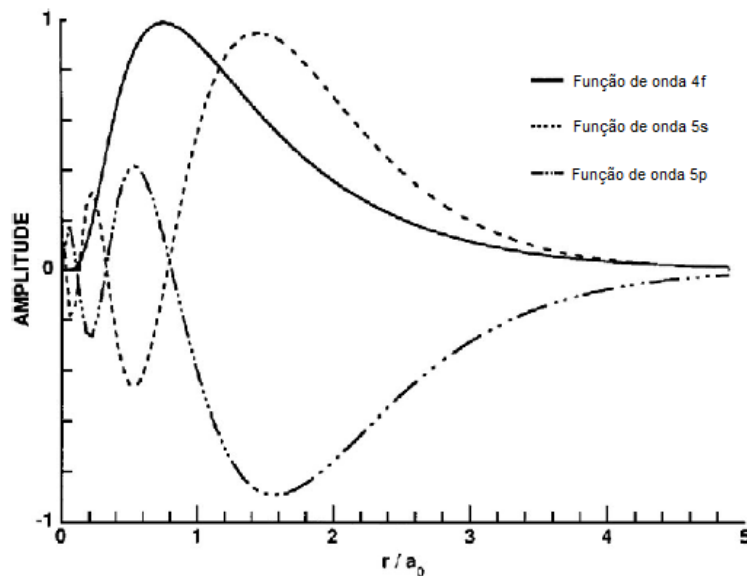


Figura 5: Função de onda radial para o Ce^{3+} em função do raio de Bohr [49].

Devido ao efeito de blindagem eletrostática são observadas linhas estreitas de emissão e absorção, consequência da fraca interação do campo dos ligantes, influenciando muito pouco nas propriedades eletrônicas. Como as transições $f \rightarrow f$ são proibidas, estas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microsegundos a milisegundos. Por outro lado, transições ópticas $4f \rightarrow 5d$ também são possíveis para os lantanídeos e originam bandas mais largas e intensas que as transições tipo $f \rightarrow f$. A luminescência do $\text{Eu}^{2+} (4f^7)$ e $\text{Ce}^{3+} (4f^1)$ são exemplos deste tipo de transição [52].

2.5 Európio, Érbio e Itérbio

Conforme mencionado na secção anterior a blindagem eletrostática do nível $4f$ faz com que as transições eletrônicas sofram pouca influência do campo da matriz hospedeira. Contudo, o efeito do campo da matriz no espectro observado é refletido no alargamento das linhas de emissão e absorção. Este efeito se torna mais pronunciado ao considerarmos o íon inserido em uma rede amorfa como a de um vidro. Neste caso, cada íon sente a presença de um campo distinto resultando em diferentes posições dos picos de emissão e absorção. A sobreposição dos espectros individuais causa o efeito observado de alargamento da banda. Já num cristal as interações são aproximadamente a mesma para todos os íons, com pouco deslocamento dos espectros individuais resultando em uma banda mais estreita quando comparado com o material amorfo conforme ilustra a figura 6:

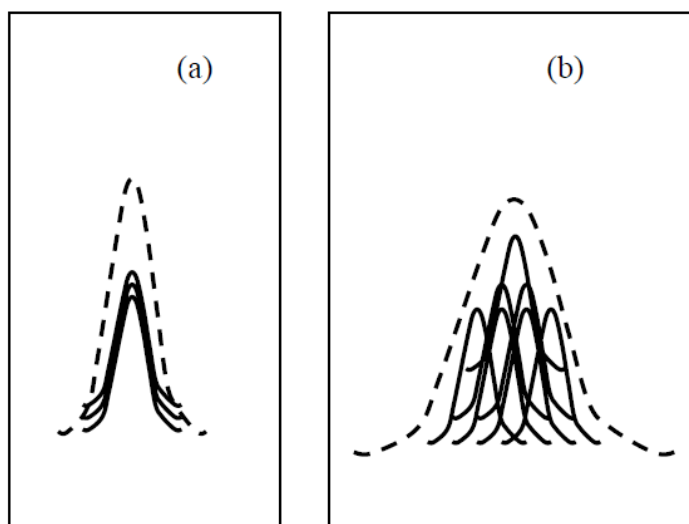


Figura 6: Efeito da interação com o campo cristalino na largura da linha de emissão. a) Distribuição homogênea e b) não- homogênea [53].

Outro efeito do campo cristalino é a quebra da degenerescência M_J dos estados com momento angular J em $2J+1$ níveis, chamados de níveis Stark. As transições entre os níveis Stark se misturam em materiais amorfos, gerando bandas da ordem de $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ devido à distribuição aleatória das interações do íon com o campo cristalino.

Íons de európio incorporados em vidros interagem de forma distinta com o campo da matriz, dependendo do seu estado de oxidação. No estado neutro o európio apresenta a configuração $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$, sendo $[\text{Xe}]4f^7$ a configuração do Eu(II) e $[\text{Xe}]4f^6$ a configuração do Eu(III). A diferença na densidade eletrônica faz com que o Eu(II) e Eu(III) tenham configurações de níveis de energia muito diferentes. As emissões na região visível do espectro são devido às transições $4f\text{--}4f$ para o Eu(III), e devido às transições $4f\text{--}5d$ no Eu(II). As transições $4f\text{--}4f$ também são observadas para o Eu(II), contudo, com intensidades muito baixas devido à baixa probabilidade. Transições $4f\text{--}5d$ no Eu(III) correspondem a grandes energias, não sendo observadas emissões no espectro visível. O orbital $5d$ é fortemente influenciado pelo campo da matriz hospedeira, tal que a energia da transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ depende da intensidade da interação com os íons vizinhos. A figura 7 ilustra o esquema simplificado de níveis de energia do Eu(II) e Eu(III).

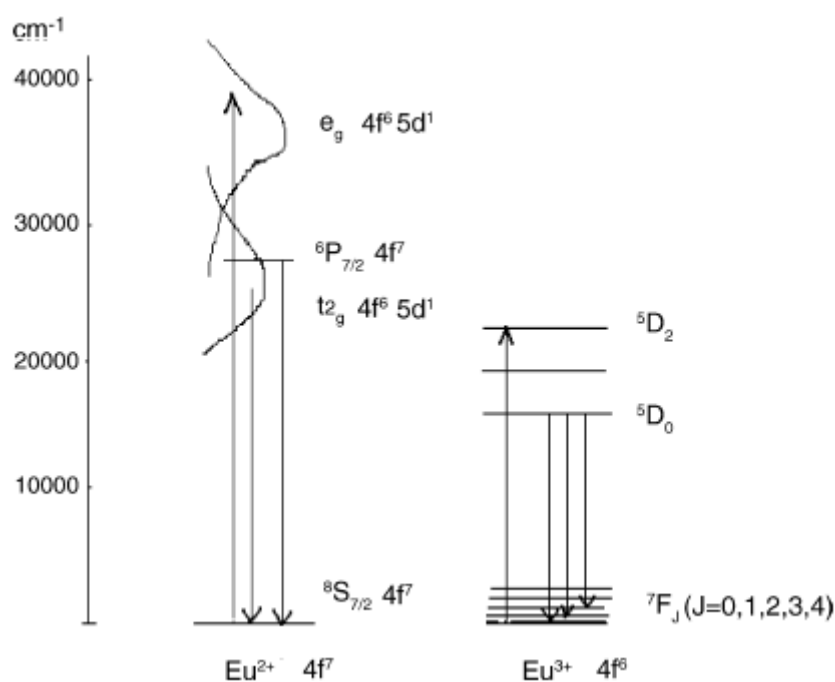


Figura 7: Esquema simplificado de níveis de energia do Európio (Eu) nas configurações bi e trivalente [54].

A coexistência de Eu^{2+} e Eu^{3+} tem sido observada em diferentes tipos de vitro-cerâmicas e vidros como boratos [55, 56], fluoridos [57, 67] e aluminosilicatos [23].

O érbio (Er) no estado neutro tem a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$ sendo a configuração no estado trivalente, geralmente encontrada em compostos, $[\text{Xe}]4f^{11}$. As transições ópticas do érbio são devido a transições dentro do nível 4f. A figura 8 mostra um diagrama simplificado de níveis de energia do érbio trivalente, onde o número à direita de cada estado excitado é o comprimento de onda em nanômetros da absorção do estado fundamental até ele. As setas indicam as transições radiativas observadas quando incorporado em matrizes vítreas [58].

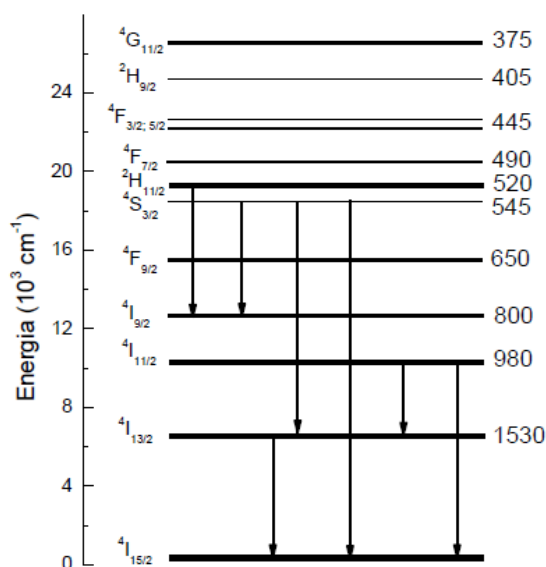


Figura 8: Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} [21].

O érbio tem sido bastante utilizado como ativador óptico em matrizes para dispositivos lasers e amplificadores ópticos [21].

O itérbio (Yb) tem no estado neutro a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$, e a configuração $[\text{Xe}]4f^{13}$ no estado trivalente. O Yb tem sido o íon mais estudado em sistemas sensibilizados, onde o Yb desempenha o papel de doador de energia para algum outro íon [59]. O esquema de níveis de energia do Yb é o mais simples de todos os TR, apresentando apenas dois níveis com suas respectivas degenerescências, como é ilustrado na figura 9.

A grande separação entre os níveis do Yb^{3+} , da ordem de 10000 cm^{-1} , torna os decaimentos não radiativos altamente improváveis, apresentando alta eficiência quântica de luminescência. A alta eficiência de transferência de energia deste íon para íons de outra

espécie é uma de suas principais características, fato que tem levado a inúmeras investigações de sistemas dopados com Yb [59].

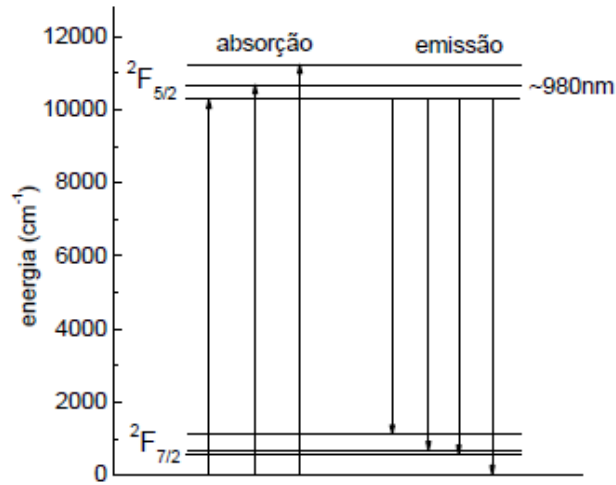


Figura 9: Diagrama de energia do Yb³⁺ [21]

2.6 Notação espectroscópica

De acordo com a teoria quântica, elétrons em um átomo podem assumir apenas determinados estados, indexados pelos números quânticos n , l , m_l e m_s . O número quântico principal n , assume valores inteiros e caracteriza a região em torno do núcleo onde há maior probabilidade de encontrar o elétron. O número quântico azimutal l , caracteriza a forma da órbita do elétron e assume valores de 0 a $(n-1)$. O número quântico magnético m_l caracteriza a orientação da órbita no espaço e assume os valores $-l < m_l < l$. O número quântico de spin m_s caracteriza, a grosso modo, a orientação do elétron em torno do seu próprio eixo, assumindo os valores $+1/2$ e $-1/2$, em unidades de momento angular.

Convenientemente, em espectroscopia os valores de l são representados pelas letras s, p, d, f, ..., para $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, respectivamente. Em um átomo com mais de um elétron, a interação entre eles deve ser levada em consideração. Nessas condições o sistema fica caracterizado por novos números quânticos L , M_l , S e M_s , onde:

$$L = \sum_{i=1}^n l_i$$

$M_l = -L, -L+1, -L+2, \dots, L-2, L-1, L$. O número de projeções é $(2L+1)$.

$$S = \sum_{i=1}^n s_i$$

$M_s = -S, -S+1, -S+2, \dots, S-2, S-1, S$. O número de projeções é $(2S+1)$, chamado multiplicidade de spin.

O momento orbital total L é representado pelas letras S, P, D, F, G,... para $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente. Se a interação spin-órbita é muito menos intensa do que interações elétron-núcleo e interações elétron-elétron, o estado do átomo é representado considerando o esquema de acoplamento spin-órbita (LS), conhecido como acoplamento Russel – Saunders. No acoplamento LS, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, o momento angular total do átomo, é a soma vetorial dos momentos orbitais e de spin, com magnitude $|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$. O número quântico J pode assumir os valores $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$. Com esta consideração o estado do átomo é representado em notação espectroscópica por:

$$(2S+1)L_J$$

As transições observadas obedecem às seguintes regras de seleção:

- $\Delta J = 0, -1, 1$ (transições de $J=0$ para $J=0$ não são permitidas)
- $\Delta L = 0, -1, 1$
- $\Delta S = 0$
- $\Delta M_J = 0, -1, 1$

A energia é ordenada de acordo com as regras de Hund:

1. Dada uma configuração, o termo com maior multiplicidade tem a menor energia.
2. Para uma mesma multiplicidade o termo com maior valor de L tem maior energia.
3. Para mesma multiplicidade e mesmo valor L , o termo com menor J tem menor energia se os elétrons ocuparem menos da metade de possibilidades de preenchimento da camada e maior energia caso contrário.

3 Fundamentos teóricos

3.1 Teoria do Campo Cristalino

A teoria do campo cristalino (TCC), proposta por H. Bethe [60], em 1929, foi desenvolvida para descrever as diferenças espectrais observadas entre íons isolados de metais de transição e complexos incorporados com estes íons. A teoria de fato, foi desenvolvida anos depois por Van Vleck para explicar as propriedades espectroscópicas e magnéticas dos íons de metais de transição em redes cristalográficas. A idéia central da teoria é bastante simples. Em um íon livre os elétrons interagem com o núcleo do átomo que os contém e também com os demais elétrons, sendo as interações puramente eletrostáticas. Entretanto, quando inserido em uma rede os elétrons são afetados por um campo elétrico não esférico produzido por átomos vizinhos. Os efeitos desta interação são mais evidentes em íons que possuem elétrons opticamente ativos em orbitais externos, como os metais de transição (3d) e também estados excitados (4f5d) de terras raras como o Cério(III) e Európio(II).

A interação com o orbital d depende da distribuição dos ligantes em torno do íon. A forma angular dos cinco orbitais d, e suas respectivas representações, são mostrados na figura 10.

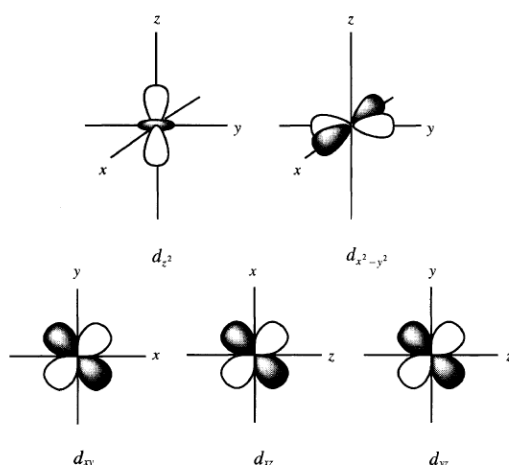


Figura 10: Distribuição angular dos orbitais d [61].

Na teoria do campo cristalino, representa-se os ligantes como cargas pontuais negativas. Considerando uma geometria octaédrica, as cargas negativas assumem a posição central das faces de um cubo, conforme ilustra a figura 11.

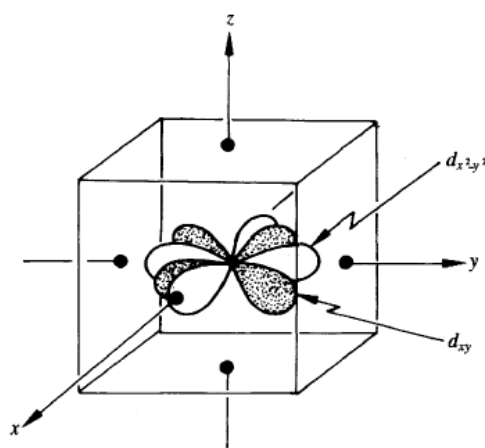


Figura 11: Distribuição dos ligantes (pontos) em torno dos orbitais d de um íon em uma simetria octaédrica [61].

Conforme figura 11, um elétron no orbital d_{xy} estará submetido a um campo cristalino menos intenso do que um elétron no orbital $d_{x^2-y^2}$. Observa-se que os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} , estão distribuídos de forma simétrica em relação aos ligantes, apresentando assim energias equivalentes. O mesmo vale para os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Na ausência dos ligantes (íon livre), os cinco orbitais d são degenerados (apresentam mesma energia). Como consequência do efeito da interação com o campo cristalino, há quebra da degenerescência do nível d , formando dois grupos com energias diferentes. A figura 12 ilustra o efeito da interação para uma simetria octaédrica.

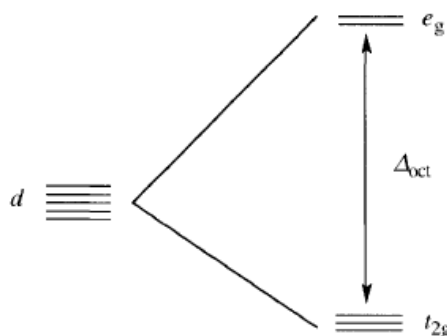


Figura 12: À esquerda: Níveis degenerados do íon livre. À direita: Efeito da interação dos orbitais d com o campo cristalino na simetria octaédrica, mostrando a formação de dois grupos não degenerados [61].

A diferença energética entre os dois grupos denominados e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) e t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}), cuja notação provém da teoria de grupos e tem relação com a simetria, é $\Delta_{oct} = 10Dq$, na qual, q é a carga do ligante e D é um parâmetro que depende da geometria.

O elétron no estado fundamental T_{2g} pode absorver uma quantidade de energia $E = \Delta_{oct}$ e transitar para um dos níveis do grupo E_g , resultando em uma linha no espectro de absorção. No entanto, os espectros observados para elementos metais de transição (3d) e terras raras com transições (4f5d), são largas bandas de absorção e emissão. Isto pode ser entendido se considerarmos que os átomos em uma rede não estão parados, mas oscilando em torno de posições de equilíbrio. Logo, a interação dos orbitais d com o campo ligante oscila no tempo. Desta forma, fótons incidentes na amostra encontram átomos em diferentes partes do ciclo vibracional, portanto, diferentes valores Δ_{oct} . Na figura 13 é mostrado o efeito da interação com o campo cristalino para uma simetria tetraédrica, onde observa-se que há uma inversão dos grupos e e t [61].

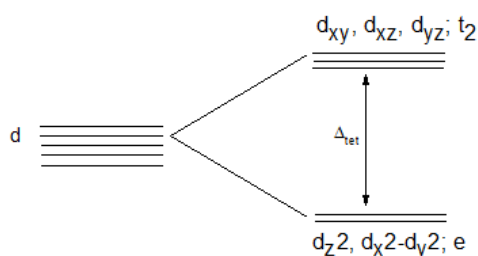


Figura 13: Desdobramento dos níveis d na simetria tetraédrica [61].

A degenerescência dos orbitais d bem como dos grupos eg e t_{2g} diminuem em função da diminuição da simetria do complexo, resultando em um novo esquema de níveis energéticos, como ilustrado na figura 14.

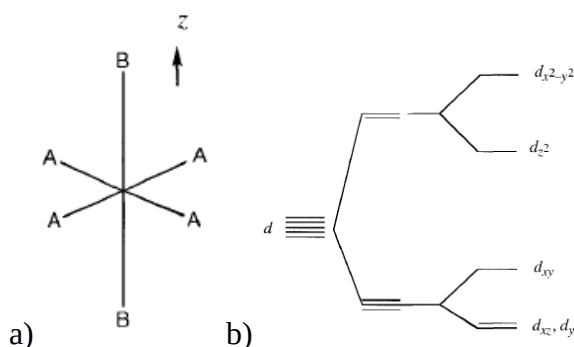


Figura 14: a) Complexo hipotético (MT) A_4B_2 ; b) desdobramento do nível d para o complexo [61].

Elétrons no orbital d_z^2 do complexo (MT) A_4B_2 , ilustrado na figura 14 - a, interagem com menor intensidade com os ligantes B, na direção z, em relação aos elétrons nos orbitais no plano A_4 . Pela simetria, os orbitais d_{xz} e d_{yz} são degenerados, enquanto os demais orbitais são energeticamente distintos, figura 14 - b.

Quanto maior o número atômico do elemento, maior o número de interações, o que torna mais complexo o esquema de níveis de energia. Átomos com a configuração d^2 em uma simetria octaédrica, apresentam dois elétrons sujeitos às transições do tipo d-d. Neste caso o número de arranjos possíveis de dois elétrons entre os dois grupos é três, t_{2g}^2 , $t_{2g}e_g$ e e_g^2 . De acordo com a regra de Hund o estado fundamental assume a maior multiplicidade de spin. Considerando a configuração d^2 , temos que o estado fundamental deve ser um tripleto $S=1$, com os dois spins eletrônicos paralelos, daí $2S+1=3$ (multiplicidade). Por outro lado, no estado singleto os elétrons têm spin antiparalelo com $S=0$ e multiplicidade 1. Pelo princípio da exclusão dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico, logo num estado tripleto os elétrons não podem ocupar o mesmo orbital d. Desta forma a ocupação dos orbitais do grupo t_{2g}^2 assume três possibilidades energeticamente equivalentes. Por outro lado, a configuração do grupo e_g^2 apresenta apenas uma possibilidade. Estando um elétron em cada grupo, ocorre a possibilidade de 6 diferentes ocupações, sendo qualquer um dos três orbitais do grupo t_{2g} , mais um dos dois orbitais do grupo e_g . Entretanto, a interação elétron – elétron dentro do nível d levanta a degenerescência do estado em dois termos conforme mostra a figura 15.

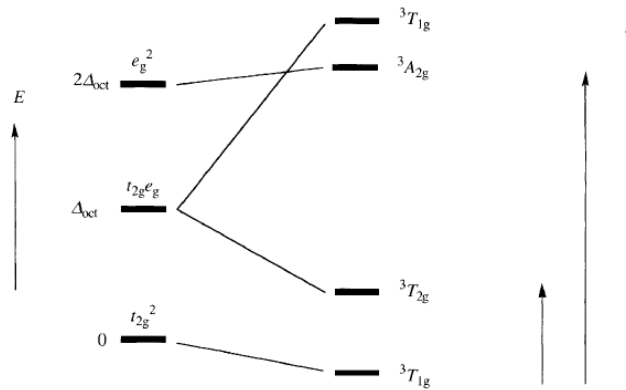


Figura 15: À esquerda: Níveis resultantes da interação do campo cristalino. À direita: Desdobramento dos níveis devido às interações eletrônicas dentro do nível d [61].

Conforme mencionado, a interação elétron-elétron torna o esquema de níveis de energia mais elaborado, sendo que os níveis de energia devido ao campo cristalino são desdobrados em novos níveis quando é considerada esta interação, figura 15 direita. Os grupos são representados por ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$ e ${}^3A_{2g}$, onde T indica que o grupo é triplamente degenerado e A não degenerado, 3 indica a multiplicidade e 1g e 2g estão relacionados à propriedades de simetria do grupo.

Esta abordagem é conhecida como aproximação de campo forte, pois considera a interação elétron-elétron como uma perturbação à interação elétron ligante. Em contraste, na aproximação de campo fraco são consideradas as interações entre os elétrons primeiramente enquanto o campo cristalino é tratado como uma perturbação.

3.2 Processos de troca de energia

O estudo de processos de transferência de energia (TE) se faz necessário em sistemas que possuem dois ou mais componentes opticamente ativos. Estes processos são amplamente estudados em íons terras-raras devido à rica estrutura de níveis de energia que estes íons possuem, permitindo uma eficiente troca de energia, que pode ser entre íons de mesma ou diferentes espécies, como no caso de sistemas co-dopados. No processo distingue-se o íon doador, também chamado sensibilizador, e o aceitador, também chamado ativador. A transferência de energia ocorre do doador, após excitação, para o aceitador devido ao potencial de interação entre ambos. Esse potencial de interação pode ser inferido de medidas do tempo de decaimento da luminescência do doador na presença do aceitador e na sua ausência.

Quatro mecanismos básicos de trocas de energias entre íons terras raras são observados [62]: a) Transferência radiativa ressonante; b) não radiativa ressonante; c) transferência assistida por fônons; e d) relaxação cruzada. Estes processos estão ilustrados na figura 16:

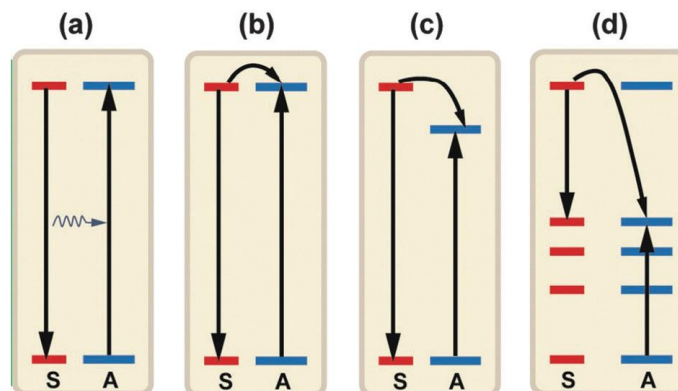


Figura 16: Diagrama esquemático ilustrando diferentes processos TE. a) Radiativa ressonante; b) Não radiativa ressonante; c) Transferência assistida por fônons e d) Relaxação cruzada. S e A denotam o sensibilizador e ativador respectivamente [62].

Na transferência radiativa ressonante ocorre a emissão de um fóton pelo doador seguido de absorção pelo ativador. A eficiência da TE radiativa (fig. 16-a) depende da eficiência da excitação do ativador pela emissão do doador, requerendo assim a sobreposição entre o espectro de emissão do doador e absorção do ativador. Se este processo é dominante, não se observa alterações no tempo de decaimento do doador para diferentes concentrações de íons ativadores. Por outro lado, na transferência ressonante não radiativa a transferência ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador, não envolvendo emissão de fótons. Neste processo observam-se alterações no tempo de decaimento do doador em função da concentração do ativador.

A probabilidade de transição ressonante é dada pelo modelo de Dexter [63], expressa por:

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (1)$$

em que H_{SA} é a hamiltoniana de interação, $\langle S, A^* \rangle$ e $\langle S^*, A \rangle$ são os estados inicial e final respectivamente. A integral denota a sobreposição espectral, E é a energia envolvida na transição.

Se a condição de ressonância não for satisfeita entre doador e aceitador, resultando em uma pequena sobreposição espectral, pode ocorrer a transferência de energia assistida por fônons (figura 16-c). Neste processo a diferença de energia do estado fundamental e excitado entre doador e ativador é compensada pela emissão ou absorção de fônons. Em 1970, Miyakawa e Dexter [64] apresentaram um formalismo que possibilita calcular a probabilidade de transferência de energia. De acordo com o modelo a probabilidade deste tipo de transição é dada pela relação:

$$P(\Delta E) = P(0) e^{-\beta \Delta E} \quad (2)$$

em que ΔE é a diferença de energia entre os níveis final e inicial da transição, β é um parâmetro que depende da energia e do número de fônons envolvidos no processo, $P(0)$ é a probabilidade da transição dada pela equação anterior quando os níveis final e inicial se sobrepõem. A relaxação cruzada (fig. 16-d) é um tipo de transferência ressonante que ocorre entre íons de mesma espécie. Pode ocorrer migração de energia entre os doadores, quando os níveis envolvidos são idênticos, dando origem a um processo de difusão, ou self quenching quando os níveis envolvidos são diferentes. Neste último caso ocorre perda ou

mudança de energia dos fótons emitidos. A supressão da luminescência muitas vezes está relacionada a este processo de relaxação cruzada, quando a concentração de íons é superior a um determinado valor crítico.

3.3 Conversão Ascendente de Energia

O fenômeno da conversão ascendente de energia foi observado por Auzel na década de 1960 [65]. Trata-se de um processo óptico não linear que converte dois ou mais fótons de menor energia em fótons de maior energia. Os principais processos de conversão ascendente de energia são: absorção de estado excitado (AEE), transferência de energia (TEU) entre íons, sensibilização cooperativa (SC), luminescência cooperativa (LC), relaxação cruzada (RC) e absorção simultânea de dois fótons. O esquema desses processos é mostrado na figura 17.

Na absorção de estado excitado (AEE) (fig. 17-a) o íon inicialmente no estado fundamental absorve um fóton e é promovido a um estado excitado intermediário de energia E_1 a partir do qual absorve mais um fóton e é promovido ao estado excitado com energia E_2 . Sistemas dopados com Er^{3+} apresentam este mecanismo [66].

Na conversão ascendente por transferência de energia Up-conversion (TEU) dois ou mais íons inicialmente em um estado intermediário excitado E_1 transferem energia para um íon aceitador que atingirá um nível de energia maior E_2 . Este processo foi observado em sistemas co-dopados com Yb^{3+} e Er^{3+} [43]. O Er^{3+} tem um nível em 980 nm assim como o íon Yb^{3+} , entretanto, a seção cruzada de absorção do Er^{3+} é 100 vezes menor do que a do Yb^{3+} . Em sistemas co-dopados Er-Yb, o íon Yb^{3+} age como íon doador absorvendo e transferindo energia para o íon Er^{3+} , tornando assim o processo de conversão ascendente de energia mais eficiente do que no caso da absorção do estado excitado (AEE) no qual envolve somente íons Er^{3+} .

Na sensibilização cooperativa (SC) (fig.17 - c), ocorre a transferência de energia simultânea de dois íons doadores no estado excitado E_1 , para um terceiro íon, promovendo-o para um estado excitado E_2 com maior energia. Este processo é observado, por exemplo, em cristais de CaF_2 e SrF_2 co-dopados com Yb^{3+} e Tb^{3+} [67].

A conversão ascendente causada por luminescência cooperativa (LC), ilustrado na figura 17-d, ocorre quando dois íons em estados excitados decaem emitindo fótons simultaneamente. A combinação destes fótons gera um fóton com a soma das energias dos

dois anteriores. Este fenômeno foi reportado e explicado pela primeira vez em 1970, por Nakazawa et al. [68].

No mecanismo de relaxação cruzada (RC) (Fig. 17-e), a energia E_1 do doador é transferida para o aceitador que inicialmente estava em um estado excitado intermediário E_1 , promovendo o aceitador a um estado de energia E_2 , do qual decai de forma radiativa emitindo um fóton de maior energia que a excitação.

Na conversão ascendente de energia por absorção simultânea de dois fótons, não ilustrada na figura 17, o íon absorve dois fótons ao mesmo tempo sendo promovido a um estado do qual decai emitindo um fóton com energia maior do que a energia dos fótons absorvidos.

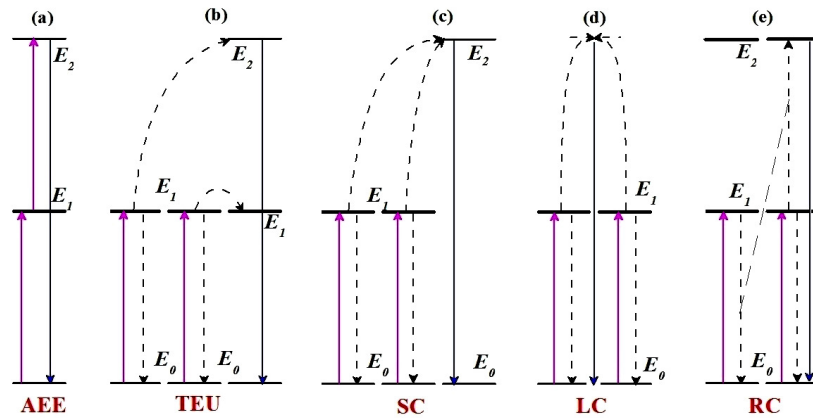


Figura 17: Esquema ilustrativo dos principais processos que conduzem ao up-conversion. As linhas pontilhadas indicam transições não radiativas e as linhas sólidas indicam transições radiativas. a) Absorção de estado excitado; b) Transferência de energia up-conversion; c) Sensibilização cooperativa; d) Luminescência cooperativa; e) Relaxação cruzada.

3.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) pode ser considerada uma extensão do famoso experimento de Stern – Gerlach [71] que em 1922 descobriram o fenômeno da quantização espacial. Eles realizaram uma experiência onde átomos de prata neutros passavam por um campo magnético não homogêneo e eram defletidos apenas em duas direções, ou seja, a orientação espacial dos átomos era quantizada, conforme ilustra figura 18.

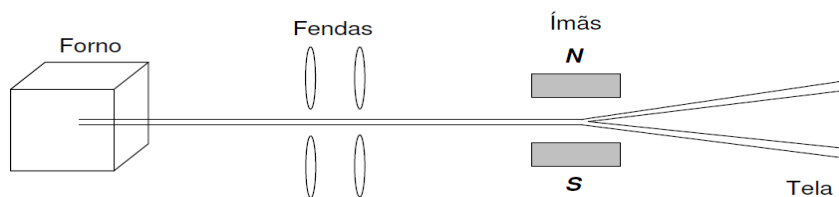


Figura 18: Esquema do experimento de Stern-Gerlach [71].

Inicialmente acreditou-se que este efeito estava ligado ao momento angular orbital do átomo, contudo, esta idéia foi refutada alguns anos mais tarde por experiências semelhantes a de Stern-Gerlach, porém, usando átomos de hidrogênio no estado fundamental ($l=0$), onde foi observado o mesmo efeito concluindo-se que deveria haver algum outro momento de dipolo magnético associado ao átomo. Em 1926, Goudsmit e Uhlenbeck [72] atribuíram esse momento de dipolo a um momento angular intrínseco do elétron, chamado Spin.

De modo geral a ressonância magnética, seja nuclear, ferromagnética, antiferromagnética ou paramagnética, constitui um ramo da espectroscopia muito útil na determinação de propriedades de materiais. A primeira trata de interações com dipolos magnéticos nucleares enquanto que as demais tratam de interações com dipolos magnéticos eletrônicos.

A presença de dipolos magnéticos permanentes ocorre quando um átomo ou íon possui camadas eletrônicas parcialmente preenchidas, resultando em um momento angular total não nulo, ao qual é associado um momento de dipolo magnético. A regra de Hund e o princípio da exclusão de Pauli nos permitem prever a maneira como cada elétron irá ocupar as camadas eletrônicas.

Em grande parte dos materiais paramagnéticos tanto o momento orbital quanto o momento de spin do elétron contribuem com o momento total. Porém, em alguns materiais, por exemplo, os metais de transição, as camadas não completamente preenchidas são camadas externas expostas ao campo eletrostático de átomos vizinhos. Esta interação pode ser intensa a ponto de a contribuição do momento orbital ao momento total ser “bloqueada”, restando apenas a contribuição do momento de spin. Isto pode ser verificado a partir de medidas da suscetibilidade magnética em tais compostos, onde é constatado ser muito próxima daquela esperada quando considerado apenas as interações com os momentos de spin. Por outro lado, nos elementos da família das terras raras, as camadas parcialmente preenchidas são camadas internas, sendo os elétrons pouco afetados pelo campo dos vizinhos. Desta forma, em geral, tanto o momento orbital quanto o de spin contribuem para o momento total.

Essencialmente a técnica de RPE é fundamentada na análise da interação da radiação eletromagnética com o momento magnético. O caso mais simples é o de um elétron livre num campo magnético cujo Hamiltoniano de efeito Zeeman pode ser escrito como:

$$H = -\mu_e \cdot \mathbf{B} \quad (3)$$

na qual B é o campo aplicado e μ_e é o momento magnético associado ao spin do elétron. Supondo o campo aplicado na direção de z e usando a relação $\mu_e = -g\beta\mathbf{S}$, podemos escrever a equação (3) como [73]:

$$H = g\beta B S_z \quad (4)$$

na qual g é o fator g eletrônico e β o magneton de Bohr. Para o elétron $S=1/2$, logo temos $m = \pm 1/2$ e, portanto, dois possíveis estados de spin conhecidos como up e down, com energias $E = \pm 1/2 g\beta B$, implicando em um $\Delta E = g\beta B$. Desta forma uma quantidade de energia ΔE induz transições entre estes níveis. Se a fonte de excitação for um fóton então a condição de ressonância é satisfeita quando a energia do fóton é igual a diferença de energia entre os níveis expresso por $h\nu = g\beta B$. Para radiações com frequências próximas a 9,5 GHz (banda X), observa-se ressonância para $B = 3,4$ kG, resultando em $g = 2,00232$.

A figura 19 ilustra o desdobramento dos níveis de spin eletrônico bem como a forma típica do espectro de absorção e sua derivada quando a condição de ressonância é satisfeita.

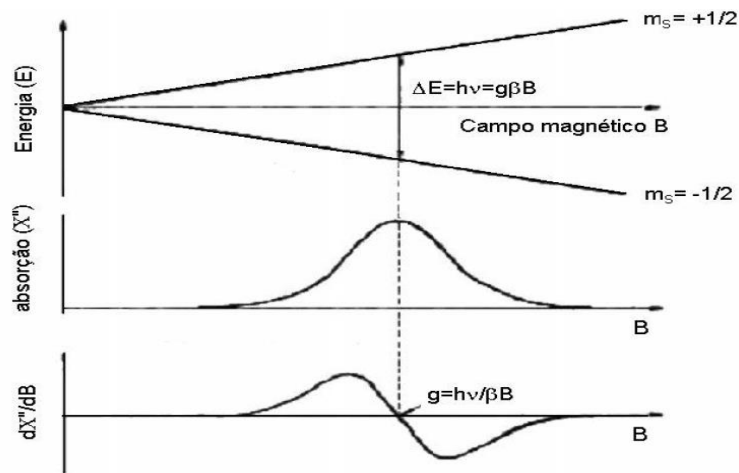


Figura 19: Desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético externo B e forma típica do espectro de absorção e sua derivada.

Em casos mais complexos, onde o elemento paramagnético é um íon em uma rede, o desdobramento dos níveis ocorre não somente pela interação com um campo externo (efeito Zeeman), mas também pelas interações do elétron com o campo cristalino (estrutura fina), com o núcleo do átomo que o contém (estrutura hiperfina) e com o núcleo de átomos vizinhos (estrutura superhiperfina). Se não existissem estas interações o sistema evoluiria para uma condição de saturação, cessando a absorção. Porém, o sistema pode interagir com o meio, relaxar e drenar o excesso de energia para a rede estando apto a absorver energia e manter o processo de absorção. Devido às interações do íon paramagnético com o campo cristalino e às interações spin-órbita, o valor medido de g na equação 2 não será o mesmo quando medido para o íon livre, mas mostrará algum desvio em relação a este.

Em sistemas isotrópicos o fator g independe da orientação do campo aplicado. Por outro lado, para sistemas anisotrópicos, as ressonâncias são descritas em função da orientação do campo em relação aos eixos cristalinos. Para um campo H orientado nas direções X , Y e Z temos g igual a g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} respectivamente. Para um sistema isotrópico temos $g = g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$. Num sistema com simetria axial no qual Z define o eixo axial, temos X e Y equivalentes. Para um campo H aplicado ao longo de Z definimos $g_{\parallel} = g_{zz}$. Por outro lado se H está no plano XY defini-se $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ [73].

A largura e a forma da linha são influenciadas pelas interações spin-spin e spin-rede. A intensidade das linhas é relacionada à probabilidade de transição induzida pela radiação aplicada.

3.4.1 Hamiltoniano de Spin

A descrição do comportamento de um íon livre na presença de um campo magnético pode ser deduzida a partir do estudo do efeito Zeeman. Por outro lado, num sólido os íons magnéticos interagem com campos eletrostáticos produzido por átomos vizinhos (campo cristalino), alterando o comportamento esperado para o íon livre. Esta alteração no comportamento é estritamente relacionada à simetria do campo cristalino, em geral menor do que a simetria esférica, sendo na maioria dos casos cúbica, axial ou rômica [74]. A diminuição da simetria em torno do íon pode provocar a quebra da degenerescência de estados orbitais resultando em um novo esquema de níveis de energia que deve, por sua vez, refletir a simetria do campo cristalino.

Para as terras raras com a configuração $4f^7$, o estado fundamental é $^8S_{7/2}$ e as transições observadas nos espectros RPE são puramente de spin. A Hamiltoniana que incorpora o efeito do campo externo (Zeeman) e o campo cristalino (CF-Crystal Field) devido aos vizinhos é dada por [75]:

$$H = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{CF}} \quad (5)$$

que pode ser escrita em termos dos operadores equivalentes, cujo formalismo completo é dado por Abragam e Bleaney [75], na forma:

$$H = g_0 \beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + 1/3(b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) \quad (6)$$

onde $g_0 = 2.00$, β é o magnéton de Bohr, $\mathbf{B}$ é o campo magnético aplicado, $S=7/2$ e operador de spin O_2^q tem seu correspondente parâmetro de campo cristalino b_2^q . Assumindo que a eq. 6 é expressa no sistema de coordenadas dos eixos principais do campo cristalino H_{CF} , todas as simetrias do campo cristalino desde axial à completamente rômica podem ser descritas pelo parâmetro $\lambda' = \frac{b_2^2}{b_2^0}$, com $0 \leq \lambda' \leq 1$. Frequentemente usa-se os parâmetros D , E e λ expressos como:

$$b_2^0 = D; b_2^2 = 3E \text{ e } \lambda' = 3 \lambda$$

Para uma simetria cúbica termos de quarta ordem devem ser considerados na eq. 6.

A diagonalização da matriz gerada pela eq. 6 fornece os níveis de energia em função dos parâmetros de campo cristalino e do campo externo.

4 Materiais e Métodos

4.1 Preparação das amostras

As amostras deste trabalho foram preparadas utilizando dois procedimentos distintos de fusão. Para as amostras preparadas em vácuo foi utilizado um forno construído pelo Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá, mostrado na figura 20.

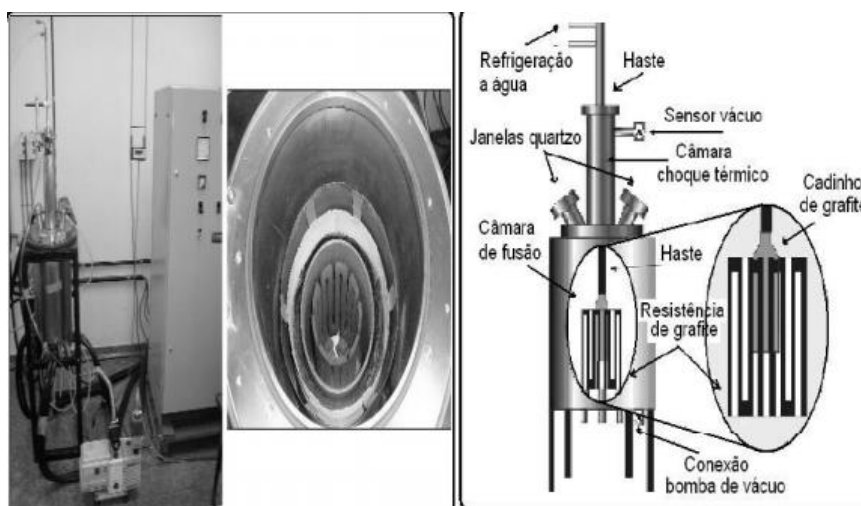


Figura 20: Esquerda: Parte externa e interna do forno utilizado para fusão a vácuo. Direita: detalhe dos componentes do forno [24]

No processo de preparação das amostras em vácuo, os materiais precursores são pesados com uma balança de precisão e misturados por 12h. As composições são então inseridas em cadinho de grafite e levadas ao forno (figura 20). Com ajuste da corrente através da resistência a temperatura é elevada de forma gradual até aproximadamente 1500°C e mantidas nesta temperatura por 2h em vácuo. Após o tempo de fusão, o cadinho com o fundido é movido para uma câmara com temperatura muito abaixo da temperatura de fusão, ocorrendo o choque térmico. Na sequência a amostra é colocada em tratamento térmico para reduzir o stress mecânico sendo movida para a posição de fusão onde a amostra é resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. O processo todo dura aproximadamente 8h.

4.1.1 Amostras dopadas com Európio

Foram preparadas em vácuo amostras de 6g utilizando reagentes de alta pureza (> 99,995%) com as composições $2.5\text{Eu}_2\text{O}_3$, 4.1MgO , $(7+X)\text{SiO}_2$, $(47.4-X/2)\text{CaO}$ e $(39-X/2)\text{Al}_2\text{O}_3$, com $X = 0, 23, 28, 33, 38, 43, 48, 53$ (% de massa), mantendo a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em torno de 1,2. As amostras com $X = 3, 8$ e 13 , foram preparadas por Sandrini [24] obtidas por combinação de quantidades adequadas de fritas dos vidros com 7 e 35% de SiO_2 e submetidas ao mesmo processo de fusão descrito anteriormente. As amostras foram cortadas e polidas até o grau ótico.

As composições das amostras dopadas com 2,5% em massa de Eu_2O_3 e preparadas em vácuo são mostradas na tabela 4:

Tabela 4: Composição em porcentagem de massa das amostras preparadas em vácuo dopadas com Eu_2O_3 .

Amostra	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Eu_2O_3
LSCAS	47,4	39	7	4,1	2,5
Cas10	45,7	37,63	10	4,1	2,5
Cas15	43,04	35,32	15	4,1	2,5
Cas20	40,31	33,02	20	4,1	2,5
Cas30	35,07	29,17	29,16	4,1	2,5
Cas35	32,67	26,56	34,17	4,1	2,5
Cas40	30,17	24,1	39,17	4,1	2,5
Cas45	27,67	21,16	44,16	4,1	2,5
Cas50	25,06	19,16	49,16	4,1	2,5
Cas55	22,57	16,67	54,16	4,1	2,5
Cas60	20,07	14,17	59,16	4,1	2,5
Cas65	17,06	12,16	64,16	4,1	2,5

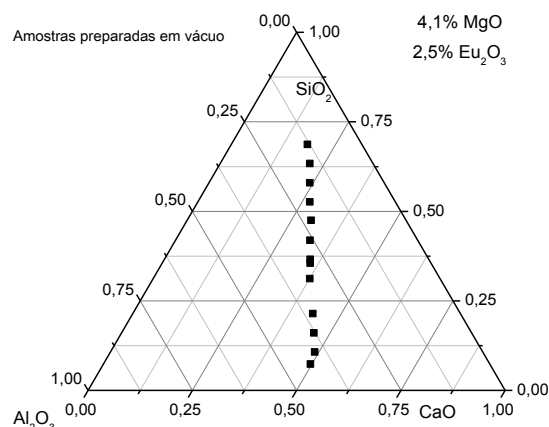


Figura 21: Diagrama de fase das amostras com európio preparadas em vácuo.

Na figura 21 é mostrado a localização no diagrama ternário das composições obtidas. Amostras LSCAS, Cas20, Cas35, Cas45 e Cas55 preparadas em ar foram produzidas pelo professor doutor Juraci Aparecido Sampaio do Laboratório de Ciências Físicas da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

No processo os componentes são pesados e misturados. Na sequência são inseridos num cadinho de alumina e levados ao forno onde são fundidos a 1500 °C por 2h. Após esse tempo as amostras são vertidas numa plataforma de grafite a 300°C, ocorrendo o choque térmico, e então colocadas em tratamento a 700°C por 4h. A amostra com 20% de SiO₂ foi produzida a partir da mistura das amostras com 7% e 35% de SiO₂ e fundidas em cadinho que platina. O diagrama de fase das amostras preparadas em ar é mostrado na figura 22.

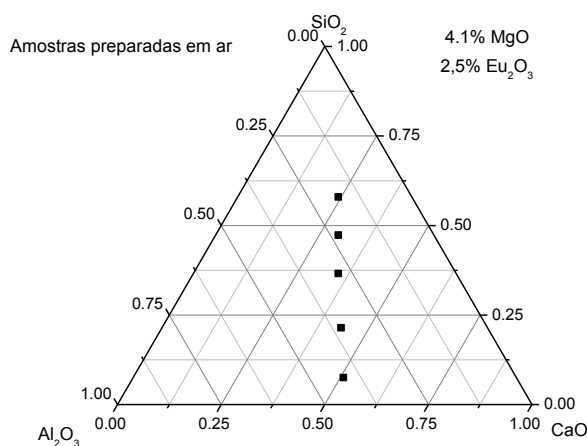


Figura 22: Diagrama de fase das amostras com európio preparadas em ar.

As composições das amostras dopadas com 2,5% em massa de Eu_2O_3 e preparadas em ar são mostradas na tabela 5:

Tabela 5: Composição em porcentagem de massa das amostras preparadas em ar dopadas com Eu_2O_3 .

Amostra	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Eu_2O_3
LSCAS	47,4	39	7	4,1	2,5
Cas20	40,31	33,02	20	4,1	2,5
Cas35	32,67	26,56	34,17	4,1	2,5
Cas45	27,67	21,16	44,16	4,1	2,5
Cas55	22,57	16,67	54,16	4,1	2,5

4.1.2 Amostras co-dopadas Érbio-Itérbio

As amostras co-dopadas Er-Yb foram produzidas em vácuo utilizando o mesmo processo descrito para as amostras com európio. Foram preparadas amostras de 6g utilizando reagentes de alta pureza ($> 99,995\%$) com as composições $0,5\text{Er}_2\text{O}_3$, $5\text{Yb}_2\text{O}_3$, $4,1\text{MgO}$, $(7+X)\text{SiO}_2$, $(47,4-X/2)\text{CaO}$ e $(39-X/2)\text{Al}_2\text{O}_3$, com $X = 0, 3, 8, 13, 21, 28, 31, 41, 51$ (% de massa), mantendo a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em torno de 1,2. O diagrama de fase obtido para essas composições é mostrado na figura 23:

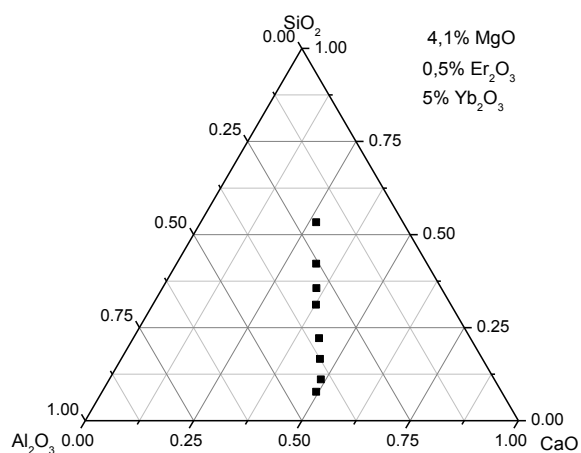


Figura 23: Diagrama de fase das amostras co-dopadas Er_Yb preparadas em vácuo.

Na tabela 6 são apresentadas as composições das amostras obtidas.

Tabela 6: Composição, em porcentagem de massa, dos vidros aluminosilicato de cálcio co-dopados com Er-Yb.

Amostra	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
LSCAS	44,7	38,7	7	4,1	0,5	5
Cas10	44,2	36,2	10	4,1	0,5	5
Cas15	41,5	33,9	15	4,1	0,5	5
Cas20	38,8	31,6	20	4,1	0,5	5
Cas30	34,07	28,17	28,16	4,1	0,5	5
Cas34	32,17	26,06	32,17	4,1	0,5	5
Cas40	29,17	23,1	38,13	4,1	0,5	5
Cas50	22,06	20,16	48,18	4,1	0,5	5

As amostras com Cas10, Cas15 e Cas20 foram produzidas pelo método de fritas de vidro.

4.2 Técnicas experimentais

4.2.1 Espectroscopia de absorção óptica

As medidas de absorção óptica para das amostras co-dopadas Er-Yb apresentadas neste trabalho, foram realizadas por transmitância em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050. As amostras foram cortadas com espessuras de 2 mm e então polidas. Os espectros das amostras com európio preparadas em vácuo foram feitos por A. M. Farias [45].

4.2.2 Espectroscopia de luminescência e tempo de vida

Para realizar as medidas de luminescência utilizamos a montagem experimental mostrada na figura 24. O feixe laser é incidido sobre a amostra que absorve parte da radiação

e a reemite gerando luminescência. A radiação luminescente é então focalizada na entrada de um monocromador que separa os comprimentos de onda. Um sensor acoplado na saída do monocromador detecta o sinal que é amplificado por um amplificador do tipo Lock – in que é então coletado por um computador utilizando comunicação serial (RS232).

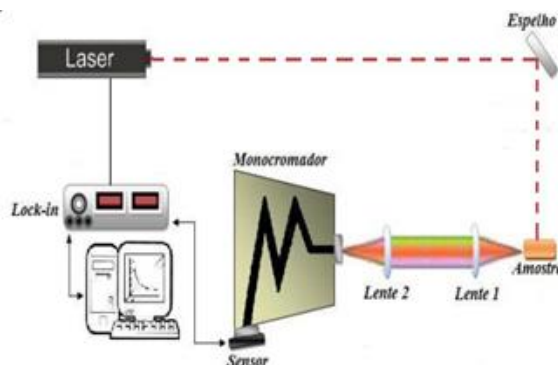


Figura 24: Esquema da montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de luminescência.

As medidas de luminescência foram realizadas utilizando duas configurações experimentais. A excitação em 365 nm foi feita utilizando um laser de argônio Coherent modelo Innova 90 Plus, juntamente com um modulador mecânico a 35 Hz. Para excitação em 488 nm e 978 nm foi utilizado um laser pulsado OPOTEK Opolette HE 355 LD, operando em uma frequência de 20 Hz. A focalização da luminescência das amostras co-dopadas Er-Yb foi feita utilizando duas lentes de quartzo. Para as amostras com európio as lentes foram substituídas por uma fibra óptica. A detecção na região do visível do espectro foi feita utilizando uma fotomultiplicadora. Para detecção na região do infravermelho foi utilizado um sensor de germânio Newport modelo 71653.

Para as medidas de tempo de vida utilizamos a montagem experimental mostrada na figura 25. Para excitação das amostras foi utilizado um laser pulsado operando em 20 Hz. Na detecção do sinal foi utilizado um sensor de germânio acoplado a um osciloscópio.

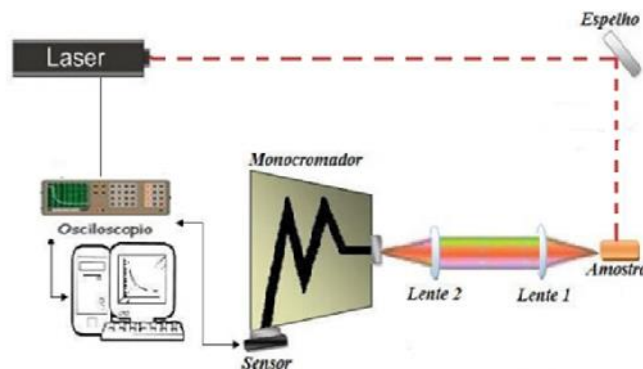


Figura 25: Montagem experimental para as medidas de tempo de vida.

4.2.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Um espectrômetro de RPE típico opera à frequência fixa, variando-se o campo magnético externo até que a condição de ressonância seja satisfeita, resultando em uma absorção da energia de microondas pelo sistema de spins. Um esquema simplificado de um espectrômetro é mostrado na figura 26:

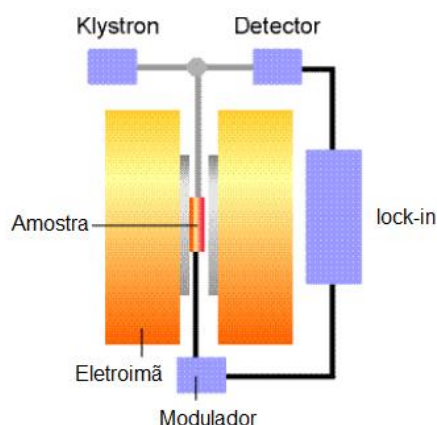


Figura 26: Esquema de um espectrômetro de RPE [77]

O Klystron gera micro-ondas de frequência fixa a qual é conduzida por guias de onda até a cavidade ressonante, onde se encontra a amostra. Parte da micro-onda é refletida e, a partir de um circulador, é conduzida ao detector. Através de um eletroímã é aplicado um campo magnético externo, o qual é variado até atingir a condição de ressonância. Quando isso ocorre a amostra absorve parte das micro-ondas, sendo detectado pelo sensor, gerando uma curva de absorção. O método de detecção da ressonância envolve a modulação do campo externo por meio de uma pequena variação senoidal conforme ilustra figura 27. Desta forma apenas mudanças na absorção são detectadas, sendo o sinal proporcional à primeira derivada.

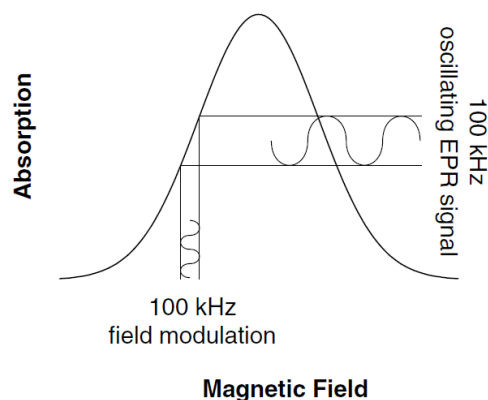


Figura 27: Ilustração da modulação do campo externo.

As medidas de RPE apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética do *Grupo de Metais e Ligas* no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, em um espectrômetro operando em banda X (9,52 GHz), com potência de micro-onda de 5 mW, com campo magnético modulado na frequência de 100 kHz e amplitude de modulação de 10 G . As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e introduzidas na cavidade em um tubo de sílica vítrea. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.2.4 Absorção de Raios-X Próximo à Borda (XANES)

A absorção de raios X como técnica espectroscópica (XAS) é utilizada desde 1920, quando Fricke e independentemente Hertz, realizaram as primeiras experiências [78]. Pela excitação de um átomo utilizando uma fonte de raios X, elétrons, geralmente de camadas interiores do átomo, podem absorver o fóton e passam a ocupar níveis com maiores energias. Quando a energia do fóton é muito grande, o elétron pode ser arrancado do átomo e um salto no espectro de absorção é observado chamado borda de absorção. O espectro de absorção observado para um átomo isolado é diferente daquele quando está incorporado em uma rede, sendo dependente da posição que ocupa bem como do número de átomos vizinhos. Assim, um espectro de absorção de raios X fornece informações sobre transições eletrônicas de níveis mais internos de um elemento bem como sobre o sítio ao qual este átomo está inserido na rede.

Métodos distintos são empregados para analisar o espectro, de acordo com a região de energia absorvida. A região de 0-50 eV da borda de absorção compreende a região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). O intervalo 50-1000 eV compreende a

região de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). A figura 28 ilustra o espectro de absorção de raios-x para o Selênio (Se).

Neste trabalho a região de interesse é a região de XANES, onde são obtidas informações sobre o estado de oxidação dos átomos, no caso, o estado de oxidação dos íons Európio. Devido à necessidade de uma fonte de luz operando na região de raios X com espectro contínuo, é necessário o uso de luz síncrotron.

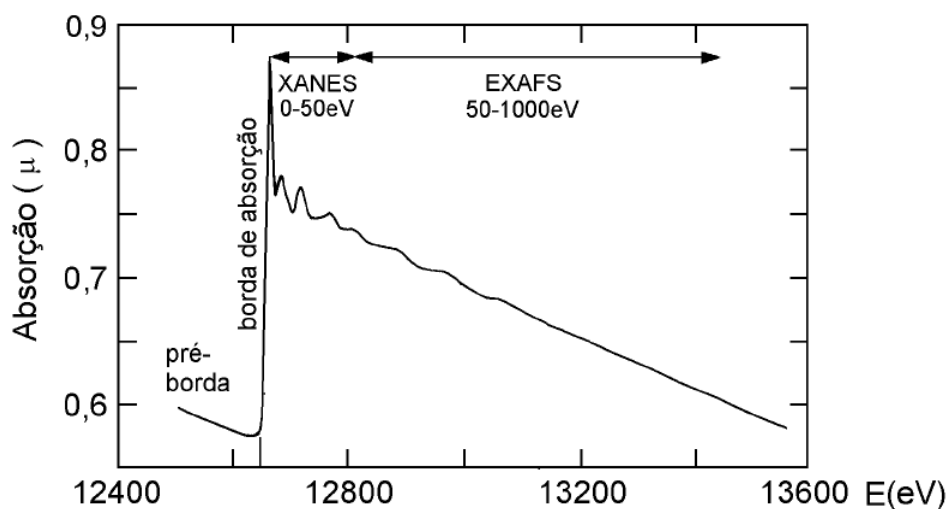


Figura 28: Espectro de absorção de raios-X para o selênio

O sinal da absorção de raios X pode ser coletado em dois modos: transmissão e fluorescência, sendo o primeiro utilizado para amostras mais concentradas, enquanto o segundo para amostras diluídas ou extremamente finas. A figura 29 ilustra a montagem experimental para os dois modos.

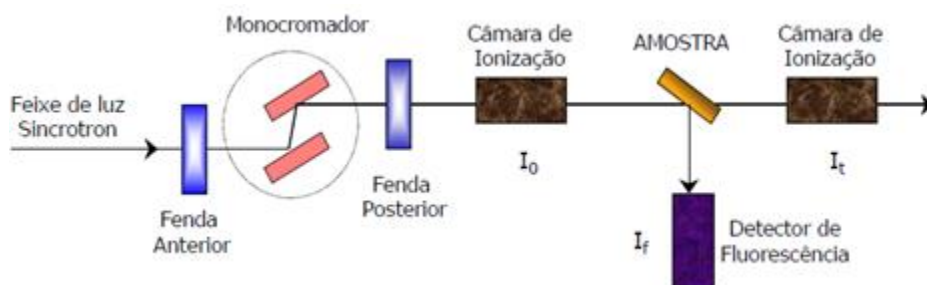


Figura 29: Esquema da montagem experimental XAS nos modos transmissão e fluorescência [79].

Para as medidas de absorção de raios-X deste trabalho foi testada a borda L_{III} do európio, cuja energia é 6977 eV e foram realizadas na linha de luz XAFS2- (4-24 keV) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, localizado em Campinas-SP. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, sendo as amostras medidas no modo de fluorescência e os padrões e amostras de referência medidas no modo de transmissão.

5 Resultados e discussões

5.1 Amostras com Európio

As amostras de vidro aluminosilicato de cálcio dopados com 2,5% em massa de Eu_2O_3 com diferentes composições preparadas em vácuo foram produzidas conforme descrito na seção 4.1.1 com as composições indicadas na tabela 4. A figura 30 mostra a foto das amostras após corte e polimento. Os números indicam a concentração de sílica em cada amostra.

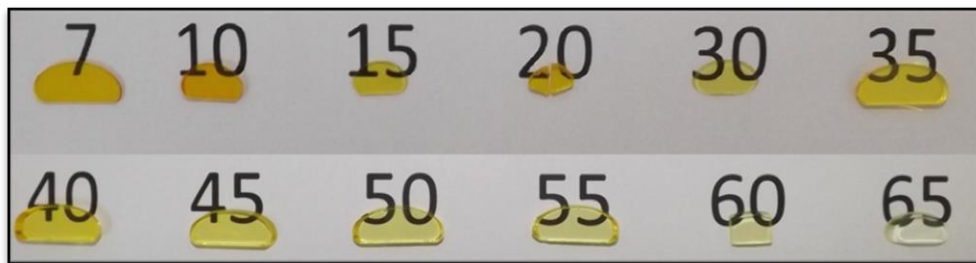


Figura 30: Foto das amostras do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com 2,5% em massa de Eu_2O_3 com diferentes concentrações de SiO_2 e preparados em vácuo. Os números indicados se referem às concentrações de sílica em % de massa.

As amostras apresentam boa qualidade óptica, não apresentando grandes quantidades de cristalites. Entretanto, a amostra com 20% de sílica apresentou regiões cristalizadas, contudo, após corte e polimento foi possível separar uma região totalmente vítrea. Podemos notar que a tonalidade das amostras se altera em função da quantidade de sílica.

As amostras do vidro aluminosilicato de cálcio dopadas com 2,5% em massa de Eu_2O_3 e diferentes composições preparadas em ar foram produzidas conforme descrição na seção 4.1.1. Na figura 31 é mostrada a foto das amostras após corte e polimento.

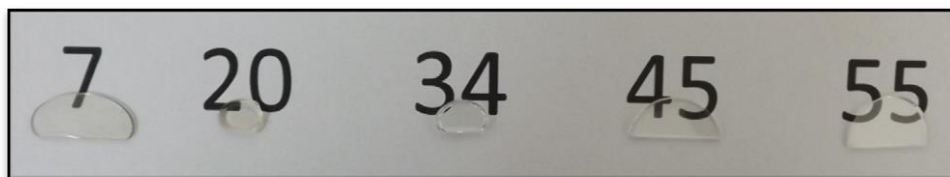


Figura 31: Foto das amostras do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com 2,5% em massa de Eu_2O_3 com diferentes concentrações de SiO_2 preparados em ar. Os números indicados se referem as concentrações de sílica em % de massa.

Observamos na figura 31 que a tonalidade das amostras não se altera em função da concentração de sílica, diferentemente do observado para as amostras preparadas em vácuo.

5.1.1 Espectroscopia de Luminescência

Conforme visto nas seções anteriores, as diferentes configurações eletrônicas do európio nos estados de valência II e III conduzem a diferentes esquemas de níveis de energia implicando em diferentes espectros de absorção e emissão. Desta forma, em princípio, pode-se identificar a presença de diferentes valências através da análise de espectros de emissão. A figura 32 mostra o espectro de emissão do vidro aluminosilicato de cálcio com 2,5% em massa de Eu_2O_3 e diferentes concentrações de sílica, preparados em vácuo. O comprimento de onda da excitação foi 365 nm.

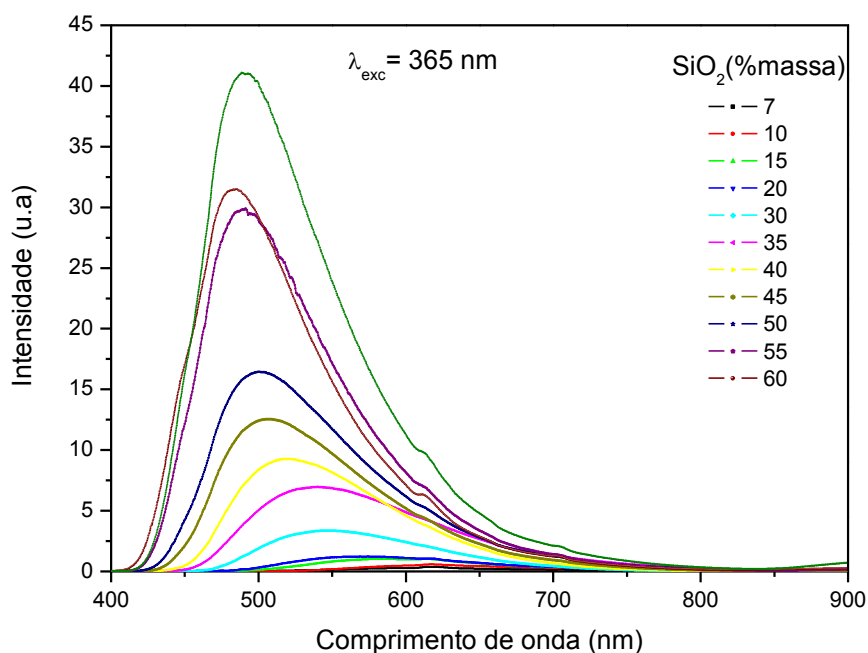


Figura 32: Espectros de emissão para amostras com diferentes concentrações de SiO_2 preparadas em vácuo sob excitação em 365 nm à temperatura ambiente.

Observamos na figura 32 que os espectros são caracterizados por largas bandas cuja intensidade se torna maior nas amostras com maiores concentrações de sílica. Entretanto, é possível observar a presença de picos mais estreitos, mais evidente nas amostras com baixas concentrações de sílica, conforme mostra a figura 33:

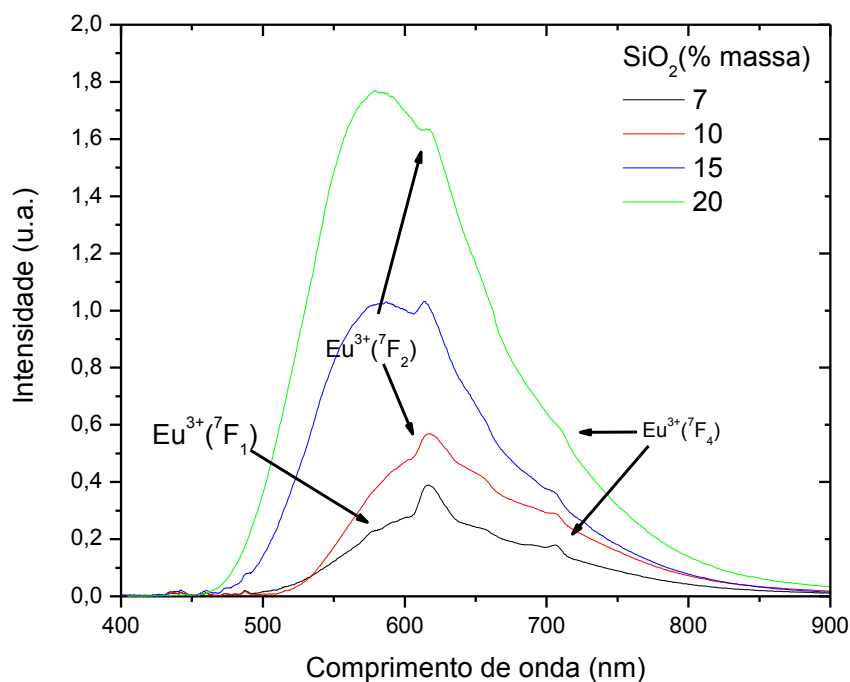


Figura 33: Indicação dos picos de emissão do Eu^{3+} devido às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2$ e 4).

Esta característica dos espectros, já reportada em trabalhos prévios [23, 80], é atribuída à coexistência de Eu(II) e Eu(III) nas amostras.

Devido ao efeito de blindagem dos elétrons $4f^n$ pelas camadas $5s$ e $5p$, as transições $f-f$, observadas para o Eu(III) , sofrem pouca influência do campo da matriz hospedeira implicando em linhas estreitas no espectro de emissão. Na figura 33, estão indicadas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1, 2$ e 4) atribuídas, portanto, ao Eu(III) . Nas amostras com maiores concentrações de sílica apenas a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é observada. Por outro lado, o espectro óptico do Eu(II) é devido à transição $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$, que ao contrário das transições $f-f$, são permitidas por dipolo elétrico, o que resulta em emissões 10^6 vezes mais intensas do que as transições $f-f$ [81]. Além disso, a larga extensão espacial do orbital $5d$ torna o espectro de emissão sensível ao campo cristalino da matriz hospedeira com o usual efeito de alargamento e mudança na posição do pico, tanto no espectro de emissão quanto no espectro de absorção. Logo, a característica alargada e o aparente deslocamento para menores comprimentos de onda nos espectros da figura 32, conforme aumento da sílica, indicam a presença de Eu(II) nas amostras e ainda que estes íons interagem com o campo da matriz hospedeira de forma

distinta para cada concentração de sílica. A figura 34 mostra o efeito da mudança na interação com o campo cristalino no espectro de absorção das amostras.

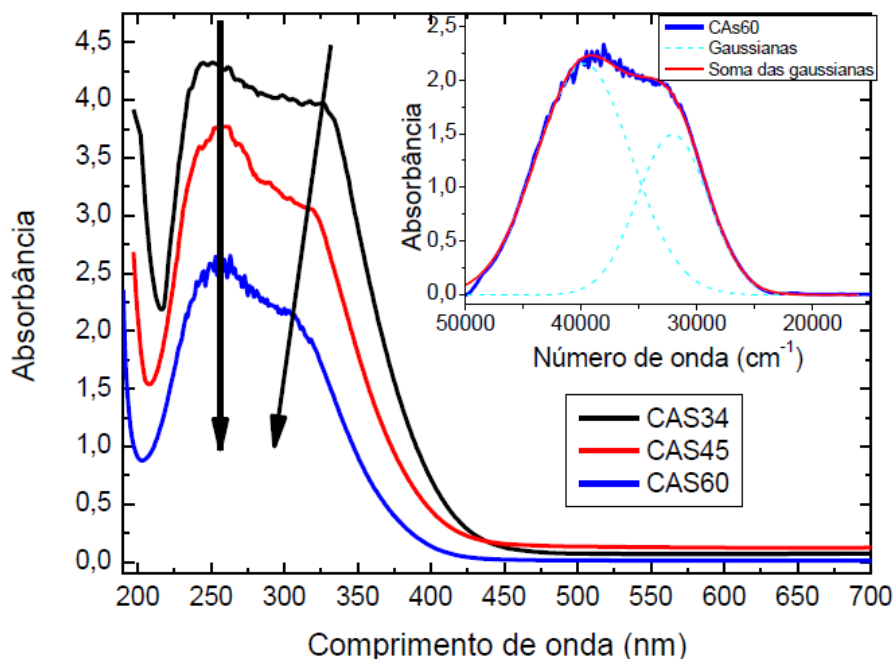


Figura 34: Espectros de absorbância para as amostras com 34, 45 e 60% de sílica. No detalhe, a curva referente à amostra CAS60 deconvoluída em duas gaussianas [45].

O orbital 5d é desdobrado pelo campo cristalino em duas componentes e_g e t_{2g} . Observa-se na figura 34 a presença de uma larga banda de absorção, atribuída à transição $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d$, e dois ombros, atribuídos às transições entre os níveis $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(T_{2g})$ e $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(E_g)$, primeiro e segundo pico respectivamente [80]. No detalhe da figura, é mostrado a deconvolução do espectro da amostra com 60% de SiO_2 (CAS60), evidenciando as transições mencionadas. Nota-se que a separação entre as bandas diminui com o aumento da concentração de sílica, indicando uma alteração no grau de interação do íon com o campo cristalino da matriz, também observado no espectro de emissão. Conforme figura 12 (seção 3.1), a separação entre os níveis t_{2g} e e_g é $\Delta = 10Dq$. Esta separação depende da intensidade da interação com o campo cristalino, sendo maior quanto mais intenso o campo. Um Δ grande implica em uma aproximação entre o nível menos energético do subnível 5d e o estado fundamental 4f, resultando em uma menor diferença de energia entre estes. Logo, o deslocamento nos espectros sugere que com o aumento da quantidade de sílica, a interação do

Eu(II) com o campo cristalino decresce. O efeito desta mudança da interação com o campo cristalino no deslocamento do pico de emissão é mostrado na figura 35.

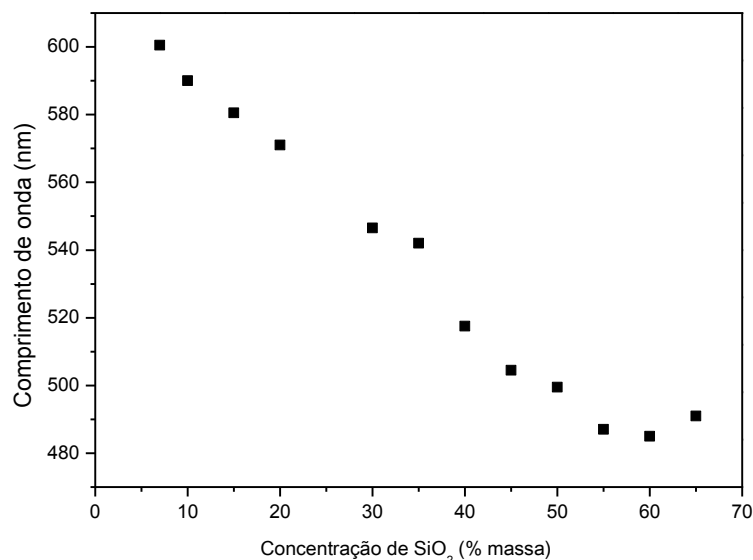


Figura 35: Deslocamento do pico de emissão em função da concentração de sílica.

Além da coexistência Eu(II) e Eu(III) nas amostras, observa-se ainda do espectro da figura 32, que com o aumento da concentração de sílica há a intensificação do sinal de emissão. A evolução do aumento da emissão do Eu(II) é mostrada na figura 36, na qual é mostrada a área integrada sob o espectro. Através do ajuste de gaussianas foi possível desconsiderar a contribuição das emissões do Eu(III).

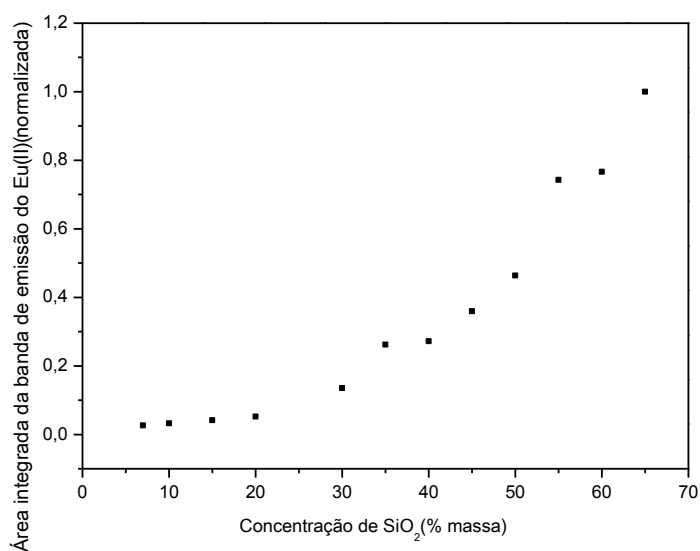


Figura 36: Área integrada da banda de emissão do Eu²⁺ em função da concentração de SiO₂.

Dois fatores principais contribuem para a intensificação da emissão com o aumento da sílica. Uma das possíveis causas deste aumento foi reportada por Viana et al.[82] que verificou a diminuição do produto $A\phi$ com o aumento da sílica, no qual A é o coeficiente de absorção óptico no comprimento de onda de excitação e ϕ é a fração da energia absorvida transformada em calor. Esta redução está relacionada ao aumento da eficiência de luminescência com o aumento da sílica no vidro base [83]. Nogami et al. [81], investigou a intensificação da luminescência em vidros aluminossilicato dopados com európio, verificando que pequenas quantidades de Al_2O_3 (~1% mol), inseridas no silicato puro, aumenta consideravelmente a emissão atribuída ao Eu(II). De acordo com Nogami, a adição de pequenas quantidades de Al_2O_3 faz com que o grau de covalência das ligações Eu-O diminua reduzindo a interação elétron-fônon e assim aumentando a probabilidade de relaxação radiativa para o estado $4f^7(^8S_{7/2})$. Os autores mencionam ainda que há uma diminuição da luminescência quando as quantidades de Al_2O_3 são aumentadas. Este efeito pode estar ocorrendo em nossas amostras, pois, para adicionar sílica no vidro base, é retirado óxido de alumínio e assim, quanto maior a concentrações de sílica, a proporção sílica-alumínio se aproxima da reportada por Nogami [81]. Isto está de acordo com o reportado por Viana [82], visto que a diminuição do calor gerado implica em uma maior eficiência nas transições radiativas.

Outro fator que pode contribuir para a intensificação na emissão é o possível aumento na razão Eu(II)/Eu(III). Trabalhos recentes [23, 24], mostraram que com o aumento da sílica em vidros aluminossilicato, ocorre o aumento na quantidade de Eu(II) devido à redução $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$. Conforme mencionado anteriormente, de acordo com teorias estruturais de formação de vidros, os constituintes de um material vítreo são ou formadores de rede que tendem a formar redes aleatórias contínuas, ou modificadores de rede que tendem a quebrar ligações na estrutura, criando oxigênios não ligados (NBO) com consequente aumento na quantidade de cargas negativas disponíveis na rede. Assim, um vidro com um grande número de NBO favorece a formação de íons com maiores cargas positivas para garantir a neutralidade da rede [84].

Calculamos o NBO para algumas amostras a partir da expressão proposta por Dutt e colaboradores [85] dada por:

$$\frac{NBO}{T_{Al}} = \frac{2[Ca] - [Al]}{[Si] + [Al]} \quad (7)$$

em que o primeiro termo representa o número de oxigênios não ligados por tetraedro de alumínio e os termos entre colchetes representam as concentrações dos constituintes.

A figura 37 mostra o resultado do cálculo de NBO para quatro concentrações de sílica:

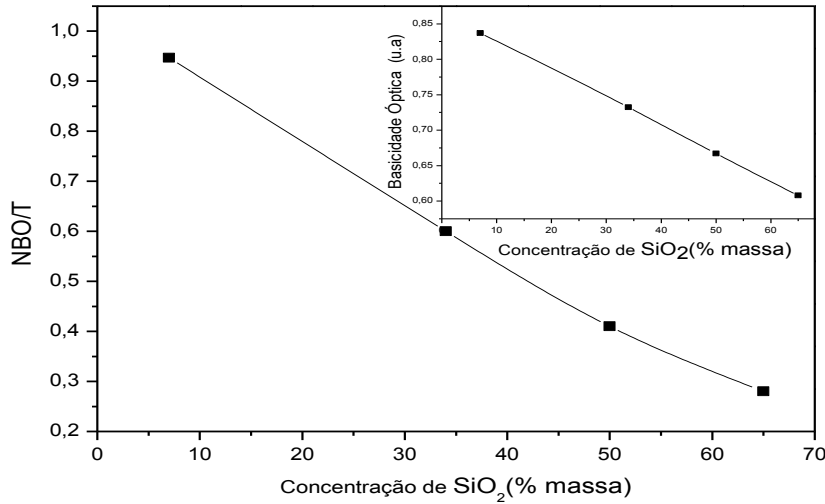


Figura 37: Valores calculados para o número de oxigênios não ligados (NBO) em função da concentração de SiO₂. No detalhe, valores obtidos para a basicidade óptica, indicando comportamento semelhante ao NBO [23].

Com a adição de sílica no vidro base verifica-se a redução do número de NBO por tetraedro de alumínio. Esta diminuição do NBO está relacionada a uma diminuição na basicidade óptica do vidro [84]. O conceito de basicidade óptica foi definido por J. A. Duffy e M. D. Ingram [86] em 1970, e constitui um parâmetro que pode ser relacionado às propriedades químicas e físicas de materiais [87] fornecendo uma medida do “poder de doação de elétrons” na rede. Calculamos a basicidade óptica Λ pela relação proposta por J. A. Duffy [87] dada por:

$$\Lambda = X_A \Lambda(A) + X_B \Lambda(B) + \dots \quad (8)$$

na qual X_A , X_B ..., são as proporções molares dos constituintes A, B..., e $\Lambda(A)$, $\Lambda(B)$... são os valores da basicidade óptica dos constituintes A, B... Os valores das basicidades dos constituintes, utilizado para o cálculo da basicidade do vidro, foram retirados da referência 88. Os valores calculados são mostrados no detalhe da figura 37, onde se observa um comportamento semelhante ao comportamento de NBO. Assim, com o aumento da sílica e consequente redução no NBO e na basicidade, há a redução na quantidade de cargas negativas

disponíveis na rede, o que pode induzir a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Contudo, não é possível quantificar esta redução através de espectro de emissão, visto que, conforme discutido, outros efeitos contribuem para a intensificação. Sendo assim, empregamos outras técnicas como RPE e XANES para tal quantificação. Os resultados são apresentados nas próximas seções.

Para investigar o efeito da condição de preparo das amostras na formação de diferentes valências do európio, foram preparadas amostras em ar do vidro aluminosilicato de cálcio com as concentrações mostradas na tabela 5.

A figura 38 mostra o espectro de emissão normalizado pelo pico de máxima emissão em 614 nm das amostras preparadas em ar.

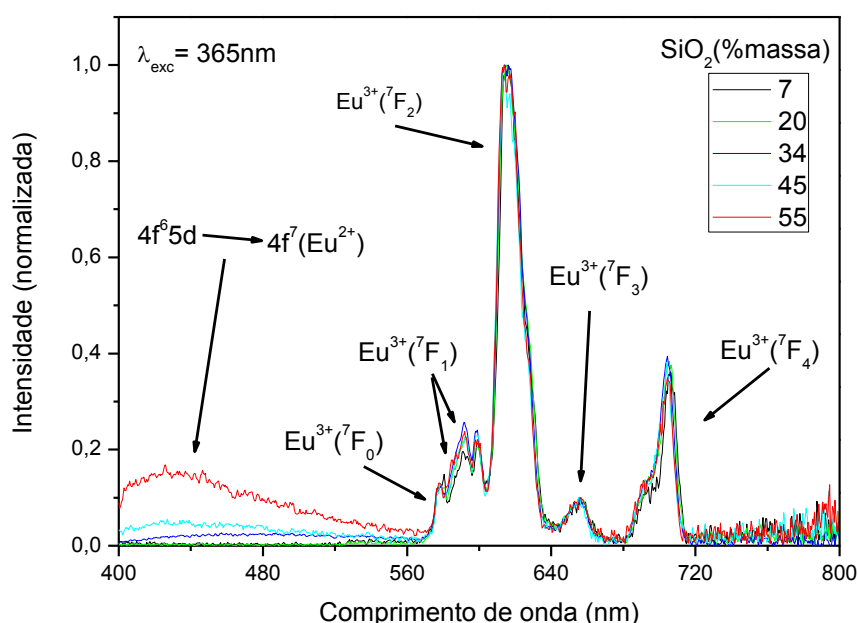


Figura 38: Espectro de emissão do vidro aluminosilicato de cálcio com 2,5% Eu_2O_3 e diferentes concentrações de sílica e preparados em ar. Excitação em 365 nm.

Na figura 38 é possível observar a presença de estreitos picos de emissão atribuídos às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4) do Eu^{3+} . Além disso, é possível observar a presença de uma larga banda de emissão na região em torno de 450 nm que pode ser atribuída à transição $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} [84,90]. Em comparação com os espectros de emissão das amostras preparadas em vácuo, nota-se claramente a diferença. Conforme aumentamos a sílica, embora se observe um aumento na emissão do Eu(II) , assim como observado na emissão das amostras preparadas em vácuo, há predominância das emissões do európio trivalente. Devido a isso e considerando que as transições observadas do Eu(III) são proibidas por paridade, podemos

inferir que nestas amostras preparadas em ar a quantidade de íons de Eu(III) deve ser muito maior que a quantidade de Eu(II).

A formação de íons com maiores valências nestas amostras preparadas em ar, pode ser explicada pelo fato que o processo de fabricação do aluminosilicato de cálcio em atmosfera oxidante favorece a formação de hidroxila (OH^-) na estrutura do vidro [89], aumentando o caráter eletronegativo da rede.

Geralmente usa-se como material de partida o Eu_2O_3 e a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ocorre através do aquecimento dos reagentes em atmosfera redutora como H_2 ou CO [54]. No entanto, a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ em materiais não cristalinos preparados em ar têm sido reportada em diversos trabalhos [84, 90, 91].

5.1.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de RPE obtidos foram normalizados pela massa das amostras medidas e são apresentados na figura 39.

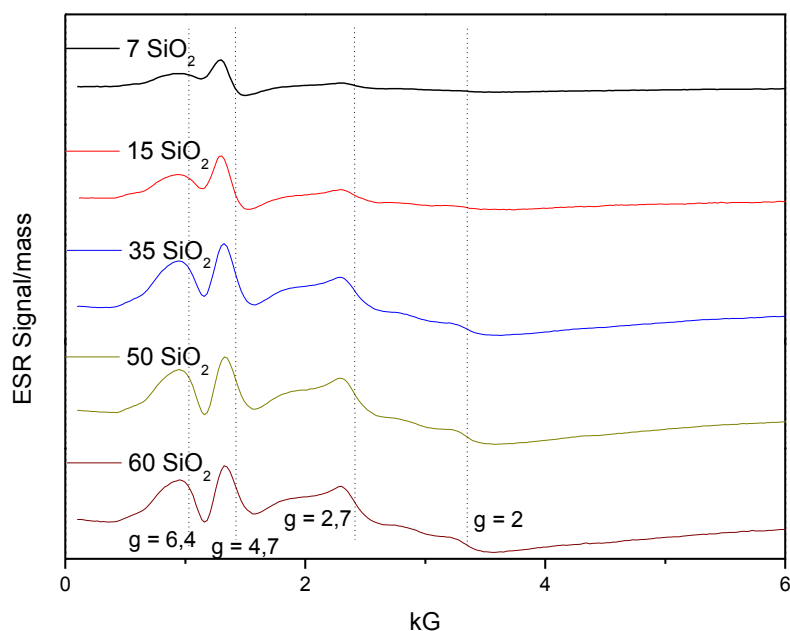


Figura 39: Espectro de RPE dos vidros aluminosilicato de cálcio dopado com 2,5%(massa) de Eu_2O_3 para diferentes composições.

Diversos trabalhos [84, 90], mostraram que em matrizes vítreas, íons de európio usualmente assumem os estados de valência II e III. Nestas valências o európio apresenta 7 e 6 elétrons no nível 4f respectivamente. A configuração eletrônica dos íons $4f^n$ no estado fundamental é mostrada na tabela 7.

Tabela 7: Distribuição eletrônica no nível 4f. As colunas da esquerda para direita são: número de elétrons, distribuição nos subníveis, momento de spin total, momento angular total, momento total do estado fundamental e representação espectral do estado fundamental [71].

f -shell ($l = 3$)							S	$L = \Sigma l_z $	J			
n	$l_z = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$											
1	↓							1/2	3	5/2	$J = L - S $	$^2F_{5/2}$
2	↓	↓						1	5	4		3H_4
3	↓	↓	↓					3/2	6	9/2		$^4I_{9/2}$
4	↓	↓	↓	↓				2	6	4		5I_4
5	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2		$^6H_{5/2}$
6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0		7F_0
7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2		$^8S_{7/2}$
8	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	$J = L + S$	7F_6
9	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2		$^6H_{15/2}$
10	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	2	6	8		5I_8
11	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	3/2	6	15/2		$^4I_{15/2}$
12	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	1	5	6		3H_6
13	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	1/2	3	7/2		$^2F_{7/2}$
14	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	0	0	0		1S_0

Conforme mostra a tabela 7, íons com a configuração $4f^6$, caso do Eu(III), apresentam um momento total $J=0$ no estado fundamental. Isto resulta em um momento magnético nulo e, portanto, o Eu(III) não interage com campos magnéticos. Por outro lado, o Eu(II) apresenta a configuração $4f^7$ sendo o momento total $J=7/2$ e, portanto, apresenta características paramagnéticas. Desta forma, os espectros de absorção mostrados na figura 39 tem contribuição, em princípio, apenas dos íons de Eu(II). Portanto, a detecção do sinal RPE nas amostras indica a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, visto que a dopagem do vidro é feita a partir do Eu_2O_3 .

As curvas de absorção obtidas através da integração dos espectros da figura 39 são mostradas para algumas amostras na figura 40.

Como o sinal RPE nas amostras é devido aos íons de Eu(II), a intensidade do espectro de absorção é proporcional à quantidade deste. No detalhe da figura 40 é mostrada a área integrada da absorção normalizada pela massa das amostras, onde se observa um crescimento

da área integrada com aumento da concentração de sílica até aproximadamente 40% de SiO₂, a partir do qual observa-se uma estabilização, indicando que a partir desta concentração a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ cessa ou ocorre a uma taxa muito baixa.

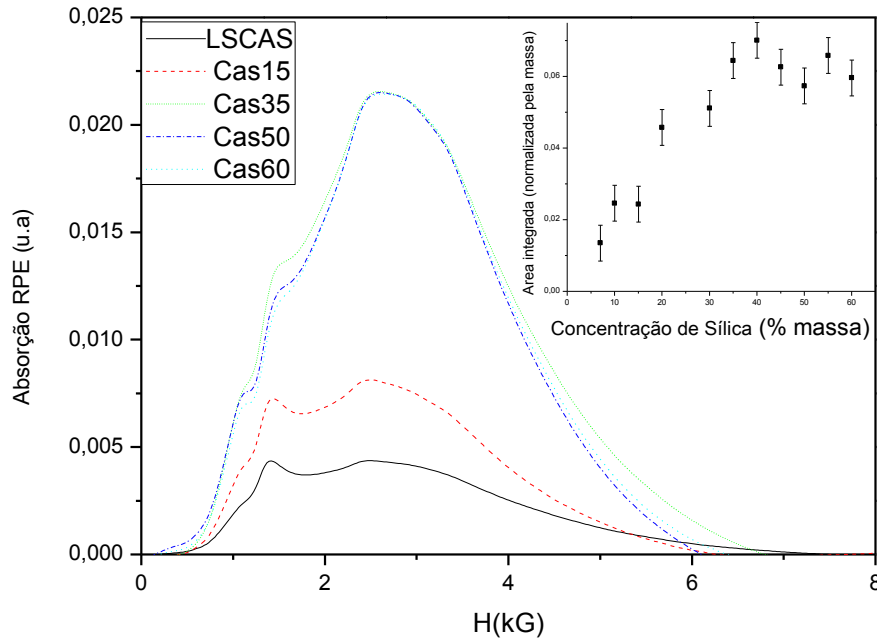


Figura 40: Integral do sinal RPE. No detalhe temos a área integrada sob a curva de absorção normalizada pela massa das amostras.

Com o aumento da concentração de sílica nas amostras observa-se que a forma do espectro RPE se altera. Para todas as amostras têm-se ressonâncias em $g = 2, 2.7, 6.4$, conhecidas como linhas do espectro “U” e uma linha de ressonância em $g = 4.7$. Porém, para amostras com baixas concentrações de sílica, há a predominância da linha em $g = 4.7$. Com o aumento da sílica, observa-se um aumento considerável das linhas do espectro U em relação à linha em $g = 4.7$. Essa mudança no espectro é atribuída a alterações no campo cristalino em torno do íon Eu(II) [92], devido à mudança na simetria do sítio no qual o Eu(II) está inserido.

Nicklin et. al.[93] estudaram a ressonância eletrônica para sete frequências de microondas em uma série de vidros Soda-Ítria-Sílica dopados com Gd^{3+} , que no estado fundamental possui a mesma configuração do Eu(II). Resolvendo exatamente a equação 6, e considerando várias distorções no campo cristalino, os níveis de energia foram determinados em função do campo externo aplicado para cada $\lambda = E/D$ (ver seção 3.4.1) entre 0 e 1/3, com variação de 0.05. Os espectros experimentais utilizados por Nicklin assim como o diagrama

dos campos de ressonância para $\lambda = 0.3$, considerado o melhor ajuste para a banda X, são mostrados na figura 41.

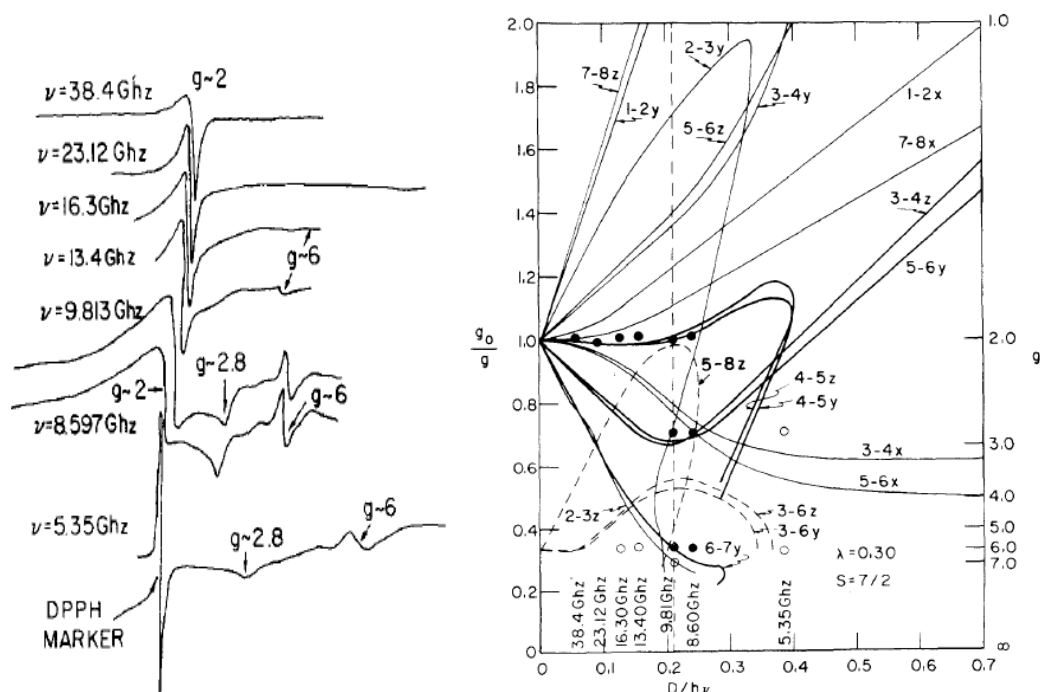


Figura 41: À esquerda: Espectros dos vidros soda-silica dopados com Gd^{3+} em função da frequência de microondas. Direita: Diagrama do fator g para transições entre os níveis de energia considerando $\lambda=0.3$. Os círculos sólidos são as principais ressonâncias observadas nos espectros à esquerda enquanto que os círculos abertos são as ressonâncias menos proeminentes [93].

Na figura 41 à esquerda, a linha vertical pontilhada localiza sobre as linhas sólidas as principais ressonâncias na banda X. De acordo com Nicklin et al. as linhas de ressonância do espectro U estão relacionadas com a presença de três sítios distintos associados à heterogeneidade do vidro, caracterizada por micro-regiões ricas em sódio, regiões ricas em sílica e regiões de transição entre estas duas citadas. A linha em $g = 2$ foi relacionada a sítios localizados em regiões ricas em sódio com fraca ou moderada interação com o campo cristalino e com $D, E < 2$ GHz, com simetria aproximadamente cúbica ou ortorrômbica. A linha em $g=2.8$ foi relacionada a sítios situados na região de transição entre as regiões ricas em sódio e ricas em sílica, onde há uma moderada interação com o campo cristalino caracterizado por $D = 2.06$ GHz e $E = 0.62$ GHz. Por outro lado, a linha de ressonância em $g = 6$ se deve a sítios de simetria cúbica com forte interação com o campo cristalino formados na região rica em sílica. Nicklin observou uma única linha em $g = 5$ em uma amostra de sílica

fundida livre de sódio. Esta linha foi atribuída a um campo forte com $E/D = 0.12$ devido à transição isotrópica em um dos dubletos de Kramer, conforme mostra figura 42.

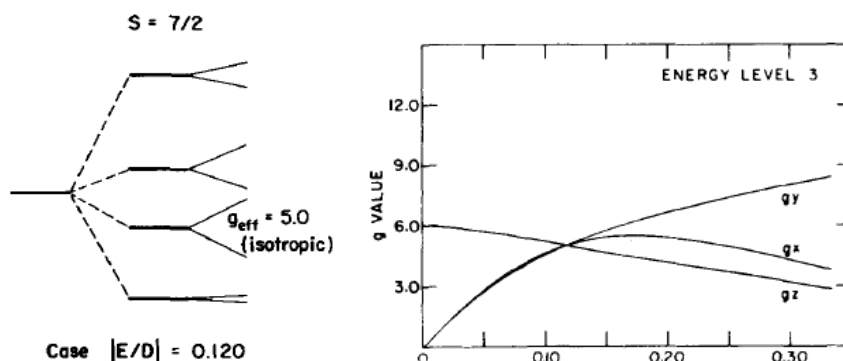


Figura 42: Esquerda: Desdobramento dos níveis de energia devido ao Campo cristalino e ao campo Zeemann. Direita: Valores das componentes g em função de E/D mostrando uma ressonância isotrópica em $E/D=0.120$ [93]

Os autores mencionam ainda que as linhas em $g = 6$ e $g = 5$ provavelmente são devidas a distorções de um mesmo sítio. Iton et al. [94], estudando espectros de RPE de íons do estado S incorporados em zeolitas, estabeleceu uma classificação geral para os espectros observados, sendo válida também para materiais policristalinos desordenados e vidros. De acordo com esta classificação as linhas do espectro U indicam a existência de sítios nos quais o íon interage moderadamente com o campo cristalino de simetria cúbica, tetraédrica ou octaédrica e que esta situação prevalece quando o íon tem um alto número de coordenação, maior que 6. Por outro lado, a linha de ressonância em $g \sim 5$ é associada a sítios com simetria ortorrômbica com grande distorção axial caracterizado por um grande valor do parâmetro $D > 0.25 \text{ cm}^{-1}$ e uma assimetria no parâmetro $E/D \sim 0.34$. Brodbeck e Iton [75] realizaram uma análise criteriosa de espectros RPE de íons terras raras no estado S incorporados em matrizes vítreas e materiais desordenados. Esta análise foi baseada em: a) um conjunto de critérios elaborados a partir da análise de dados experimentais de RPE e das propriedades ópticas dos materiais analisados e b) simulação computacional *ab initio*. Diferentes tipos de espectros RPE foram categorizados de acordo com a magnitude de H_{CF} com relação à microonda aplicada:

a) Campo fraco ($H_{\text{CF}}/h\nu \leq 1/4$): Nesta categoria o espectro resulta principalmente de transições de primeira ordem entre os níveis Zeeman em torno de $g \sim 2.0$.

b) Campo intermediário ($1/4 \leq H_{\text{CF}}/h\nu \leq 4$): Em geral nesta categoria o espectro consiste de muitas linhas para $g > 2.0$ resultantes do shift das transições de primeira ordem

pelo H_{CF} e por transições de segunda ordem entre os níveis de Kramer que, ao contrário do caso a), são permitidas neste caso.

c) Campo forte ($H_{CF}/h\nu \geq 4$): O espectro é totalmente controlado por poucas ressonâncias $g > 2.0$ derivadas de transições entre os níveis de Kramer. A dependência angular e probabilidade de transição destas poucas ressonâncias são tais que um pequeno número de linhas é observado no espectro de materiais desordenados.

A reconstrução do espectro U em materiais vítreos e policristalinos, através da simulação computacional assumindo um campo intermediário, mostrou que o espectro U é resultado de um sítio de simetria rômbrica com uma larga distribuição do parâmetro D com um máximo no intervalo $0.051 < D < 0.056 \text{ cm}^{-1}$ e uma larga e lenta variação na distribuição de λ' , indicando que a simetria em torno do íon é essencialmente muito baixa e desordenada [75].

Cugunov et. al [95] realizou medidas de RPE para várias frequências de microondas em vidros BaO-P₂O₅ e MgO- P₂O₅ dopados com gadolínio e no vidro SiO₂-Al₂O₃ dopado com európio, mostrando que o espectro observado é dependente da microonda aplicada. Na banda X é observado o espectro U para os três vidros. Entretanto, para baixas frequências uma linha em $g=5$ aparece enquanto as linhas do espectro U são reduzidas. Nos três vidros estudados na banda C de frequências (4,6 Ghz) a linha $g=5$ é predominante. Com a diminuição da frequência de microonda temos que o espectro de RPE deve ser caracterizado pelas ressonâncias características de um forte campo cristalino, conforme proposto por Brodbeck e Iton [75]. Uma única linha de ressonância, em $g=5$, na banda X, é observada em vidros fosfatos dopados com Tb⁴⁺ [92], que tem a mesma configuração que o Gd³⁺ e o Eu²⁺ no estado fundamental, assim como observado para o gadolínio em silicatos [93], indicando que estes TR interagem fortemente com o campo cristalino nestas matrizes.

Podemos observar na figura 39 que com o aumento da sílica há a intensificação das linhas do espectro U em relação à linha em $g=4.7$, indicando que a simetria em torno do Eu(II) diminui quanto maior a quantidade de sílica. Por outro lado, de acordo com a discussão anterior, podemos inferir que a predominância da linha em $g = 4.7$ nas amostras com baixa concentração de sílica indica uma forte interação do íon com o campo cristalino da matriz hospedeira. Portanto, a adição de sílica no vidro base não só induz a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ como também altera a interação do íon com o campo cristalino.

A figura 43 mostra o espectro de RPE das amostras aluminosilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica e com 2,5% em massa de Eu₂O₃ preparadas em ar. Não se observa nenhuma linha de ressonância associada ao Eu(II). As linhas de ressonância

observadas são atribuídas a íons de ferro trivalente [96], considerado como impureza nas amostras.

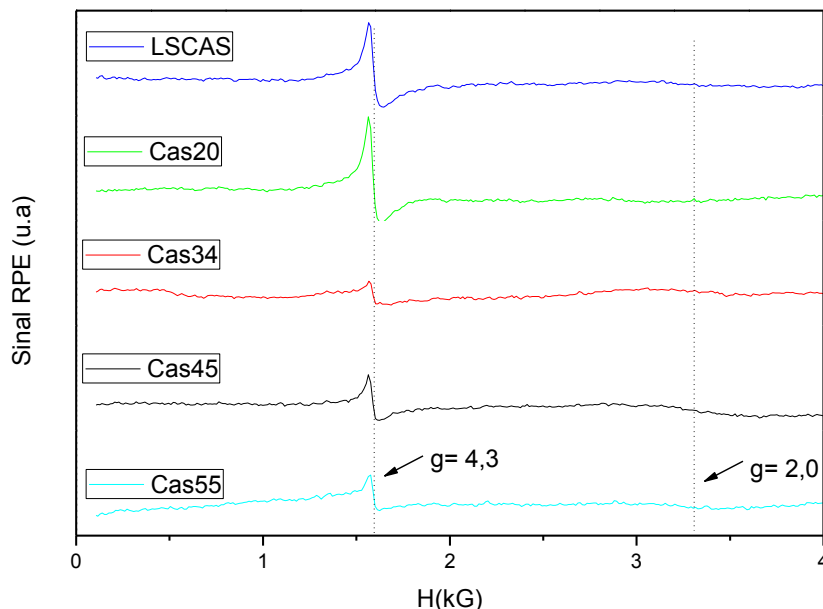


Figura 43: Espectro de RPE dos vidros aluminosilicato de cálcio dopado com 2,5 % em massa de Eu_2O_3 preparadas em ar e diferentes concentrações de SiO_2 .

O resultado obtido utilizando a técnica de RPE para as amostras preparadas em ar sugere que a banda em torno de 450nm observada no espectro de emissão pode não ser devido ao Eu^{2+} . De fato, outra possibilidade é a emissão na região mencionada estar relacionada à formação de centro de cor já reportada em vidros aluminosilicato de cálcio [26].

5.1.3 Absorção de Raios-X (XANES)

A fim de quantificar a proporção entre as quantidades de Eu(III) e Eu(II) nas amostras preparadas em vácuo, medidas de absorção de raios X foram realizadas.

O uso da absorção de raiosX para identificação de diferentes valências de íons incorporados em diversos tipos de materiais tem sido feito há muito tempo. É verificado que para íons de mesma espécie, mas com diferentes valências, há um deslocamento da energia da borda de absorção de raiosX [97]. No caso do európio um significativo deslocamento da energia é observado na borda de absorção L_{III} , entre 7 e 8 eV, devido as diferentes densidades eletrônicas do íon divalente e trivalente [98, 99, 100, 101, 102].

Desta forma, a detecção de diferentes estados de oxidação do európio em um material pode ser observada no espectro de absorção de raios X, através da existência de dois picos, referentes às contribuições das duas valências. As intensidades dos picos de absorção nos permite estimar a proporção de íons Eu(II) e Eu(III). Os espectros dos vidros aluminosilicato de cálcio dopados com 2,5% de Eu_2O_3 e preparados em vácuo, foram obtidos no modo fluorescência e estão ilustrados para algumas amostras na figura 44.

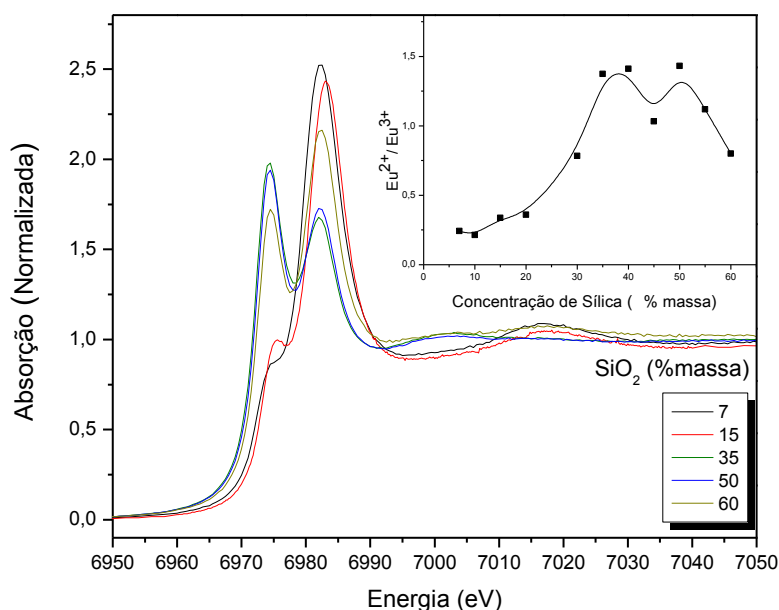


Figura 44: Espectro XANES da borda L_{III} (6977 eV) do Európio para o vidro aluminosilicato de cálcio com 2,5% de Eu_2O_3 e diferentes concentrações de SiO_2 .

Conforme pode ser observado na figura é evidente a presença de dois picos de absorção em todas as amostras indicando a coexistência de Eu(II) e Eu(III). Os picos que ocorrem em torno de 6975 eV e 6982 eV são atribuídos ao Eu(II) e Eu(III) respectivamente. Isso pode ser confirmado através da figura 45, que mostra uma comparação entre o espectro obtido para a amostra CAS35 e os espectros dos compostos EuGa_4 e Eu_2O_3 , os quais o estado de oxidação do európio é conhecido ser II e III respectivamente.

Embora a presença de dois picos de absorção na figura 44 indique a coexistência de duas valências do európio em todas amostras, é visível que a proporção entre os picos é função da quantidade de sílica.

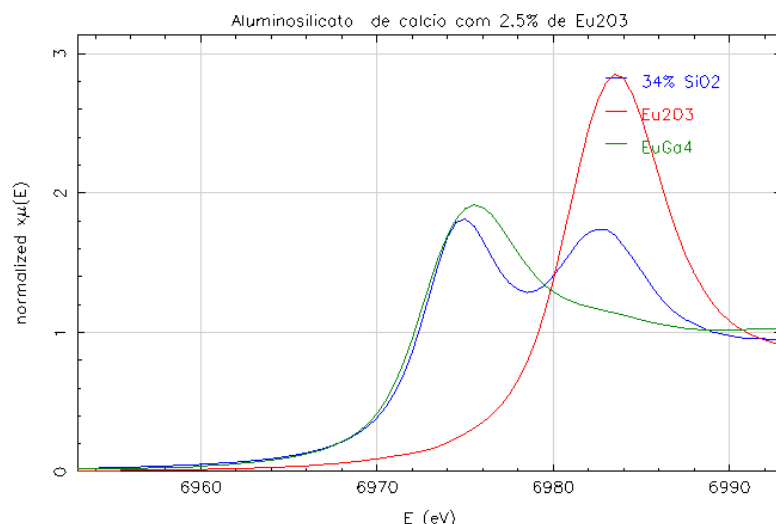


Figura 45: Comparação entre os espectros de absorção de raiosX do EuGa_4 , Eu_2O_3 e CAS34 [23].

As quantidades relativas de Eu(II) e Eu(III) foram determinadas por meio de ajuste de gaussianas e funções arco-tangente, utilizando o software Athena, disponível no pacote de programas para análise XAS IFEFFIT [103]. A figura 46 ilustra o ajuste obtido para a amostra com 35% de SiO_2 . Os resultados obtidos para todas as amostras são mostrados no detalhe da figura 44.

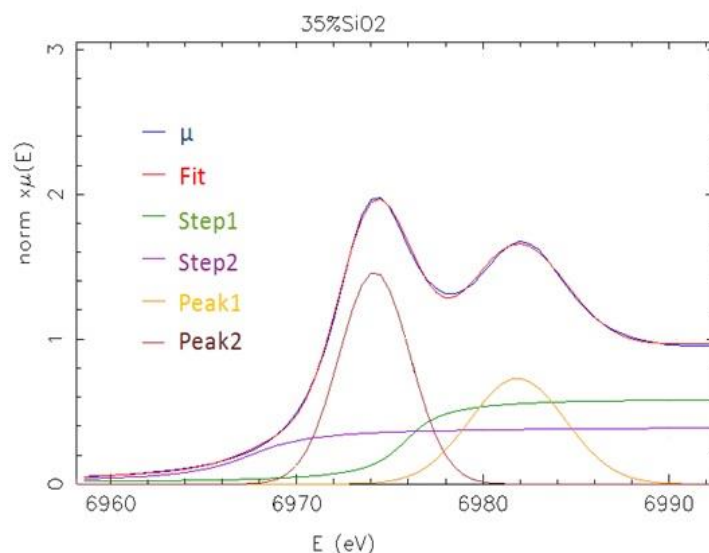


Figura 46: Ilustração do ajuste de espectros XANES pelo programa Athena.

Nota-se no detalhe da figura 44 que a razão $\text{Eu(II)}/\text{Eu(III)}$ aumenta até aproximadamente a amostra com 40% de SiO_2 , onde então é observada uma redução para a amostra com 45% de SiO_2 voltando a aumentar para a amostra com 50% de SiO_2 , a partir da

qual a razão decresce. Este comportamento, também observado nos espectros de RPE, foi reportado em trabalho anterior [23]. Na tabela 8 é mostrado a relação entre as quantidades de Eu(II) e Eu(III).

Tabela 8: Relação entre as quantidades de Eu(II) e Eu(III) para vidros aluminosilicato de cálcio com 2,5% de Eu₂O₃ para diferentes concentrações de SiO₂ obtido pelo ajuste de gaussianas.

SiO ₂ (% massa)	Eu(II) (%)	Eu(III) (%)
7	24	76
10	23	77
15	25	75
20	26,5	73,5
30	35	65
35	54	46
40	56	44
45	51	49
50	56	44
55	47	53
60	33	67

A aparente redução na razão Eu(II)/Eu(III) observada nas amostras com maiores concentrações de sílica, 55% e 60% SiO₂, e os resultados obtidos da luminescência, no qual foi observado um aumento progressivo da emissão atribuída ao Eu(II), corrobora a idéia da existência de outro efeito que colabora para o aumento de tais emissões, não associado ao aumento da quantidade de Eu(II), mas sim ao aumento da taxa de transições radiativas conforme discutido anteriormente.

5.2 Amostras com Er-Yb

Vidros aluminosilicato de cálcio co-dopados com Er₂O₃-Yb₂O₃ foram preparados conforme descrição no item 4.1.2. Na figura 47 é mostrada a foto das amostras após corte e polimento.



Figura 47: Foto das amostras do vidro aluminosilicato de cálcio co-dopadas com 0.5% de Er_2O_3 e 5% de Yb_2O_3 e diferentes composições. Os números indicam a concentração de SiO_2 em % de massa.

As amostras apresentaram boa qualidade óptica com exceção da amostra com 20% de sílica, na qual algumas regiões ficaram cristalizadas. No entanto, foi possível obter uma fatia inteiramente vítrea conforme mostrado na figura 47.

5.2.1 Absorção Óptica

A figura 48 mostra o espectro de absorção das amostras com as composições apresentadas na tabela 6.

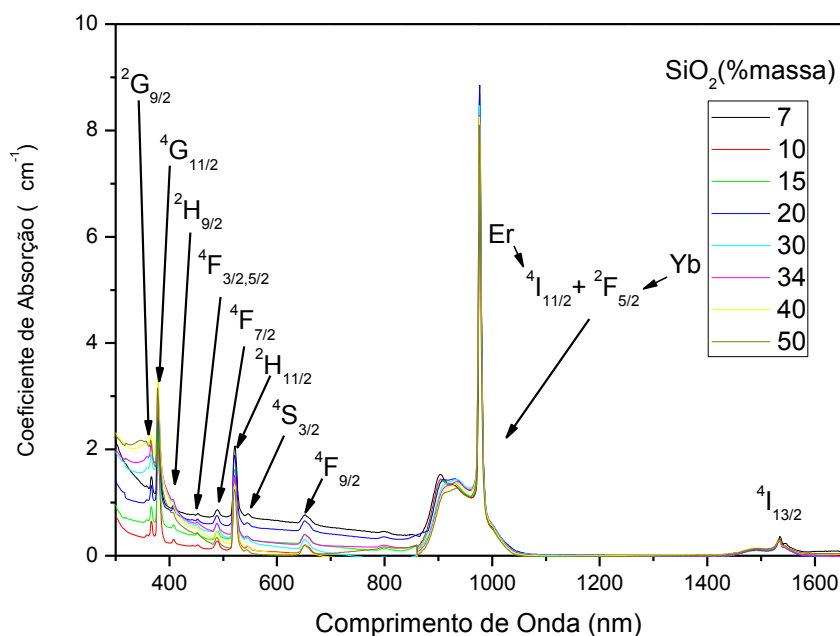


Figura 48: Coeficiente de absorção óptica para os vidros Aluminosilicato de Cálcio co-dopados com 0.5% Er_2O_3 -5% Yb_2O_3 em massa e com diferentes concentrações de sílica.

O espectro observado na figura 48 é característico do Er^{3+} no intervalo 300 nm - 1650 nm [18,104], onde pode-se observar as transições do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para os níveis excitados $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{3/2,5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$ e $^4\text{G}_{11/2}$ do Er^{3+} , bem como a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ atribuída ao Yb^{3+} , em torno de 980 nm, sobreposta com a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} . A intensa absorção na região de 980 nm indica que a co-dopagem foi eficaz, visto que o Er^{3+} apresenta uma fraca absorção nesta região, enquanto que a seção de choque de absorção do Yb^{3+} em 980 nm é uma ordem de magnitude maior que a correspondente ao Er^{3+} [18]. Esta forte absorção do Yb^{3+} na região mencionada e a sobreposição com a banda de absorção do Er^{3+} justifica por que íons de Yb^{3+} são bons sensibilizadores para íons de Er^{3+} .

Para efeito de comparação na figura 49 é mostrada a absorção do vidro base com 7% de SiO_2 juntamente com a correspondente amostra co-dopada com 0,5% Er_2O_3 – 5,0% Yb_2O_3 , indicando que os espectros da figura 48 são devidos aos dopantes e não tem influência do vidro base.

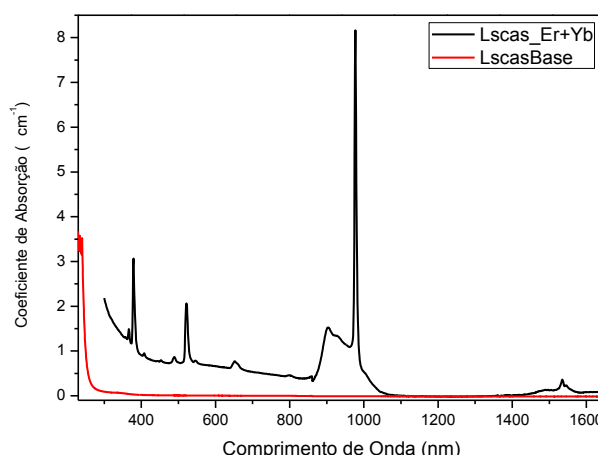


Figura 49: Comparação entre os coeficientes de absorção da amostra Lscas com e sem dopante.

A partir dos espectros de absorção da figura 48, verifica-se que na região do infravermelho há pouca influência da variação da sílica no vidro. Entretanto, para menores comprimentos de onda há uma mudança na forma do espectro, principalmente na região abaixo de 400 nm. Na figura 50 é evidenciado o intervalo entre 300 e 500 nm para três amostras com baixa, intermediária e alta concentração de sílica, 7, 40 e 50% SiO_2 respectivamente.

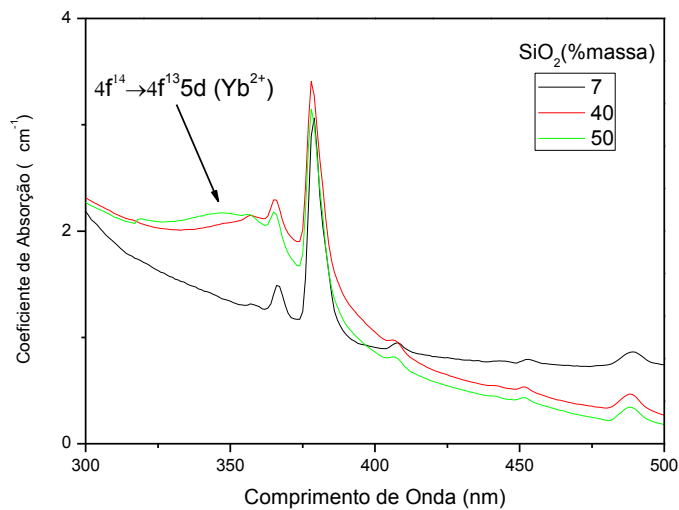


Figura 50: Coeficiente de absorção óptica no intervalo 300-500 nm de vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica.

Observa-se da figura 50 que com o aumento da concentração de sílica uma larga banda de absorção com centro próximo à 350 nm surge. Conforme reportado por A. M. Farias [21], esta mudança no espectro de absorção é devido à presença de íons de itérbio divalente. Conforme mostra figura 51, a comparação entre os espectros de absorção do vidro base, vidro dopado apenas com Er_2O_3 e co-dopado Er_2O_3 - Yb_2O_3 , confirma que o efeito está relacionado ao itérbio.

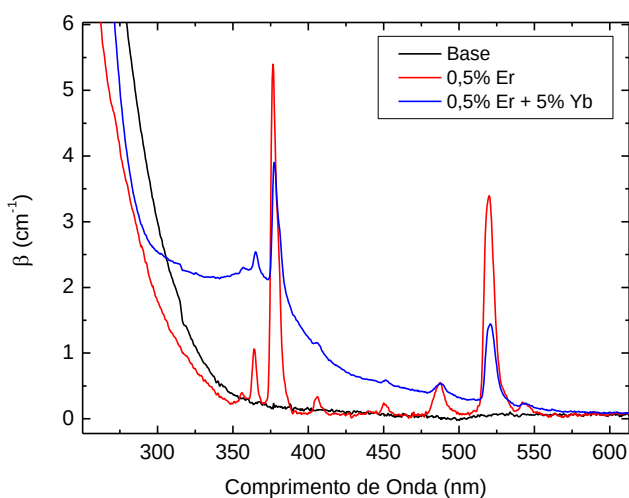


Figura 51: Coeficiente de absorção óptica do vidro aluminosilicato de cálcio com 32% SiO_2 , da matriz não dopada e da matriz dopada com 0,5% Er [21].

De fato, a larga banda de absorção na região abaixo de 400 nm em vidros dopados com itérbio têm sido atribuída à transição $4f^{14}-4f^{13}5d$ do Yb^{2+} [21,105], indicada na figura 50. A transição de dipolo - elétrico $4f-5d$ para o Yb^{2+} é muito mais intensa que a transição $4f-4f$ observada para o Yb^{3+} . Devido a isso, pequenas concentrações de Yb^{2+} , da ordem de 10 ppm, resultam em uma banda de absorção com intensidade comparável à obtida para o Yb^{3+} com concentrações da ordem de 0,2% em massa[106]. Com isso podemos inferir que a quantidade de Yb^{2+} nas amostras é muito menor do que a quantidade de Yb^{3+} .

Assim como obtivemos a redução $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ com o aumento da quantidade de sílica, também se observa a redução $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$, que pode ser relacionado, conforme discussão precedente, à redução do NBO nas amostras em função do aumento da sílica no vidro base.

5.2.2 Luminescência

Os espectros de emissão dos vidros aluminosilicato de cálcio co-dopados com 0,5% Er_2O_3 -5%- Yb_2O_3 foram obtidos conforme descrito na seção 4.2.2. A figura 52 mostra os espectros no intervalo 480 nm - 900 nm com excitação em 365 nm.

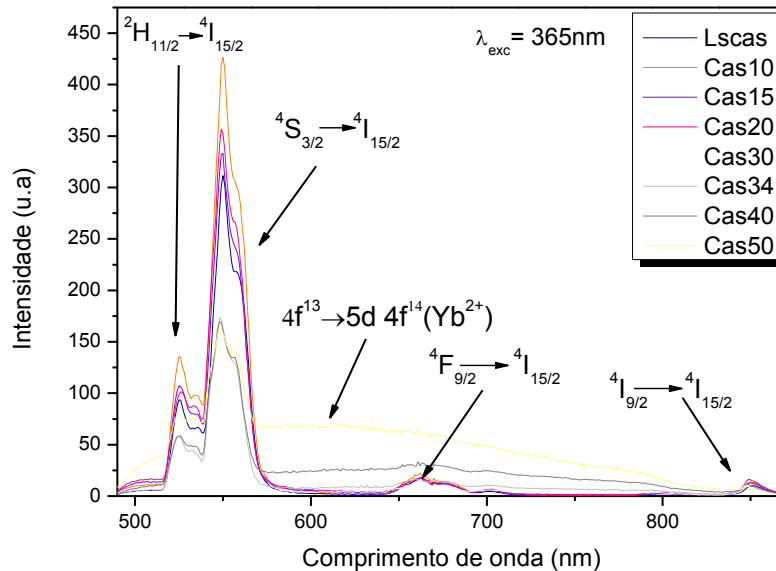


Figura 52: Espectro de emissão no visível para as amostras com diferentes concentrações de sílica, excitando em 365 nm.

Conforme indicado na figura 52 observa-se as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm), $^4F_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660 nm) e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (850 nm). A excitação no UV (365nm) promove o elétron do estado $^4I_{15/2}$ para o estado $^4G_{9/2}$ do Er^{3+} que então decai de forma não radiativa para os níveis seguintes $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{15/2}$ e $^4I_{9/2}$ a partir dos quais decai para o estado fundamental de forma radiativa. Além das transições mencionadas, com o aumento da concentração de sílica uma larga banda de emissão (480 nm à 850 nm) é observada. Esta banda pode ser associada à transição $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$ do Yb^{2+} [105], indicada na figura 52. Desta forma, a excitação em 365 nm promove não apenas íons de Er^{3+} mas também íons de Yb^{2+} .

Com o aumento da quantidade de sílica, notadamente a intensidade das transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm) e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm) diminuem, indicando que a probabilidade destas transições diminui para maiores quantidades de sílica.

Na figura 53 é mostrado o espectro de emissão na região do infravermelho entre 1400 nm e 1700 nm.

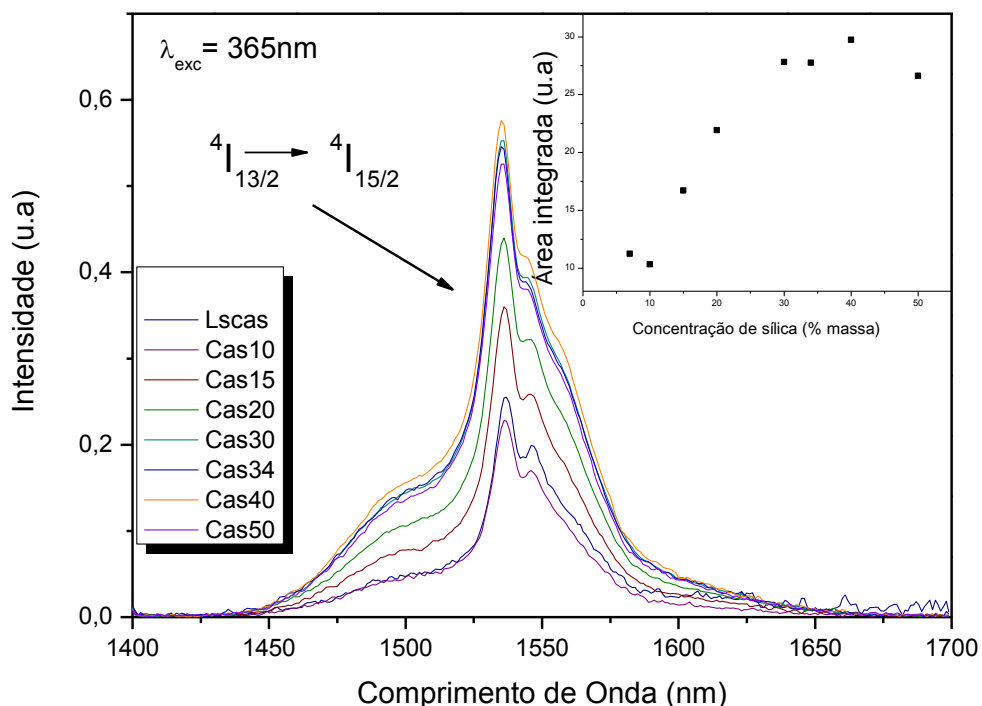


Figura 53: Espectro de emissão no infravermelho das amostras co-dopadas Er-Yb. Excitação em 365 nm. No detalhe, área integrada sob a banda de emissão em função da concentração de sílica.

Vemos na figura 53 que a excitação em 365 nm produz uma larga banda de emissão centrada em 1550 nm, atribuída à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} . Ao contrário do que ocorre com as emissões na região do visível, verifica-se um aumento na emissão no intervalo mostrado com o aumento da sílica. A quantificação deste aumento é mostrada no detalhe da figura 53 no qual são apresentados os valores das áreas integradas da banda de emissão.

Para melhor analisar este comportamento, espectros de emissão foram obtidos utilizando feixe de bombeio em 488 nm, excitando o nível $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ do Er^{3+} . Na figura 54 é mostrado o espectro obtido na região visível entre 500 nm e 700 nm.

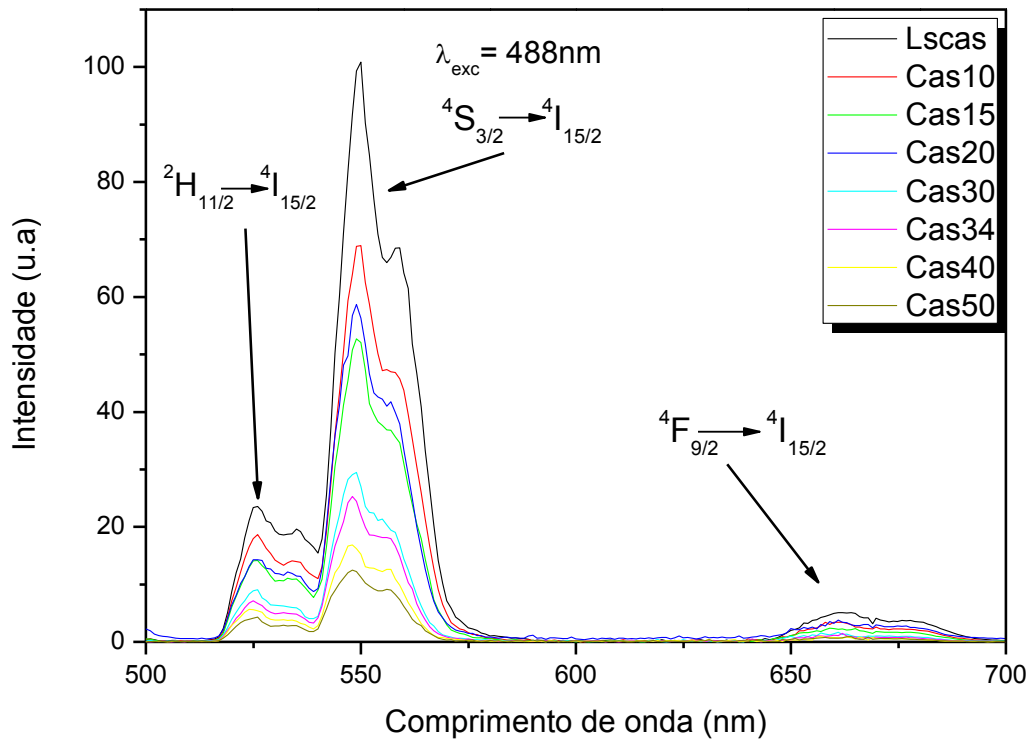


Figura 54: Espectro de emissão no visível das amostras co-dopadas Er-Yb. Excitação em 488nm.

Assim como no caso da excitação em 365 nm, são observadas as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm), $^4F_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660 nm) do Er^{3+} , além da diminuição das intensidades das bandas com o aumento da sílica. Entretanto, a larga banda de emissão atribuída à transição $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$ do Yb^{2+} não foi detectada, indicando que neste comprimento de onda de bombeio praticamente apenas os íons de Er^{3+} são excitados.

Realizamos também as medidas de luminescência no infravermelho excitando as amostras em 488 nm. A figura 55 mostra o espectro obtido nos intervalos entre 900 nm e 1200 nm e entre 1400 nm e 1750 nm.

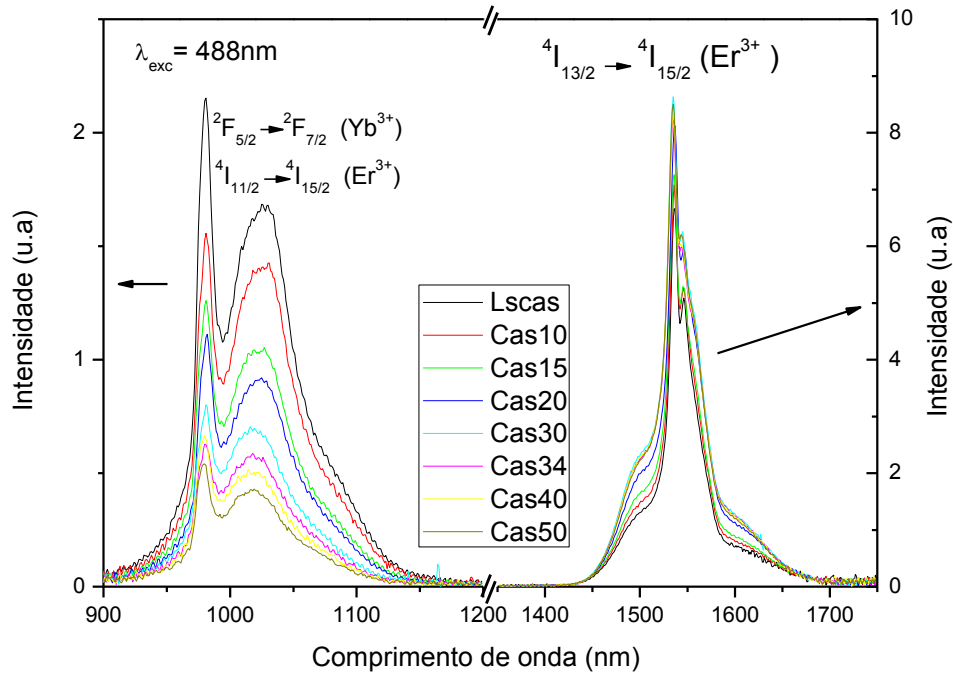


Figura 55: Espectro de emissão no infravermelho das amostras co-dopadas Er-Yb. Excitação em 488 nm.

Os picos observados são atribuídos às transições $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}) juntamente com a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) que corresponde à larga banda centrada em torno de 1000 nm, além da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em torno de 1550 nm. Verifica-se que o aumento da concentração de sílica induz a redução na intensidade da emissão em torno de 1000 nm e um aumento na banda em 1550 nm. As áreas integradas sob as bandas foram calculadas em função da quantidade de sílica e o resultado é mostrado na figura 56, no qual fica evidente o comportamento de redução da intensidade da banda centrada em 980 nm e aumento da intensidade da banda centrada em 1550 nm.

Um comportamento semelhante foi observado por A. M. Farias [21] em seu trabalho de mestrado. Conforme reportado por A.M Farias, com a absorção do fóton em 488 nm o Er^{3+} é promovido ao estado excitado ($^4F_{7/2}$). A partir deste estado o íon decai, por transições não-radiativas, para os estados $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ dos quais pode decair radiativamente, emitindo fótons na região visível (520 nm, 550 nm e 650 nm). Por outro lado, a separação dos níveis de energia dos estados excitados para o Er^{3+} são da ordem de 1000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} , de modo

que os processos não-radiativos devem ser dominados por fônons, o que pode induzir transições não radiativas até o nível $^4I_{11/2}$, a partir do qual pode decair para o estado fundamental emitindo um fóton em 980 nm ou pode ocorrer a transferência de energia para o Yb^{3+} , levando-o ao estado excitado $^2F_{5/2}$, do qual decai emitindo fótons na região de 1000 nm. Outra possibilidade é a relaxação não-radiativa do Er^{3+} ao estado $^4I_{13/2}$, do qual decai para o estado fundamental através de processos não radiativos ou através da emissão de um fóton com comprimento de onda na região de 1500 nm.

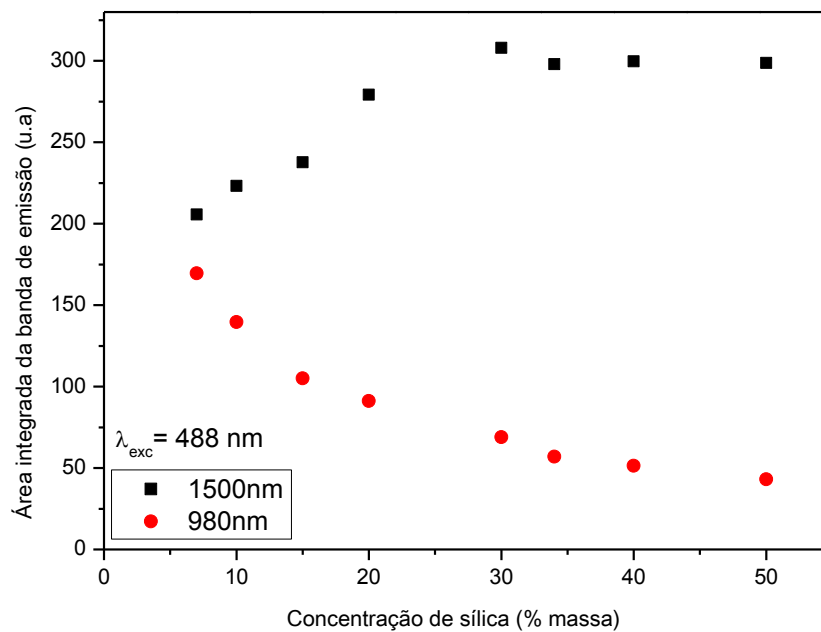


Figura 56: Área integrada sob as bandas de emissão em 980 nm, círculos, e 1550 nm, quadrados, em função da concentração de sílica.

Na figura 57 é apresentado um diagrama de energia simplificado dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} onde estão indicadas as possíveis transições observadas após excitação em 488 nm.

Conforme observado nos espectros das figuras 54 e 55, as reduções das intensidades dos espectros na região do visível e no infravermelho (banda em 980 nm), indicam que com o aumento da sílica há um aumento da taxa de transições não radiativas a partir destes níveis. De fato, com o aumento da sílica é esperado um aumento na energia máxima dos fônons, resultando em uma maior eficiência na relaxação assistida por fônons, consequentemente diminuindo a intensidade das bandas conforme observado.

Por outro lado, a grande diferença de energia entre o nível $^4I_{13/2}$ e o estado fundamental, da ordem de 6600 cm^{-1} , faz com que a relaxação não radiativa por multifonons

seja um processo com baixa probabilidade. Logo, com aumento da sílica no vidro base e consequente aumento na energia de fônon, a população do estado $^4I_{13/2}$ aumenta, aumentando também a quantidade de decaimentos radiativos a partir deste estado para o estado fundamental com consequente aumento da emissão em torno de 1540 nm.

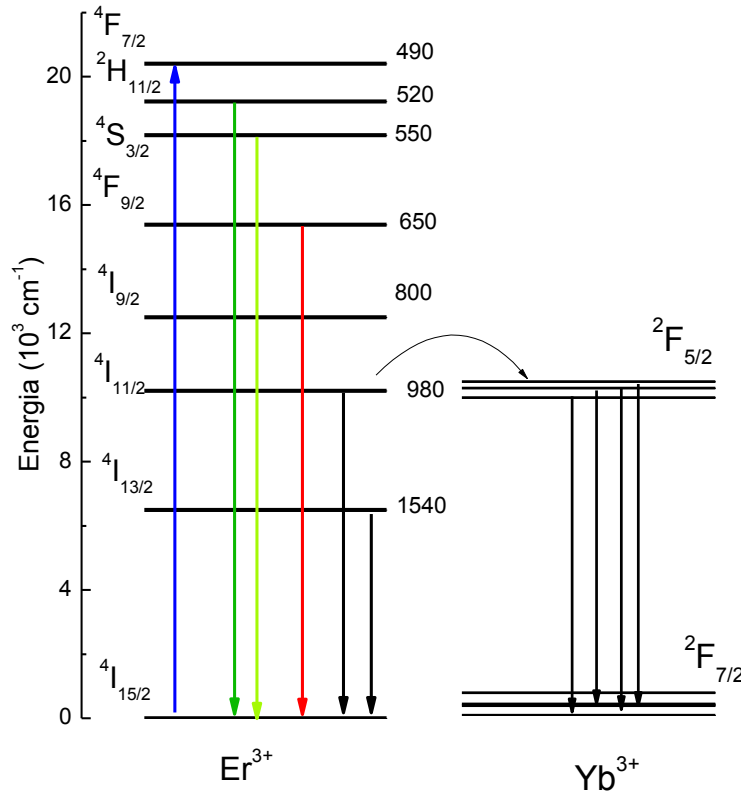


Figura 57: Esquema dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , indicando as transições radiativas observadas com a excitação em 488 nm.

Conforme mencionado, embora o Er^{3+} tenha uma banda de absorção em torno de 980 nm, a seção de choque desta absorção é pequena, resultando em bandas pouco intensas nessa região do espectro [21, 22]. Na co-dopagem Er-Yb, íons de Yb, com alta probabilidade de absorção em 980 nm, atuam como doadores de energia para íons de Er devido ao casamento quase ressonante da diferença de energia entre os níveis $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} com a diferença de energia entre os níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{15/2}$ e também entre os níveis $^4F_{7/2}$ e $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} [107]. Assim, com a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} é possível aumentar a eficiência das emissões do Er^{3+} com bombeio em 980 nm.

Na figura 58 é mostrado o espectro obtido na região do visível excitando as amostras em 980nm.

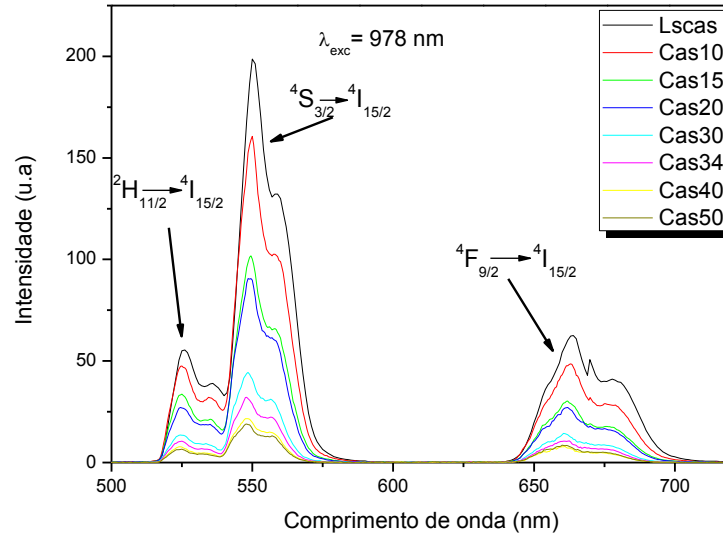


Figura 58: Espectro de up-conversion no visível, excitando as amostras em 980nm.

É possível observar a ocorrência do processo de up-conversion em todas as amostras por meio das transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm), $^4F_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660 nm) do Er^{3+} indicadas na figura 58. Neste processo, a excitação em 980 nm promove a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , a partir do qual ocorre a transferência de energia para o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} . Com o nível $^4I_{11/2}$ populado duas possibilidades que conduzem ao up-conversion ocorrem [18, 21].

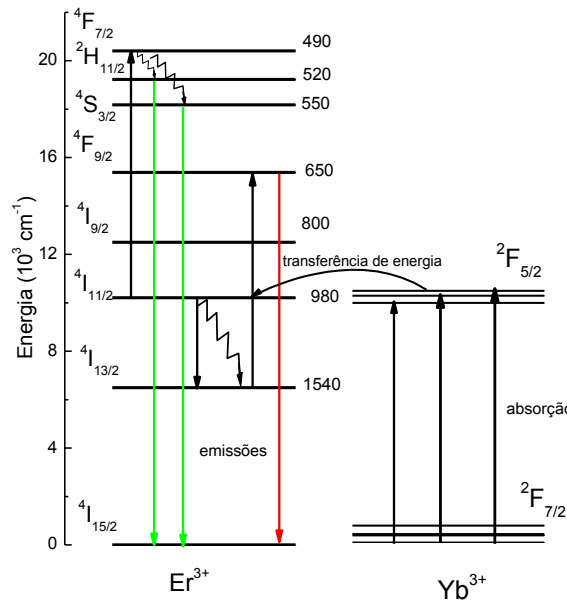


Figura 59: Esquema dos níveis de energia dos dopantes, mostrando as transições para a ocorrência do up-conversion [21].

Conforme seção 3.3, o processo de conversão ascendente TEU, no qual dois ou mais íons doadores em um estado excitado transferem energia para o íon aceitador sendo este promovido a um estado excitado, em geral é observado em sistemas co-dopados Er-Yb. Entretanto, o processo AEE, no qual o íon aceitador já em um estado excitado intermediário é promovido a um estado de maior energia pela absorção de fótons, é reportado em amostras de vidros aluminosilicato de cálcio co-dopados Er-Yb[18]. Conforme ilustrado na figura 59, após a absorção em 980 nm, a transferência de energia do Yb^{3+} para íons de Er^{3+} os promove para o estado $^4\text{I}_{11/2}$. A partir deste estado o Er^{3+} pode absorver um segundo fóton de 980 nm e então transitar para o nível $^4\text{F}_{7/2}$, do qual relaxa de forma não radiativa para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, dos quais ocorre a relaxação radiativa para o estado fundamental resultando nas emissões observadas em 525 nm e 550 nm, respectivamente. Por outro lado, após a população do nível $^4\text{I}_{11/2}$, pode ocorrer a relaxação por multifônons para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ e com a absorção de um fóton de 980nm o Er^{3+} alcança o estado $^4\text{F}_{9/2}$ a partir do qual decai radiativamente para o estado fundamental, emitindo um fóton em torno de 660 nm.

Com a adição de sílica na matriz ocorre a redução das emissões observadas na figura 58. Esta redução pode ser melhor visualizada na figura 60, que mostra a área integrada das bandas de emissão em torno de 550 nm e 660 nm.

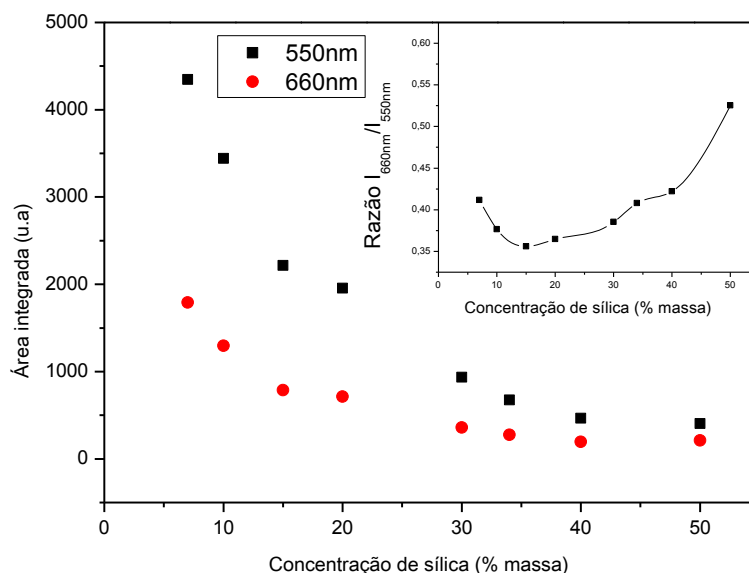


Figura 60: Áreas dos picos de up-conversion, excitando as amostras em 980 nm. No detalhe razão entre as áreas integradas.

Apesar de ocorrer a redução da emissão em ambas as bandas, esta redução não é proporcional, conforme mostrado no detalhe da figura 60, que traz a razão entre as áreas

integradas em função da concentração de sílica. Observa-se que a razão aumenta com o incremento da sílica, indicando que há uma maior redução na emissão da banda em 550 nm relativa à banda em torno de 660 nm. Com o aumento da sílica e consequente aumento da energia de fônons, relaxações não radiativas, via multifônons, aumentam a população do nível $^4I_{13/2}$ antes que ocorra a absorção de mais um fóton reduzindo as emissões em 525 nm e 550 nm. Contudo, conforme observado há também a redução das emissões em 660 nm indicando que a probabilidade de absorção de estado excitado a partir do estado $^4I_{13/2}$ também é reduzida, entretanto, esta redução é menos sensível ao aumento da sílica, conforme observado pelo aumento da razão da área integrada.

Com o aumento na população do nível $^4I_{13/2}$ espera-se um aumento nas transições observadas deste estado para o estado fundamental. Na figura 61 é mostrado o espectro de emissão no intervalo 1400 nm-1750 nm, obtidos após excitação em 980nm.

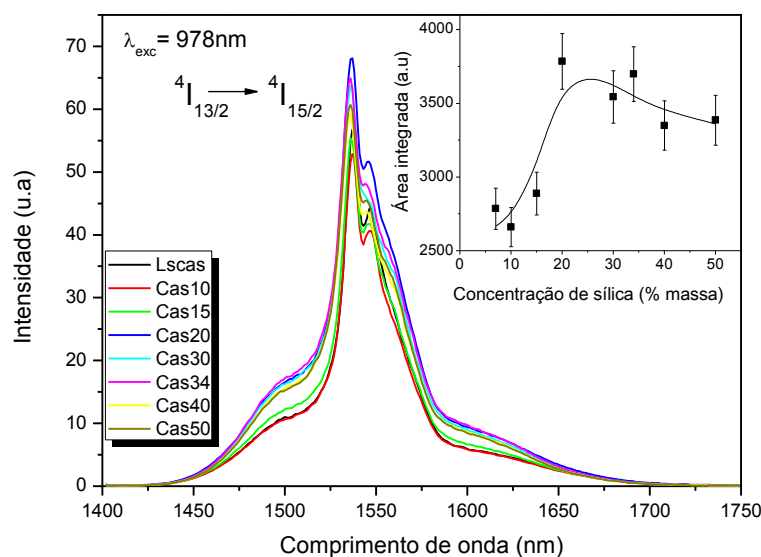


Figura 61: Espectro de emissão no infravermelho, excitando as amostras em 980 nm. No detalhe, área integrada sob a banda, a linha é apenas um guia visual.

Com o aumento da sílica observamos também um aumento na intensidade da emissão centrada em 1550 nm. Contudo, para grandes concentrações de sílica parece ocorrer uma saturação, conforme mostrado no detalhe da figura 61, no qual é mostrada a área integrada da banda de emissão em função da quantidade de sílica.

A redução das emissões relacionadas ao processo de up-conversion e a saturação na intensidade da emissão da banda centrada em 1550nm, indica algum processo de depopulação do nível $^4I_{13/2}$ para altas concentrações de sílica.

Este efeito pode estar relacionado ao aumento da energia de fônon da rede. O mesmo efeito é observado em vidros fluorofosfato co-dopado com Er-Yb com aumento da temperatura [5,108]. Gámez et al.[108], observaram a redução no tempo de vida de luminescência da emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, com o incremento da temperatura. Conforme o autor aponta, uma possível causa para depopulação do nível $^4I_{13/2}$ é a transferência de energia do Er para o Yb, induzida pelo aumento de temperatura e também por altas concentrações de dopantes.

O aumento da temperatura do vidro analisado por Gámez et al.[108, tem como consequência um aumento da energia média de fônons, mesmo efeito observado nas amostras deste trabalho com o aumento da sílica. Assim, os resultados obtidos de luminescência com excitação em 980nm, indicam que a saturação na emissão em 1550nm pode estar relacionada ao aumento na taxa de transferência de energia do Er para o Yb, induzida pelo aumento da energia de fônons.

Para investigar melhor este resultado, medidas de tempo de vida foram realizadas nas amostras. Os resultados são mostrados na próxima seção.

5.2.3 Tempo de vida

As medidas de tempo de vida apresentadas nesta seção foram realizadas conforme a montagem apresentada na seção 4.2.2. Na figura 62 são mostradas as curvas de decaimento da emissão $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} em função da quantidade de sílica.

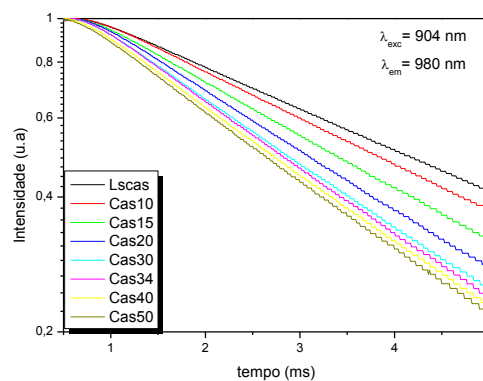


Figura 62: Curvas de decaimento da emissão $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} observada em 980 nm para as amostras com diferentes quantidades de SiO_2 excitadas em 904 nm.

A partir das curvas da figura 62 calculamos os tempos de relaxação por meio do ajuste exponencial simples, cujo resultado é apresentado na figura 63.

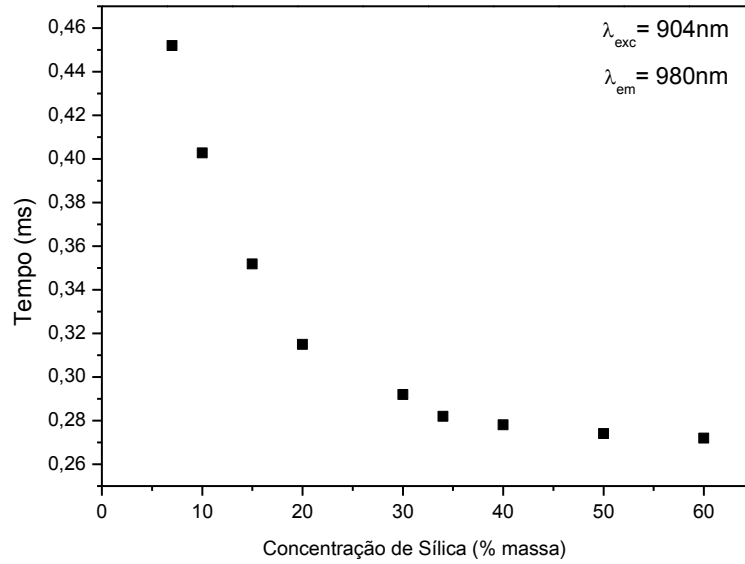


Figura 63: Tempo de vida da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de sílica, observado em 980 nm. Excitação m 904 nm.

Podemos observar uma grande redução nos tempos de vida com o aumento da sílica. Este resultado indica que há um aumento na taxa de relaxação não radiativa na transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} . Na figura 64 são mostradas as curvas de decaimento da emissão observada em 1535 nm.

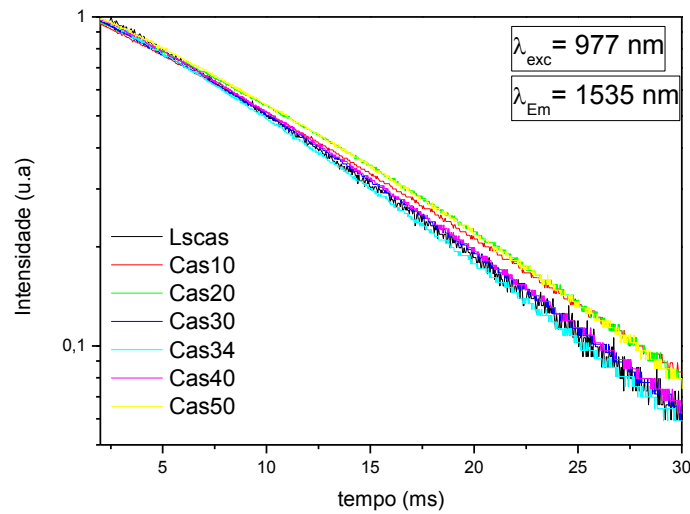


Figura 64: Curvas de decaimento da emissão observada em 1535 nm para as amostras com diferentes quantidades de SiO_2 excitadas em 977 nm.

Os tempos de vida calculados a partir das curvas da figura 64 são mostrados na figura 65.

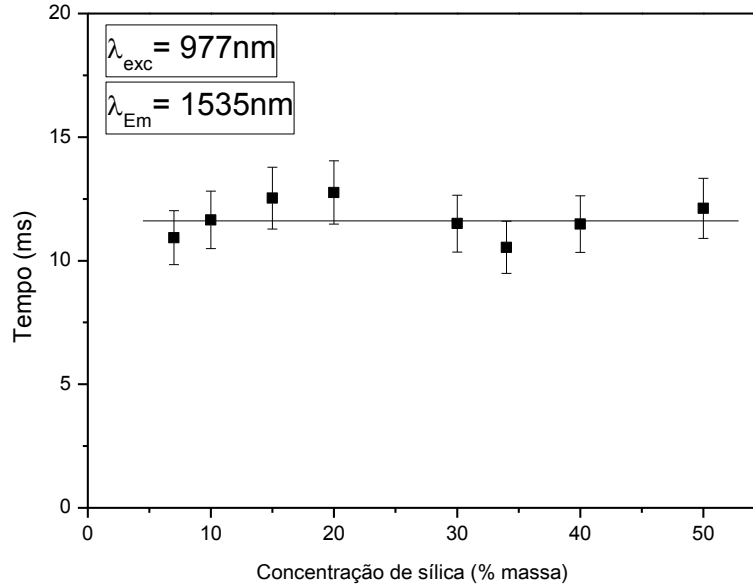


Figura 65: Tempo de vida da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em função da concentração de sílica, observado em 1535 nm. Excitação em 977 nm.

Podemos observar na figura 65 que os tempos de vida da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} não se alteram com a concentração de sílica.

O tempo de vida radiativo do Yb^{3+} em cristais YAB é afetado na co-dopagem com íons de Er^{3+} , sendo reduzido de 480 μs para 60 μs . Esta redução é consequência da eficiente transferência ressonante de energia do Yb^{3+} para íons de Er^{3+} [109]. A eficiência da transferência de energia do itérbio para o érbio pode ser estimada por meio da relação [109]:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{Yb-Er}}}{\tau_{\text{Yb}}} \quad (9)$$

na qual, $\tau_{\text{Yb-Er}}$ é o tempo de vida radiativo nas amostras co-dopadas e τ_{Yb} é o tempo de vida radiativo nas amostras apenas com itérbio que ficaram em torno de 1 ms para as amostras medidas. Na figura 66 é mostrada a eficiência de transferência ressonante de energia calculada em função da quantidade de sílica.

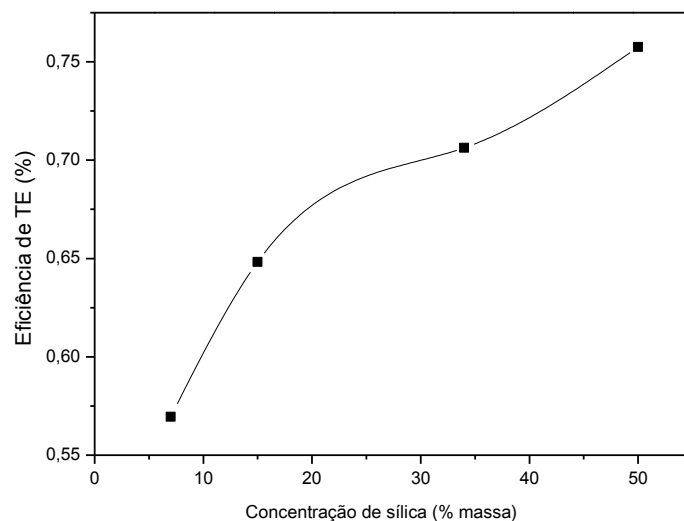


Figura 66: Eficiência de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} em função da concentração de sílica.

Com o aumento da sílica observa-se um aumento na eficiência de transferência de energia do itérbio para o érbio de 57% para a amostra com 7% de sílica para cerca de 76% para a amostra com 50% de sílica.

Devido à alta probabilidade de ressonância é possível que a energia transferida do Yb^{3+} para o Er^{3+} retorne para o Yb^{3+} . Assim, a eficiência do processo de transferência de energia é limitada pela energia de retorno do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} para o $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} [110]. Conforme reportado por Barboza [22], este processo depende principalmente da probabilidade de relaxação não radiativa do nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} . Quanto maior essa probabilidade de relaxação não radiativa menor é a taxa de energia de retorno e maior será a eficiência da transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} . Entretanto, a saturação na emissão em 1550 nm com o aumento da concentração de sílica e os resultados apresentados do tempo de vida, são fortes indícios que para altas concentrações de sílica o processo de retorno de energia do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} para o $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} tem maior probabilidade. De fato, A. M. Farias [21], por meio de espectroscopia fotoacústica mostrou que o calor gerado no vidro aluminossilicato de cálcio co-dopado com 0,5%Er-5%Yb em função da quantidade de sílica, de 7% a 37% de SiO_2 , aumenta até 30% de SiO_2 sendo reduzido na amostra com 37% de SiO_2 , e ainda que a geração de calor em função da potência de excitação não apresenta um comportamento linear. A figura 67 mostra o resultado da espectroscopia fotoacústica obtido por A.M Farias:

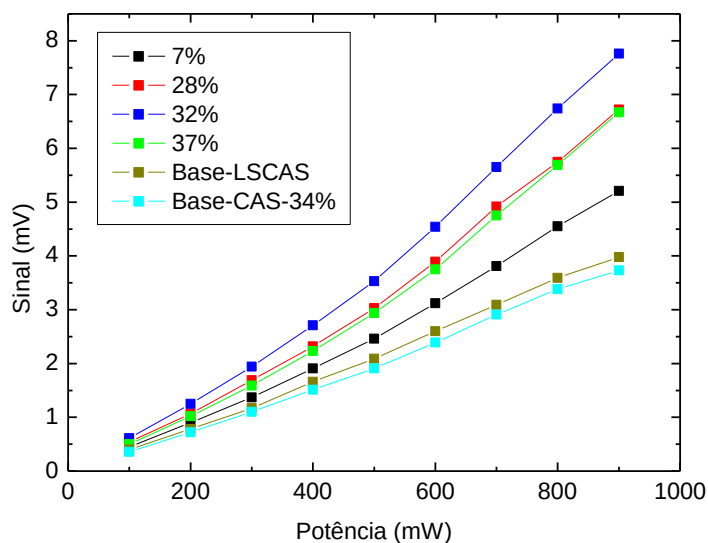


Figura 67: Sinal fotoacústico em função da potência do laser de excitação em 980 nm para as amostras com diferentes concentrações de sílica dopadas e para as matrizes LSCAS e CAS (34% SiO₂) [21].

O resultado apresentado por A.M. Farias corrobora a hipótese de que para altas concentrações de sílica, maiores que 35%, há uma diminuição das relaxações não radiativas por multifônons, indicando que antes da relaxação via fônon do nível $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , ocorre a transferência de energia de volta para o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} .

Estes resultados mostram a competição entre o efeito das relaxações não radiativas e a transferência de energia Yb-Er para este sistema, resultando em uma maior emissão na região de 1500 nm para concentrações de sílica próxima a 35% em massa.

6 Conclusões e perspectivas

Este trabalho teve como objetivo principal ampliar o entendimento da influência da composição nos processos de transferência de energia entre os terras raras Er e Yb codopados em vidros aluminosilicato de cálcio bem como investigar a influência da composição e condições de preparo na formação de diferentes valências do Eu incorporados nestes vidros. Duas séries de amostras com diferentes concentrações de sílica e 2,5% em massa de európio foram preparadas, uma em ar e outra em vácuo e uma série de amostras co-dopadas com Er-Yb foram preparadas em vácuo.

Amostras dopadas com Eu preparadas em vácuo

Os espectros de emissão das amostras preparadas em vácuo apresentaram características que indicam a coexistência de európio trivalente e divalente. O deslocamento dos picos de emissão sugerem que íons de Eu^{2+} interagem de forma distinta com o campo cristalino, sendo menor a interação quanto maior a quantidade de sílica. Verificamos que a banda de emissão atribuída ao Eu^{2+} se intensifica com aumento da sílica. Esta intensificação foi relacionada a dois fatores: i) aumento na razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, induzida pela redução do número de oxigênios não ligados na rede; ii) aumento na eficiência da luminescência devido à redução no grau de covalência das ligações Eu-O induzida pela diminuição da quantidade de Al_2O_3 , reduzindo a interação elétron-fônon consequentemente aumentando as relaxações radiativas. Por meio da ressonância paramagnética eletrônica e da absorção de raios X foi verificado um aumento na razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ até a amostra com 40% de sílica a partir da qual a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ apresenta uma saturação. A mudança na forma do espectro, com intensificação das linhas do espectro U, indicam diminuição na simetria do campo cristalino em torno do európio II com aumento da sílica. Este resultado mostrou que o aumento da emissão atribuída ao európio II para as amostras com grandes concentrações de sílica é devido ao aumento na taxa de transições radiativas.

Amostras dopadas com Eu preparadas em ar

As amostras preparadas em ar apresentaram boa qualidade óptica. Os espectros de emissão mostraram a predominância das emissões características do Eu^{3+} . Entretanto, para

amostras com maiores concentrações de sílica foi observado a presença de uma larga banda com pequena intensidade que pode ser atribuída ao Eu^{2+} ou à emissão devido a formação de centro de cor. Entretanto, as medidas de RPE sugerem que esta última possibilidade seja mais provável.

Amostras co-dopadas Er-Yb

As medidas de absorção óptica mostraram as bandas características do Er^{3+} e do Yb^{3+} , indicando eficiência da co-dopagem. Foi observado a presença de uma banda de absorção atribuída ao Yb^{2+} em torno de 350 nm mais evidente nas amostras com maiores concentrações de sílica.

O espectro de emissão após excitação em 365 nm apresentou as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm), $^4\text{F}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (660 nm) e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (850 nm) atribuídas ao Er^{3+} além de uma larga banda entre 480 nm e 850 nm atribuídas ao Yb^{2+} . Com o aumento da sílica constatou-se a redução das bandas de emissão em 525 nm e 550 nm. Por outro lado, na região em torno de 1550 nm verificamos um aumento na emissão com aumento da sílica. Os espectros de emissão após excitação em 488 nm apresentaram as mesmas transições observadas para o Er^{3+} na excitação em 365 nm, entretanto, não foi observado a emissão atribuída ao Yb^{2+} . Na região do infravermelho observamos a redução da emissão da banda em torno de 980 nm e aumento da emissão em torno de 1550 nm com aumento da sílica. Este resultado indica um aumento das transições assistidas por fônons com aumento da população do nível $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} a partir do qual ocorre o decaimento radiativo com emissão em 1550 nm.

Verificamos a redução nas emissões relativas as transições $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$, em 525 nm e 550 nm e 660 nm respectivamente, para o estado fundamental após excitação em 980 nm (up-conversion) com aumento da sílica. Por outro lado, houve uma intensificação da emissão em torno de 1550 nm que parece saturar para amostras com maiores quantidades de sílica. Através das medidas de tempo de vida observamos redução no tempo de vida da transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} indicando aumento na taxa de transferência de energia do Yb para o Er. A eficiência da transferência de energia do Yb para o Er foi estimada e constatou-se um aumento de cerca de 20% entre as amostras com menor e maior concentração de sílica. A saturação da emissão em 1550 nm e os resultados de tempo de vida indicam que para altas concentrações de sílica, maiores que 35%, há uma diminuição das relaxações não radiativas

por multifônons, indicando que antes da relaxação via fônon do nível $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , ocorre a transferência de energia de volta para o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} competindo com o efeito de transferência de energia.

Variando as composições e condições de preparo dos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Eu verificamos que podemos obter emissão desde o azul até o vermelho, ou seja, em toda a região visível do espectro eletromagnético. Isto possibilita a utilização deste material em conjunto com um LED violeta para obter um grande intervalo de emissão, o qual apresenta grande potencial para produção de fontes de luz branca artificial.

Perspectivas futuras

Como continuação deste trabalho pretendemos estudar a utilização de misturas de pós com diferentes composições dos vidros CAS dopados com Eu para a obtenção de um espectro contínuo que consiga reproduzir a iluminação solar (natural). Além disto estamos também estudando as co-dopagens deste sistema com outras terras-raras ou metais de transição a fim de aumentar a região espectral e a eficiência de luminescência, principalmente visando a compensação da falta de emissão no vermelho existente hoje nas fontes de luz branca artificiais.

Na co-dopagem Er-Yb observamos que a competição entre a transferência de energia e a relaxação não radiativa pode levar a um aumento na emissão na região do Infravermelho, o que é de grande interesse na área de telecomunicações e dispositivos fotônicos, pretendemos estudar esta competição em outros sistemas vítreos, tais como Borosilicatos e Teluritos, com o objetivo de maximizar os processos de transferência de energia e consequente emissão nesta região espectral.

Referências

1. P. Cochrane, R. Heckingbottom, D. Heatley, *Opt. Photonics News*, 1994, **8**, 15.
2. Z. G. Ivanova et. al, *Temperature dependent photoluminescence in Er-doped Ge-S-Ga glasses*, *J. of Opt. and Advanced Materials*, 2005, **7**, p: 1863-1867.
3. M. Dejneka, B. Samson, *Rare earth-doped fibers for telecommunication applications*, *Mater. Res Soc. Bull.* 1999, **8**, () 39.
4. G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer- Verlag, Berlin, 1994.
5. S. G. C. Vicente et al., *The luminescent properties of Er^{3+} - Yb^{3+} -doped fluorophosphate fiber glass preforms at high temperatures*, *Optical Materials*, 2005, **27**, 1563-1566.
6. Michel J. F. Digonnet, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, ed. Marcel Dekker, Inc., 2001.
7. E. Snitzer, *Optica Maser Action of Nd^{3+} in a Barium Crown Glass*. *Phys. Rev. Letters*, 1961, **7**: p. 444.
8. P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi, O. Svelto, G. Sacchi, *Diode-pumped microchip Er-Yb:glass laser*, *Opt. Lett.* 1993, **18**, 1232.
9. P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi, O. Svelto, G. Sacchi, *Erbium-ytterbium microlasers: optical properties and lasing characteristics*, *Opt. Mater.* 1999, **11**, 269
10. J. Zhou, F. Moshary, B. M. Gross, M. F. Arend, and S. A. Ahmed, *Population dynamics of Yb^{3+} , Er^{3+} co-doped phosphate glass*, *J. Appl. Phys.* 2004, **96**, 237-241
11. S. M. Lima, L. H. C. Andrade, J. R. Silva, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, Y. Guyot, G. Boulon, *Broad combined orange-red emissions from Eu^{2+} - and Eu^{3+} -doped low-silica calcium aluminosilicate glass*, *Optics Express*, 2012, vol. 20(12), pp. 12658-12665.
12. A.C.P. Rocha, , L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A.M. Farias, A.C. Bento, M.L. Baesso. Y. Guyot and G. Boulon, *Tunable color temperature of $Ce^{3+}/Eu^{2+}, Eu^{3+}$ co-doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting*, *Optics Express*, 2012, vol. 20, pp. 10034-10041.
13. Y. Q. Li, G. de With, and H. T. Hintzen, *Luminescence Properties of Eu^{2+} -Doped $MAI_2-xSi_xO_4-xNx$ ($M = Ca, Sr, Ba$) Conversion Phosphor for White LED Applications*, *J. Electrochem. Soc.* 2006, (**4**), 153

14. A. A. Setlur, W. J. Heward, M. E. Hannah, and U. Happek, *Incorporation of Si^{4+} - N^{3-} into Ce^{3+} -doped garnets for warm white LED phosphors*, Chem. Mater. 2008, 20(19), 6277–6283.
15. Yannick Guyot, Alysson Steimacher, Marcos P. Belançon, Antonio N. Medina, Mauro L. Baesso, Sandro M. Lima, Luis H. C. Andrade, Alain Brenier, Anne-Marie Jurduc, Georges Boulon. *Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb^{3+} -doped calcium aluminosilicate glasses*. Journal Of The Optical Society Of America B-Optical Physics . 2011, vol. 28.
16. L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A. Novatski, A. Steimacher, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, Y. Guyot and G. Boulon. *A step forward toward smart white lighting: Combination of glass phosphor and light emitting diodes*. Applied Physics Letters. 2009, Vol. 95, p. 081104.
17. D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Hohling, M. L. Baesso, *Laser Emission at 1077 nm in Nd^{3+} doped aluminosilicate glass*, Appl. Phys B., 2003, 77, 59–63
18. J. Borrero-González, I.A.A. Terra, L.A.O. Nunes, A.M. Farias, M.J. Barboza, J.H. Rohling, A.N. Medina, M.L. Baesso, *The influence of SiO_2 content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped calcium aluminosilicate glasses*, Applied Physics B, 2012, vol. **107**, 415-420,.
19. A. Steimacher *et al.*, *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, (2006) **352**, 3613–3617.
20. A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd^{3+}* , Departamento de Física. 2008, Universidade Estadual de Maringá.
21. A. M. Farias, *Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com $\text{Er}:\text{Yb}$* , Departamento de Física. 2009, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
22. M. J. Barboza, *Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb* . Departamento de Física. 2010, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
23. Viana, J. R. M., *Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio. Dissertação de mestrado em física.*: Departamento de Física 2010- Universidade Estadual de Maringá: Maringá .

24. Sandrini, M., *Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%*. Dissertação de mestrado em física.: Departamento de Física 2012- Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
25. L.F.N Nascimento, *Condutividade Elétrica de vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de íons Alcalinos*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, 2000, Universidade de São Paulo, São Paulo.
26. A. Novatski, *Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*, Departamento de Física. 2009, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
27. http://lges.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf (acessado em 18/10/2014).
28. J. Wong, C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker Inc., New York, 1976, pp. 1-6
29. Gupta, P. K., *Glasses and amorphous solids*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **195**: p.158-154.
30. S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, London, 1990, p. 6
31. J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University, Cambridge, 1991, p. 8
32. H. Scholze, *Glass Nature, Structure and Properties*, Springer, Berlin, 1991, p. 121
33. R.H. Doremus, *Glass Science*, Wiley, New York, 1994, p. 1 e 2.
34. W. H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass*. J. Am. Chem. Society, 1932. **54**: p. 3841-3851
35. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. 1997, Cambridge: The Royal Society of Chemistry
36. A. Novatski, *Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*, Departamento de Física. 2009, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.

37. Sampaio, J.A., *Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃*. Tese de doutorado em física. São Carlos: Instituto de Física-Universidade de São Paulo, 2001.
38. Sheperd, E.S., Rankin, G.A., Wright, F.E., Am. J. Sci.; 28,293 (1909)
39. A. J. Worrall. Materials for infra-red optics. Infrared Physics. Vol. 8, p. 49 – 58. 1968.
40. Davy, J. R., Glass Technology, 1978, 19, 2- 32
41. Shelby, J. E., J. Am. Ceram. Soc., 1985, 68 [3], 155-158.
42. J. R Hohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, Departamento de Física. 2004. Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
43. D. F. de Sousa, L.F.C. Zonetti, M.J.V. Bell, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, L.C.M. Miranda, *On the observation of 2.8 μ m emission from diode-pumped Er³⁺ - and Yb³⁺ -doped low silica calcium aluminate glass*. Applied Physics Letters, 1999. **74**: p. 908.
44. J. A. Sampaio et al., *Study on the observation of Eu²⁺ and Eu³⁺ valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses*, J. Phys. Condens. Matter, 2010. **22**: p. 1-5.
45. Farias, A.M., *Estudo das propriedades luminescentes dos íons Eu²⁺ e Eu³⁺ incorporados em vidros Aluminosilicato de Cálcio*. Tese de Doutorado em física. Maringá: Departamento de Física, 2013 - Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
46. IUPAC-Nomenclature of inorganic chemistry-IUPAC recommendations 2005.Editado por N.G.Connelly; T.Damhus (2005).
47. Greenwood, N. M.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: Great Britain, 1984.
48. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.
49. Michel J. F. Digonnet, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, ed. Marcel Dekker, Inc., 2001.
50. Judd, B. R., Phys. Rev., 1962, **3**, 750.
51. Ofelt, G.S., J. Chem. Phys., 1962, 37, 511.

52. Moeller, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
53. Barreto, P.G, *Estudo da Influência do Itérbio na Conversão Ascendente de Frequências do Praseodímio em Nanocristais com Base e Óxido de Alumínio*, Instituto de Física 2009, Universidade Federal Fluminense.
54. Z. Lian, J. Wang, Y. Lv, S. Wang, Q. Su, *The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses*, 2007, Journal of Alloys and Compounds, **430**: p. 257–261.
55. Reddy A. A, Das S., Ahmad S., Babu S. S., Ferreira J. M. F. and Prakash G. V., *Influence of the annealing temperatures on the photoluminescence of $\text{KCaBO}_3\text{:Eu}^{3+}$ phosphor*, 2012 RSC Adv. 2 8768
56. Pei Z, Su Q and Zhang Z, *The valence change from RE^{3+} to RE^{2+} RE: Eu, Sm, Yb) in SrB_4O_7 : RE prepared in air and the spectral properties of RE^{2+}* , J. Alloys Compounds, 1993, 198 51.
57. Hong B. C. and Kawano K., *Luminescence studies of the rare earth ions-doped CaF_2 and MgF_2 films for wavelength conversion*, J. Alloys Compounds 2006, 408, 838.
58. Michel J. F. Digonnet, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, ed. Marcel Dekker, Inc., 2001.
59. C. J. da Silva, *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. 2006, Universidade de São Paulo.
60. Bethe H., *Splitting of Terms in Crystals*, Ann. Physik 1929, **3**, p.133.
61. M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry*. 1994, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994.
62. X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, *Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters*, Chem. Soc. Rev., 2013, **42**, 173-201.
63. D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 1953, 21, 836–850.
64. T. Miyakawa, D. L. Dexter. *Cooperative and stepwise excitation of luminescence: trivalent rare-earth ions in Yb^{3+} -sensitized crystals*. Physical Review B, 1970, v.1, n.1, p.70–80.

65. F. Auzel, “Compteur quantique par transfert d’énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre,” C.R. Ad. Sci. (Paris), 1966, vol. 262, pp. 1016-1019.
66. Y. Wang; O. Junichi. *High-efficiency infrared-to-visible upconversion of Er^{3+} in $BaCl_2$* . Journal of Applied Physics, 1993 v.74, n.2, p.1272-1232.
67. Livanova, L. D. et al. *Summation processes for quanta in CaF_2 and SrF_2 single crystals activated with Tb^{3+} and Yb^{3+} ions*. Soviet Physics Solid State, 1969, v.11, n.4, p.750-754.
68. Nakazawa, E.; Shigeo, S. *Cooperative luminescence in $YbPO_4$* . Physical Review Letters, (1970), v.25, n.25, p.1710-1712.
69. Baby T. and Nampoori V. P. N., *Flourescence emission of $SrS: Eu^{2+}$ phosphor-energy level splitting of Eu^{2+}* , Solid State Commun. 1992, 81 367.
70. E. Nunes, *Caracterização de Ametistas Naturais*, Tese de Doutorado, 2008, UFMG.
71. N. W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Philadelphia, Holt-Saunders, 1976.
72. G.E. Uhlenbeck S. Goudsmit, *Spinning Electrons and the Structure of Spectra*, Nature, 1926, vol. 117, p. 264-265.
73. J. P. Donoso, G. E. Barberis, *Descrição quântica de espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica*, Revista Brasileira de Ensino de Física, 1997, vol. 19, 1
74. J. F. Lima, *Simulação Computacional de Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Onda Contínua*, Dissertação de Mestrado, 2001, Universidade de São Paulo.
75. C. M Brodbeck, L. E. Iton, *The EPR spectra of Gd^{3+} and Eu^{2+} in glassy systems*, J. Chem. Phys., 1985, **83**: p. 4285–4299.
76. A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions* (Oxford University, London, 1970).
77. <http://web.nmsu.edu/~snsnsm/classes/chem435/Lab7//> (acessado em 18/10/2014).
78. Teo, B. K., Joy, D.C. *EXAFS spectroscopy: techniques and applications*. New York : Plenum Press, 1981. 275p.

79. J. C. Cezar *et al.*, *Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios X no Estudo de Materiais Magnéticos*. Revista Brasileira do Ensino de Física, 2000. vol.22, **3**: p. 363-377.
80. J. A. Sampaio *et al.*, *Study on the observation of Eu^{2+} and Eu^{3+} valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses*, J. Phys. Condens. Matter, 2010. **22**: p. 1-5.
81. M. Nogami, Y. Abe, *Enhanced emission from Eu^{2+} ions in sol-gel derived $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses*, Appl. Phys. Lett., 1996, vol. 69, pp. 3776-3778.
82. J. R. M. Viana *et al.*, *Composition influence on the thermo-optical properties and luminescence efficiency of europium doped calcium aluminosilicate glasses*, Int. J. Thermophys., 2013. **34**: p. 1666–1672.
83. M.L. Baesso *et al.*, *Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids*, Phys. Rev. B, 1998, **57**, 10545. ()
84. C. Wang *et al.*, *Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions*, Materials Letters, 2007, **61**: p. 3608-3611.
85. D. A. Dutt, P. L. Higby, and D.L. Griscom, *A structural model for low silica content calcium aluminosilicate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 1992. **33** (2): p. 51-55.
86. J. A. Duffy and M.D. Ingram, *An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1976. **21**(3): p. 373-410.
87. J. A. Duffy, *The electronic polarisability of oxygen in glass and the effect of composition*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **297**: p.275-284.
88. Leboutellier, P. Courtine, *Improvement of a Bulk Optical Basicity Table for oxidic Systems*, J. of Solid State Chem., 1998, **137**, p. 94-103.
89. P. T. Udo, *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio*, Departamento de Física. 2008, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
90. S. Liu *et al.*, *Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Aluminoborosilicate Glasses Prepared in Air*, 2008, J. Am. Ceram. Soc., **91**: p. 2740–2742.
91. C. Zhu, Y. Yang, X. Liang, S. Yuan, G. Chen, *Composition Induced Reducing Effects on Eu Ions in Borophosphate Glasses*, J. Am. Ceram. Soc., 2007, **90**, 2984.

92. H. Ebendorff, D. Ehrt, *Electron spin resonance spectra of Eu^{2+} and T^{4+} ions in glasses*, J. Phys. Condens Matter, 1999, **11**: p. 7627-7634.
93. R. C. Nicklin, J. K. Johnstone, R. G. Barnes, D. R. Wilder, *Electron spin resonance of Gd^{3+} in glasses of the soda-silica-yttria system*, J. Chem. Phys, 1973, **59**: p. 1652–1668.
94. L. E. Iton, C. M. Brodbeck, S. L. Suib, G. D. Stucky, *EPR study of europium ions in type A zeolites. The general classification of the EPR spectra of S-state rare earth ions in disordered polycrystalline or glassy matrices*, J. Chem. Phys., 1983, **79**: p. 1185–1196.
95. L. Cugunov, A. Mednis, J. Kliava, *Multiband electron spin resonance spectroscopy of rare-earth S ions in glasses: the isospectral frequency ratio method*, J. Phys. Condens. Matter, 1991, **3**: p. 8017–8025.
96. F. Menil, L. Fournes, J. M. Dance, J. J. Videu, *Sodium-Iron Fluorophosphate Glasses: Part 2: EPR and Mossbauer Resonance Study*, J. Non-Cryst. Solids, 1979, **34**: p. 209-221.
97. U. C. Srivastava, H. L. Nigam, *Coor. Chem. Rev.*, 1973, **9**, 275.
98. Tanaka T, Yoshida T, Yoshida S, Baba T and Ono Y, *XANES study of Eu species encapsulated in potassium Y-tipe zeolite*, Phys. , B., 1995, **208 e 209** 687-688.
99. Antonio M. R., Soderholm L., *Redox behavior of europium in the Preyssler Heteropolyanion $[\text{EuP}_5\text{W}_3\text{O}_{110}]^{-12}$* . J. J. of Cluster Science, 1996, **7** 585–590.
100. Yoshida T., Tanaka T., Yoshida S., Hikita S., Baba T., Hinode T. and Ono Y. *XAFS analysis of europium species supported on aluminium oxide surface*, Appl. Surf. Science, 2000, **156**, 65 – 75.
101. Rakovan J., Newville M. and Sutton S., *Evidence of heterovalent europium in zoned lallagua apatite using wavelength dispersive XANES*, American Mineralogist, 2001, **86** 697–700
102. Takahashi Y., Kolonin G. R., Shironosova G. P., Kupriyanova I. I., Uruga T. and Shimizu H., *Determination of the $\text{Eu(II)}/\text{Eu(III)}$ ratios in minerals by X-ray absorption near edge structure (XANES) and its application to hydrothermal deposits*, Mineralogical Magazine, 2005 **69(2)** 179-190.
103. <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/Downloads> (acessado em 17/09/14).

104. Huang L. et al., *Infrared and visible luminescence properties of Er^{3+} and Yb^{3+} ions codoped $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass under 978 nm diode laser excitation*, J. Appl. Phys, 2001, **90** 5550-5553.
105. C. Xia, G. Zhou, Y. Han, X. Zhao, L. Hou, *Luminescence of Yb^{2+} , Yb^{3+} co-doped silica glass for white light source*, Optical Materials, 2012, **34** 769–771.
106. M. Engholm, L. Norin, D. Aberg, *Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation*, Optics Letters, 2007, vol.32, 22:p. 3352-3354.
107. M. Haase, H. Schafer, *Upconverting nanoparticles*, Angew. Chem. Int., 2011, **50**, 5808-5829.
108. M. A. M. Gámez et al., *Effect of erbium–ytterbium on the sensitivity of sensors of temperature based on fibre optic preform Er–Yb: BaF₂ –P₂O₅*, Meas. Sci. Technol., 2007, 18, 3253-3256.
109. N. A. Tolstik, V. E. Kisel, N. V. Kuleshov, V. V. Maltsev, N. I. Leonyuk, *Er,Yb:YAl₃(BO₃)₄ - efficient 1.5 μm laser crystal*, Appl. Phys. B, 2009, 97, 357.
110. M. Ajroud, M. Haouari, H. B. Ouada, H. Mâaref, A. Brenier e B. Champagnon; *Energy transfer processes in (Er^{3+} - Yb^{3+})-codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications*, Materials Science and Engineering, 2006, 26, 523-529.