



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Estudo da eficiência quântica de luminescência do
Neodímio trivalente em vidros aluminossilicatos de
cálcio com baixa concentração de sílica**

Lucas Silva do Nascimento

Maringá, Julho, 2025



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Estudo da eficiência quântica de luminescência do Neodímio
trivalente em vidros aluminossilicatos de cálcio com baixa
concentração de sílica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

Acadêmico: Lucas Silva do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento
Coorientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá, Julho, 2025



State University of Maringá
Center of Exact Sciences
Graduate Program in Physics

Master's thesis

**Study on luminescence quantum efficiency of trivalent
neodymium in low-silica calcium aluminosilicate glasses**

Dissertation presented to the Graduate Program
in Physics at the State University of Maringá, as
part of the requirements for obtaining the degree
of Master in Physics

Academic: Lucas Silva do Nascimento

Supervisor: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento
Cosupervisor: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá, July, 2025

Lucas Silva do Nascimento

**Estudo da eficiência quântica de luminescência do Neodímio
trivalente em vidros aluminossilicatos de cálcio com baixa
concentração de sílica**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Aprovada em Maringá, 24 de julho de 2025.

BANCA AVALIADORA:

Documento assinado digitalmente
 **VITOR SANTAELLA ZANUTO**
Data: 01/08/2025 18:59:37-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr. Vitor Santaella Zanuto - PFI/UEM
Coorientador - Presidente

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO SANDRINI**
Data: 01/08/2025 18:37:26-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr. Marcelo Sandrini - UTFPR-Pato Branco
Membro Externo

Documento assinado digitalmente
 **GABRIEL ANTONIO FLIZIKOWSKI SIQUEIRA**
Data: 01/08/2025 18:13:23-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr. Gabriel Antonio Flizikowski Siqueira - University of Ottawa
Membro Interno (Egresso PFI/UEM)

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

N244e	Nascimento, Lucas Silva do Estudo da eficiência quântica de luminescência do neodímio trivalente em vidros aluminossilicatos de cálcio com baixa concentração de sílica / Lucas Silva do Nascimento. -- Maringá, PR, 2025. 92 f. : il. color., figs., tabs. Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento. Coorientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2025. 1. Vidros dopados. 2. Teoria de Judd-Ofelt. 3. Terras raras. 4. Espelho térmico. 5. Espectroscopia óptica. I. Bento, Antonio Carlos , orient. II. Zanuto, Vitor Santaella, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título. CDD 23.ed. 530.412
-------	---

Dedico aos meus pais, Raimundo e Geliane, que construíram a base sobre a qual hoje realizo meus sonhos. Agradeço por não medirem esforços e por acreditarem em mim desde o primeiro passo.

*Não é o mais forte que sobrevive, nem
o mais inteligente, mas o que melhor
se adapta às mudanças.*

Charles Darwin

Resumo

A caracterização das propriedades ópticas de vidros dopados com íons de terras raras é fundamental para o desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos. Um parâmetro chave que governa o desempenho destes materiais é a eficiência quântica de luminescência (η), que frequentemente é limitada por processos não radiativos associados ao aumento da concentração de íons dopantes. Neste trabalho, foi realizada uma investigação da possível supressão de emissão por concentração em uma série de vidros do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO (LSCAS) dopados com diferentes concentrações de íons de Neodímio (Nd³⁺). A abordagem empregada consistiu na utilização de duas metodologias independentes para a determinação de η . Primeiramente, a teoria de Judd-Ofelt foi aplicada aos dados de espectroscopia de absorção para calcular as propriedades radiativas teóricas, que, em conjunto com as medidas de tempo de vida da fluorescência, permitiram uma primeira determinação da eficiência quântica. Adicionalmente, a técnica de espectroscopia de Espelho Térmico foi utilizada como um método fototérmico independente, baseado na relação entre a geração de calor e o comprimento de onda de excitação. O objetivo central do trabalho é, portanto, realizar uma análise comparativa dos resultados obtidos por essas duas rotas metodológicas distintas. Esta abordagem permite não apenas a determinação robusta da eficiência quântica, mas também a validação cruzada dos métodos para a investigação dos mecanismos de supressão por concentração no sistema de vidro estudado.

Palavras-chave: Vidros dopados, Terras raras, Espectroscopia óptica, Teoria de Judd-Ofelt, Espelho térmico.

Abstract

The characterization of the optical properties of rare-earth-doped glasses is fundamental for the development of new photonic devices. A key parameter governing the performance of these materials is the luminescence quantum efficiency (η), which is often limited by concentration-dependent non-radiative processes. In this work, an investigation of the concentration quenching mechanisms was carried out on a series of glasses from the CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO (LSCAS) system doped with different concentrations of Neodymium (Nd³⁺) ions. The employed approach consisted of using two independent methodologies for the determination of η . First, the Judd-Ofelt theory was applied to the absorption spectroscopy data to calculate the theoretical radiative properties, which, in conjunction with the fluorescence lifetime measurements, allowed for a first determination of the quantum efficiency. Additionally, the Thermal Mirror spectroscopy was used as an independent photothermal method, based on the relationship between heat generation and the excitation wavelength. The central objective of this work is, therefore, to perform a comparative analysis of the results obtained by these two distinct methodological routes. This approach allows not only for the robust determination of the quantum efficiency but also for the cross-validation of the methods used to investigate the concentration quenching mechanisms in the studied glass system.

Keywords: Doped Glasses, Rare-Earths, Optical Spectroscopy, Judd-Ofelt Theory, Thermal Mirror.

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, por me conceder força, fé e resiliência para superar todos os desafios desta jornada.

Aos meus pais, agradeço por todo o apoio, moral e financeiro. Sem a fé inabalável que depositaram em meus sonhos, esta etapa não seria possível. Sou grato por, mesmo com o pesar da distância, terem me apoiado a voar em busca dos meus objetivos.

À minha namorada, Daniele. É impossível traduzir em palavras o tamanho da minha gratidão. Obrigado por seu apoio em, literalmente, cada etapa desta caminhada. Pela parceria nos estudos e na vida, pelas noites em claro que passamos juntos, e por me suportar, mesmo sendo uma tarefa tão difícil. Agradeço pelos puxões de orelha que evitaram a procrastinação, pelas palavras de apoio e também pelas palavras duras nas horas necessárias. Você foi e é fundamental. Esta conquista é nossa.

Aos meus irmãos, Beatriz, Jessyca, Ronaldo, Emanuell e Kauã, que mesmo de longe, mantiveram uma torcida incessante e sempre acreditaram em mim.

Ao meu grande amigo, Alison. Mesmo à distância, sua torcida sempre se fez presente. Sua amizade é essencial e indispensável em minha vida.

Aos meus colegas de laboratório – Brenno, Jhonatan, Mari, Henrique, Robson, Marino e Tel, meu muito obrigado por todo o apoio e, principalmente, pela paciência em sanar minhas inúmeras dúvidas. Agradeço também a todos os professores do programa, cujos ensinamentos foram fundamentais.

Ao meu orientador, Professor Dr. Vitor Santaella Zanuto, expresso minha mais profunda gratidão. Mesmo ciente de minhas limitações e com seu tempo tão disputado, seu apoio foi constante, direcionando-me com sabedoria nos momentos em que me sentia perdido. Sua orientação foi crucial para a realização desta pesquisa.

Meus agradecimentos se estendem à CAPES, pelo fundamental apoio financeiro.

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
Introdução	2
1 Fundamentação	6
1.1 Materiais vítreos	6
1.2 Metais terras raras	13
1.3 Modelo de Judd-Ofelt	19
1.4 Espelho Térmico	26
1.4.1 Modelo teórico	29
2 Procedimentos Experimentais	42
2.1 Preparação das Amostras	42
2.2 Espectroscopia de Absorção	43
2.3 Espectroscopia de Fotoluminescência	45
2.4 Tempo de Vida da Fluorescência	46
2.5 Determinação da Densidade Numérica de Íons	47
2.6 Montagem Experimental de Espelho Térmico	49
3 Resultados e Discussão	52
3.1 Espectros de absorção óptica	52
3.2 Luminescência	54
3.3 Tempo de Vida	56

3.4	Análise de Judd-Ofelt e parâmetros de intensidade	58
3.4.1	Propriedades Radiativas e Eficiência Quântica	61
3.4.2	Resultados de Espelho Térmico	64
Conclusões		70
Referências Bibliográficas		72

Introdução

O desenvolvimento de novos materiais fotônicos é um dos pilares que sustentam o avanço tecnológico em diversas áreas estratégicas, incluindo telecomunicações, medicina, indústria de transformação e geração de energia [1, 2]. Entre os materiais mais promissores para estas aplicações, os vidros dopados com íons de terras raras (TR) destacam-se por sua versatilidade e por algumas de suas propriedades ópticas únicas [3, 4]. A matriz vítrea, por sua natureza amorfa, oferece um ambiente hospedeiro robusto e quimicamente estável [5], que pode ser produzida em grandes volumes e em formatos complexos, como fibras ópticas, a um custo relativamente baixo quando comparado aos cristais [6]. Quando dopados com íons TR, esses vidros se transformam em meios de ganho óptico ativos, capazes de absorver a energia luminosa em um determinado comprimento de onda e emití-la de forma coerente e eficiente em outro, constituindo a base para a fabricação de lasers de estado sólido e amplificadores ópticos [7, 8].

Dentre os diversos sistemas vítreos, os vidros óxidos, como os silicatos, boratos e fosfatos, são os mais estudados e consolidados [9]. No entanto, a busca por materiais com propriedades aprimoradas, maior estabilidade mecânica e térmica, maior solubilidade para os íons TR e ambientes locais que favoreçam a emissão de luz, ainda tem motivado a investigação de composições mais complexas. Neste contexto, os vidros do sistema aluminossilicato de cálcio com baixo teor de sílica (LSCAS) surgem como uma matriz particularmente interessante [10, 11]. A combinação de óxidos formadores (SiO_2 , Al_2O_3) e modificadores (CaO , MgO) permite a criação de uma rede vítrea com alta resistência mecânica e estabilidade térmica, ao mesmo tempo em que oferece um ambiente químico favorável para a incorporação de altas concentrações de íons dopantes.

O íon Neodímio trivalente (Nd^{3+}) é, sem dúvida, o mais importante e amplamente utilizado íon de terra rara para aplicações em lasers de estado sólido [12, 13]. Sua estrutura de níveis de energia, com destaque para a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ em torno de 1060 nm,

oferece uma combinação ideal de alta seção de choque de emissão, longo tempo de vida do estado excitado e um sistema de quatro níveis que facilita a obtenção da inversão de população necessária para a ação laser [14]. O sucesso de um material dopado com Nd^{3+} , no entanto, não depende apenas da existência dessas transições, mas sim da eficiência com que a energia absorvida é convertida em luz emitida.

Esta eficiência é quantificada por um parâmetro fundamental: a eficiência quântica de luminescência (η) [15]. Ela representa a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo material [16]. Um valor de η próximo de 100% indica um material com perdas não radiativas mínimas. No entanto, na prática, a emissão de luz sempre compete com processos não radiativos, que dissipam a energia na forma de calor (vibrações da rede ou fônons), diminuindo o valor de η e, consequentemente, o desempenho do dispositivo emissor.

O principal desafio no desenvolvimento de materiais laser de alta potência é o fenômeno da supressão por concentração (*concentration quenching*) [17]. Para obter um alto ganho óptico, é desejável incorporar a maior concentração possível de íons Nd^{3+} na matriz. Contudo, a partir de uma certa concentração, a distância média entre os íons torna-se pequena o suficiente para que processos de transferência de energia não radiativos, como a relaxação cruzada (*cross-relaxation*), tornem-se dominantes [18, 19]. Neste processo, um íon excitado transfere sua energia para um íon vizinho, resultando na perda da excitação para o canal de emissão desejado. Este fenômeno impõe um limite prático à concentração de dopante e, portanto, ao ganho do material.

Diante deste cenário, a caracterização precisa da eficiência quântica e a compreensão dos mecanismos de supressão tornam-se cruciais para o projeto e a otimização de novos vidros para aplicações fotônicas. A determinação de η em função da concentração de Nd^{3+} permite não apenas avaliar a qualidade intrínseca da matriz hospedeira, mas também determinar a concentração ideal que proporciona o equilíbrio perfeito entre alta absorção e eficiência máxima de emissão.

Para conduzir esta investigação, é necessária uma abordagem abrangente que integre diversas técnicas espectroscópicas e teóricas. A espectroscopia de absorção óptica é o ponto de partida, fornecendo as informações sobre os níveis de energia do íon. Estes dados servem como entrada para a teoria de Judd-Ofelt (JO) [20, 21, 22], um poderoso formalismo teórico que permite, a partir do espectro de absorção, calcular os parâmetros

de intensidade (Ω_λ) que descrevem a interação do íon com o ambiente do hospedeiro e, consequentemente, prever as propriedades radiativas do material, como o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) [23].

Paralelamente, a espectroscopia de emissão e as medidas de tempo de vida da fluorescência fornecem os dados experimentais sobre o comportamento do material. A medida do tempo de vida experimental (τ_{exp}) é particularmente importante, pois reflete a taxa de decaimento total, incluindo tanto os processos radiativos quanto os não radiativos. A comparação entre o tempo de vida radiativo teórico (calculado por JO) e o tempo de vida medido experimentalmente é um dos métodos mais empregados para a determinação da eficiência quântica ($\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{rad}}$) [24].

Adicionalmente, as técnicas fototérmicas, como a Lente Térmica (LT) e o Espelho Térmico (ET), oferecem uma rota alternativa e independente para a determinação de η [25]. Estes métodos baseiam-se na medição indireta do calor gerado na amostra devido aos processos não radiativos [26]. O método espectroscópico de Lente Térmica, que mede a variação do índice de refração com a temperatura, já é bem estabelecido na literatura como uma técnica precisa para a determinação de η [26]. A técnica de Espelho Térmico, que mede a deformação termoelástica da superfície, baseia-se em princípios físicos análogos [25]. No entanto, a aplicação do método espectroscópico de ET para a determinação da eficiência quântica em vidros dopados com terras raras representa uma abordagem inovadora e ainda pouco explorada.

Neste contexto, o presente trabalho propõe uma investigação sistemática das propriedades ópticas e da eficiência quântica de luminescência de um conjunto de amostras de vidro LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Nd^{3+} . A abordagem metodológica consistirá na caracterização espectroscópica das amostras por meio de medidas de absorção, emissão e tempo de vida da fluorescência, complementada pela determinação da eficiência quântica a partir da análise comparativa entre os tempos de vida radiativo e experimental. Por fim, a eficiência estimada será validada por meio de medidas independentes baseadas na técnica de transferência de energia (TE).

Os dados de absorção servirão como base para a aplicação do formalismo de Judd-Ofelt, a partir do qual serão calculadas as propriedades radiativas teóricas, incluindo as probabilidades de transição e o tempo de vida radiativo. Em paralelo, o tempo de vida experimental será determinado a partir das curvas de decaimento da luminescência, o que

permitirá um primeiro cálculo da eficiência quântica.

Como método de validação, a técnica de Espelho Térmico espectroscópico será empregada para obter um valor independente para a eficiência quântica. O objetivo final é realizar uma análise comparativa dos resultados obtidos pelos dois métodos, a fim de obter uma compreensão quantitativa e validada dos mecanismos de supressão por concentração no sistema LSCAS:Nd³⁺.

Capítulo 1

Fundamentação

1.1 Materiais vítreos

Vidros

Os vidros, por serem objetos extremamente comuns no nosso cotidiano, possuem uma definição trivial para a sociedade, pois, em temperatura ambiente, são entendidos como sólidos frágeis e, em geral, transparentes. No entanto, para uma definição mais rigorosa e amplamente aceita na ciência dos materiais, podemos afirmar que o vidro é um sólido amorfo, completamente desprovido de estrutura atômica periódica de longo alcance e que exibe um comportamento de transição vítrea em dada região de temperatura [27].

Sólido amorfo quer dizer que o vidro não possui uma organização atômica de longo alcance, ou seja, sua estrutura atômica é desordenada, o que difere de um cristal, onde há um arranjo de átomos com padrões regulares e repetitivos. Já a transição vítrea é um fenômeno que pode ocorrer em uma faixa de temperatura na qual um líquido super-resfriado, ou seja, um líquido resfriado abaixo da temperatura de fusão sem cristalizar, passa de um estado viscoso para um estado rígido e, na maioria das vezes, quebradiço, características estas típicas do vidro. A faixa de temperatura geralmente é caracterizada por uma temperatura específica, a qual é conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g) [28].

A temperatura de transição vítrea acaba ocasionando mudanças significativas em diversas características físicas, como o coeficiente de expansão térmica, calor específico, volume e entalpia. Para uma melhor compreensão do fenômeno de transição vítrea, va-

mos analisar o diagrama da Figura 1.1.

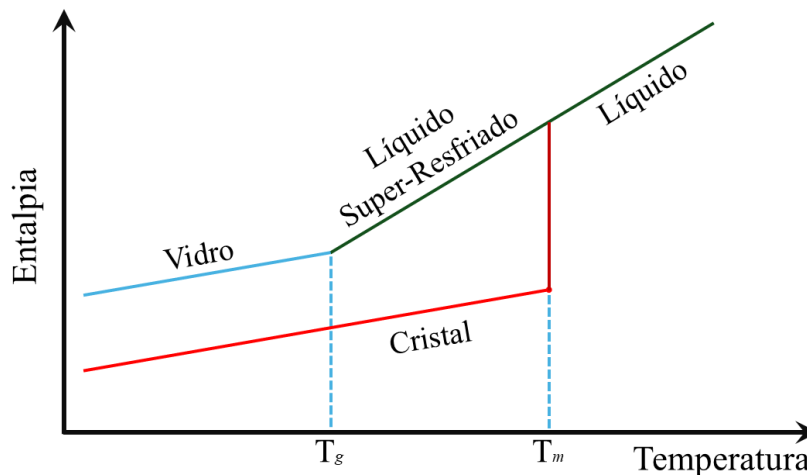


Figura 1.1: Efeito da temperatura na entalpia de formação de vidro ou cristal.

A Figura [fig:tg] mostra os possíveis comportamentos da entalpia em função da temperatura de um material em sua forma líquida, onde, ao resfriá-lo até à temperatura de fusão (T_m), a entalpia (assim como o volume) diminui gradualmente. Caso esse material permaneça nessa temperatura por tempo suficiente, os átomos do material se organizarão, ocorrendo uma diminuição significativa da entalpia (linha vermelha escura); assim, ocorre sua cristalização. Para ocorrer essa cristalização, necessitam-se de dois requisitos principais: um número suficientemente grande de núcleos cristalinos presentes na massa e uma taxa de crescimento cristalino suficientemente elevada; sendo assim, é de se esperar que exista uma região onde pode ocorrer esse processo de cristalização, cuja amplitude depende das características específicas do material. Dando sequência ao seu resfriamento, sua entalpia diminui a uma taxa menor (linha vermelho claro), uma vez que agora o material está no estado sólido.

Observando o outro comportamento no processo de resfriamento, caso a taxa de resfriamento seja suficientemente alta, não ocorrendo a cristalização, a massa líquida passa para o estado de líquido super-resfriado, mantendo a mesma taxa de diminuição da entalpia (linha verde). À medida que o resfriamento continua, as moléculas tornam-se cada vez menos móveis, ou seja, a viscosidade do sistema aumenta rapidamente. Em temperaturas suficientemente baixas, os grupos moleculares não conseguem se reorganizar rapidamente o suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico e o volume característico daquela temperatura, fazendo com que o material se comporte essencialmente como um sólido:

esse é o estado vítreo. Esse processo acontece em uma faixa de temperatura chamada região de transição vítrea, ou simplesmente faixa de T_g . Para temperaturas mais baixas que T_g , a taxa de variação da entalpia também diminui, novamente, porque o material agora está em estado sólido.

Composição do Vidro

O principal constituinte do vidro comum é a sílica (SiO_2), no entanto, dependendo da aplicação desejada, outros óxidos podem ser adicionados à matriz para modificar algumas propriedades, tais como ponto de fusão, viscosidade, resistência mecânica e durabilidade química. Em sua formulação típica, o vidro possui três classes de componentes: formadores de rede, modificadores de rede e intermediários. A interação desses componentes define as características finais da matriz formada, como o índice de refração, a transparência óptica, o coeficiente de expansão térmica e a resistência a reações químicas.

Formadores de rede são os principais responsáveis pela estrutura do vidro, são óxidos¹ capazes de formar, por si sós ou em combinação, a estrutura tridimensional desordenada que caracteriza o vidro. Um exemplo fundamental é o dióxido de silício (SiO_2 , sílica), que forma uma rede de tetraedros (SiO_4) interconectados. Outros formadores de rede importantes incluem o óxido de boro (B_2O_3), que forma unidades triangulares (BO_3) e tetraédricas (BO_4)⁻, o óxido de germânio (GeO_2), similar à sílica, o pentóxido de fósforo (P_2O_5), que forma tetraedros [PO_4], e sob certas condições (geralmente na presença de modificadores), o óxido de alumínio (Al_2O_3), que pode formar tetraedros (AlO_4) [29].

Os modificadores de rede são cátions, geralmente óxidos de metais alcalinos (Li_2O , Na_2O , K_2O), e alcalino-terrosos (MgO , CaO , SrO , BaO). Esses óxidos não formam uma rede vítrea individualmente, mas são adicionados aos formadores para alterar a estrutura e as propriedades. Sua função principal é romper as ligações entre as unidades formadoras (ex.: Si-O-Si ou B-O-B), criando oxigênios não ligantes (NBOs, do inglês *Non-Bridging Oxygens*). Os NBOs são átomos de oxigênio ligados a apenas um átomo formador de rede (ex.: Si ou B), e sua carga negativa é compensada pelos cátions modificadores (ex.: Na^+ ou Ca^{2+}) que se alojam nas lacunas da rede. A criação de NBOs diminui a conectividade e a rigidez da rede, o que geralmente resulta em menor viscosidade do material fundido, menor

¹ Aqui, abordamos apenas vidros óxidos, no entanto, não são apenas óxidos que são capazes de formar vidros. Existem os Fluoretos, Sulfetos, Selenetos Cloretos e Halogenetos, que também formam vidros em condições adequadas.

temperatura de transição vítrea (T_g), menor ponto de amolecimento e menor estabilidade química, mas também pode facilitar o processamento do vidro [30].

Os intermediários são componentes que, por si só, não conseguem formar uma rede vítrea, mas podem integrar-se à estrutura existente, substituindo parte dos formadores ou estabilizando a rede. Óxidos como o de alumínio (Al_2O_3), de titânio (TiO_2), de zircônio (ZrO_2) e de chumbo (PbO) exibem um comportamento duplo, ou seja, dependendo da composição geral do vidro e de sua concentração, eles podem atuar como formadores de rede, integrando-se à estrutura principal, como o Al^{3+} em coordenação tetraédrica, ou como modificadores, ocupando posições não estruturais da matriz vítrea.

O Al_2O_3 , por exemplo, pode substituir o Si^{4+} na rede tetraédrica, mas, para isso, requer a presença de cátions modificadores próximos, a fim de compensar a diferença de carga e manter a neutralidade eletrônica local. Sendo assim, a função dos intermediários é reforçar a estrutura vítrea, melhorar a resistência química e mecânica e modificar propriedades específicas, como a refratividade e a dureza. Por esses motivos, são amplamente utilizados em aplicações de alta performance, como fibras ópticas, vidros resistentes ao calor e materiais de laboratório [30].

Propriedades Luminescentes

A luminescência é um fenômeno físico e químico que descreve a emissão de fótons por uma dada substância, sendo que essa emissão não é ocasionada pelo estado térmico do material. Por este motivo, frequentemente, esse fenômeno pode ser descrito como “luz fria” ou “radiação de corpo frio”, como meio de distingui-la da incandescência, que é a emissão de ondas eletromagnéticas, ou fótons, devido à alta temperatura de um corpo, por exemplo, o filamento de uma lâmpada incandescente [31].

A luminescência ocorre quando elétrons de um átomo, molécula ou material estão em um estado eletronicamente excitado devido a alguma interação e ocorre uma transição para um estado de menor energia. Essa diferença de energia entre os níveis é liberada na forma de fótons. Ou seja, para que a luminescência ocorra, o sistema deve ser excitado primeiro, recebendo energia de uma fonte externa, para que os elétrons sejam promovidos a um estado de maior energia, sendo que a natureza dessa fonte é o critério principal para classificar os diferentes tipos de luminescência [31].

Tipos de Luminescência

Fotoluminescência: A excitação é causada pela absorção de fótons, o material absorve luz de um determinado comprimento de onda e, após um intervalo de tempo, emite luz. Este fóton emitido, geralmente, possui energia menor que o fóton absorvido, ou seja, seu comprimento de onda será maior; no entanto, há diversos processos eletrônicos que proporcionam a emissão de fótons mais energéticos, ou seja, com comprimentos de onda menores que o do fóton absorvido. A fotoluminescência é um dos tipos mais estudados e aplicados na ciência, sendo a base para fenômenos como a fluorescência e a fosforescência.

Quimiluminescência: A excitação resulta diretamente de uma reação química exotérmica. A energia liberada na reação química leva à formação de um produto intermediário ou final em um estado eletronicamente excitado, que então emite luz ao relaxar para o estado fundamental. Um exemplo clássico é a reação do luminol com um agente oxidante na presença de um catalisador (como íons de ferro no sangue), utilizada na ciência forense.

Bioluminescência: É um caso especial de quimiluminescência que ocorre em organismos vivos, por meio de reações bioquímicas específicas, geralmente catalisadas por enzimas (como a luciferase em vaga-lumes), que produzem luz. Exemplos incluem vaga-lumes, alguns fungos, águas-vivas e muitas criaturas marinhas.

Eletroluminescência: A excitação é provocada pela aplicação de um campo elétrico ou pela passagem de uma corrente elétrica através do material. É o princípio de funcionamento dos diodos emissores de luz (LEDs) e das telas OLED.

Catodoluminescência: A excitação é causada pelo bombardeio do material com um feixe de elétrons de alta energia. É o princípio básico dos tubos de raios catódicos, usados nas antigas televisões de tubo.

Radioluminescência: A excitação é induzida por radiação ionizante de alta energia (raios X, raios gama, partículas alfa e partículas beta). Materiais cintiladores são usados em detectores de radiação.

Termoluminescência: O material absorve energia (por exemplo, de radiação ionizante) e a armazena em “armadilhas” eletrônicas metaestáveis. A emissão de luz ocorre posteriormente, quando o material é aquecido, liberando a energia armazenada e permitindo que os elétrons relaxem ao estado fundamental. Essa propriedade é utilizada na datação arqueológica e na dosimetria.

Triboluminescência: Emissão de luz gerada por estresse mecânico, como fratura,

fricção ou impacto em certos cristais.

Sonoluminescência: Emissão de luz associada ao colapso de bolhas em um líquido quando submetido a ultrassom intenso.

Embora todos esses tipos compartilhem o princípio fundamental da emissão de luz a partir de estados excitados, a fotoluminescência receberá maior atenção na parte deste trabalho dedicada à luminescência, em função de sua importância para o estudo das propriedades dos materiais e para várias aplicações tecnológicas.

O Diagrama de Jablonski

A fotoluminescência, sendo a emissão de luz induzida pela absorção de radiação não ionizante, envolve uma sequência de processos eletrônicos e vibracionais que podem ser representados visualmente por meio do Diagrama de Jablonski. Esse diagrama descreve os estados eletrônicos de uma molécula, bem como as transições possíveis entre eles. Os estados estão organizados verticalmente conforme o nível de energia e horizontalmente de acordo com a multiplicidade de spin, como ilustrado na Figura 1.2.

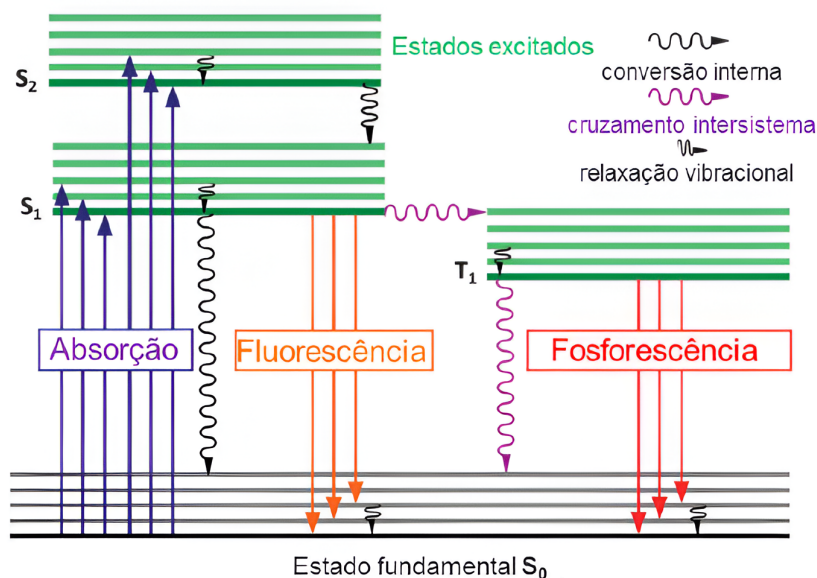


Figura 1.2: Diagrama de Jablonski representando os principais estados eletrônicos e processos de transição.

Fonte: Reproduzido de Martins e Ronconi (2017) [32].

A Figura 1.2 ilustra o Diagrama de Jablonski, começando pelo estado fundamental, rotulado como S_0 . Nesse estado, todos os elétrons estão emparelhados, ou seja, a soma dos spins individuais resulta em zero, e dizemos que este é um estado singlete, pois sua

multiplicidade é dada por $m = 2S + 1 = 1$ (em que S é o número total de spins, que neste caso é zero).

Ao absorver um fóton, a molécula realiza uma transição muito rápida de S_0 para um dos estados excitados singletos, S_1 ou S_2 . Esses destinos são denominados estados excitados, sendo que tanto S_1 quanto S_2 possuem multiplicidade de spin igual a 1, mas diferem em energia, com S_2 geralmente mais energético do que S_1 .

Em seguida, dentro do próprio estado S_2 , ocorre uma relaxação vibracional, um processo ultrarrápido da ordem de $\sim 10^{-12}$ s no qual a molécula dissipa parte da energia para o ambiente, relaxando até o nível mais baixo de S_2 . Após isso, pode ocorrer uma conversão interna (*Internal Conversion* - IC), uma transição não radiativa de S_2 para S_1 . Nesse caso, a relaxação vibracional assegura que o elétron atinja o nível mais baixo de S_1 antes de qualquer emissão radiativa [33].

Quando o elétron se encontra no nível mais baixo de S_1 , duas rotas principais de perda de energia para o ambiente são possíveis:

1. Fluorescência: ocorre a emissão de um fóton correspondente à transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0$, esta transição é permitida pelas regras de seleção de spin, pois mantém a multiplicidade = 1, geralmente, ocorre em uma escala de tempo rápida, aproximadamente entre $\sim 10^{-9}$ e 10^{-7} s. Como a relaxação vibracional em S_1 ocorre antes da emissão, o fóton emitido possui energia menor, isto é, comprimento de onda maior do que o fóton absorvido, fenômeno conhecido como transição Stokes [34].

2. Cruzamento Intersistema (*Intersystem Crossing*, ISC): alternativamente, parte dos elétrons em S_1 pode sofrer uma transição não-radiativa para o estado tripleto de menor energia, T_1 , nesse estado, ocorre mudança na multiplicidade de spin: em T_1 , dois elétrons estão desemparelhados, resultando em $S = 1$ e, portanto, multiplicidade $m = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, por esse motivo, esses estados são chamados de tripletos, como a ISC envolve mudança de spin, ela é proibida, sendo, portanto, menos provável e mais lenta do que a fluorescência, no entanto, a interação spin-órbita, que se intensifica com átomos pesados, pode facilitar essa transição [34, 35].

Uma vez populado, o estado T_1 também possui níveis vibracionais internos e sofre relaxação vibracional até o nível mais baixo. Finalmente, ocorre a fosforescência, isto é, a emissão radiativa $T_1 \rightarrow S_0$. Essa transição também envolve uma mudança na multiplicidade de spin (de 3 para 1), sendo igualmente proibida pelas regras de seleção, o

que explica sua extrema lentidão comparada à fluorescência, variando da ordem de microssegundos a segundos. É justamente essa lentidão que faz a fosforescência persistir visivelmente mesmo após a remoção da fonte de excitação .

1.2 Metais terras raras

Definição e classificação dos elementos terras raras

Os metais terras raras (TRs), também referidos como elementos de terras raras, são um conjunto de 17 elementos químicos que apresentam características físico-químicas bastante semelhantes. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), este conjunto inclui os 15 elementos lantanídeos, com números atômicos que variam de 57 (lantânio, La) a 71 (lutécio, Lu), além do escândio (Sc, $Z = 21$) e do ítrio (Y, $Z = 39$) (as inclusões do escândio e do ítrio são justificadas pelas suas presenças comuns nos mesmos minerais que os lantanídeos e pela similaridade de suas propriedades químicas e físicas [36]).

Os lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo da subcamada eletrônica 4f, o que lhes confere características eletrônicas e espectroscópicas únicas. Em geral, os TRs são subdivididos em duas categorias principais, com base em seus pesos atômicos, propriedades químicas e ocorrência geológica. Os TRs leves incluem os elementos lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm) e samário (Sm), que tendem a ser mais abundantes na crosta terrestre. Já os TRs pesados compreendem o európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), além do ítrio (Y). Esses elementos pesados são, em geral, menos abundantes e, por isso, mais valiosos, principalmente devido à sua escassez relativa e às aplicações tecnológicas específicas nas quais são utilizados [37].

Apesar da designação histórica de terras raras, que surgiu do fato de terem sido inicialmente isolados como óxidos “terras” e por serem considerados difíceis de obter, “raros”. A maioria desses elementos não é, de fato, rara na crosta terrestre. Um exemplo disso é o cério ser mais abundante que o cobre, e até mesmo o túlio, um dos mais raros, é mais abundante que a prata [38]. A dificuldade de obtê-los consiste na sua dispersão e na complexidade dos processos de separação e purificação, que demandam tecnologias avançadas e geram desafios ambientais significativos.

A presença de TRs na crosta terrestre é ampla, ocorrendo em vários ambientes geológi-

cos, embora nem sempre em quantidades que justifiquem economicamente sua exploração. Os principais minerais portadores de TRs são a monazita, a bastnasita e o xenótimo, além de argilas de adsorção iônica [39].

- **Monazita:** Trata-se de um fosfato de TRs, composto principalmente por cério, lantânio e neodímio. Surge em depósitos de areias densas de origem marinha e fluvial, sendo um subproduto frequente da extração de titânio e zircônio. Existem grandes depósitos na Índia, no Brasil e na Austrália.
- **Bastnasita:** É um fluorcarbonato de TRs, com alta concentração de cério, lantânio e neodímio. É a principal fonte de TRs leves e é encontrada em depósitos de carbonatitos, como o famoso depósito de Bayan Obo, na China, que detém a maior parte das reservas mundiais.
- **Xenótimo:** É um fosfato de ítrio e TRs pesadas, sendo uma importante fonte de ítrio, disprósio e térbio. Ocorre em pegmatitos e depósitos de areias pesadas.
- **Argilas de Adsorção Iônica (*Ionic Adsorption Clays* - IACs):** Encontradas principalmente no sul da China, essas argilas são formadas pelo intemperismo de rochas graníticas e são ricas em TRs pesadas, que são adsorvidas nas superfícies dos minerais de argila. A extração dessas argilas é relativamente mais simples, mas a China tem restringido sua exportação devido a preocupações ambientais [40, 41].

A distribuição global das reservas de TRs é bastante concentrada, com a China dominando a produção mundial há décadas. Outros países com reservas significativas incluem o Brasil, o Vietnã, a Rússia, a Índia, a Austrália e os Estados Unidos. A dependência global da China para o fornecimento de TRs tem gerado preocupações geopolíticas e impulsionado a busca por novas fontes e tecnologias de extração em outras regiões.

A extração mineral de TRs envolve processos complexos e, muitas vezes, ambientalmente desafiadores. Após a mineração do minério, a primeira etapa é a concentração, que pode ser realizada por flotação, separação magnética ou gravimétrica. Em seguida, o concentrado é submetido a processos de lixiviação ácida ou alcalina para dissolver os TRs. A separação e purificação dos elementos individuais são as etapas mais críticas e complexas. Devido às suas propriedades químicas muito semelhantes, normalmente se utiliza a extração por solventes, um processo que envolve múltiplas etapas de contato

líquido-líquido e que gera grandes volumes de resíduos ácidos e efluentes contendo metais pesados e radioativos, como tório e urânio, frequentemente associados aos TRs [42].

Propriedades físico-químicas gerais

As propriedades físico-químicas dos metais TRs estão intrinsecamente ligadas à sua configuração eletrônica, particularmente ao preenchimento da subcamada 4f. Embora os elétrons da 4f estejam localizados em camadas internas, como ilustrado na Figura 1.3, e sejam blindados pelos elétrons $5s^2$ e $5p^6$, eles são os principais responsáveis pelas características magnéticas e ópticas específicas desses elementos. A similaridade química entre os lantanídeos é uma consequência direta dessa blindagem, que minimiza a influência do ambiente químico externo sobre os elétrons 4f [43], e proporciona as seguintes características:

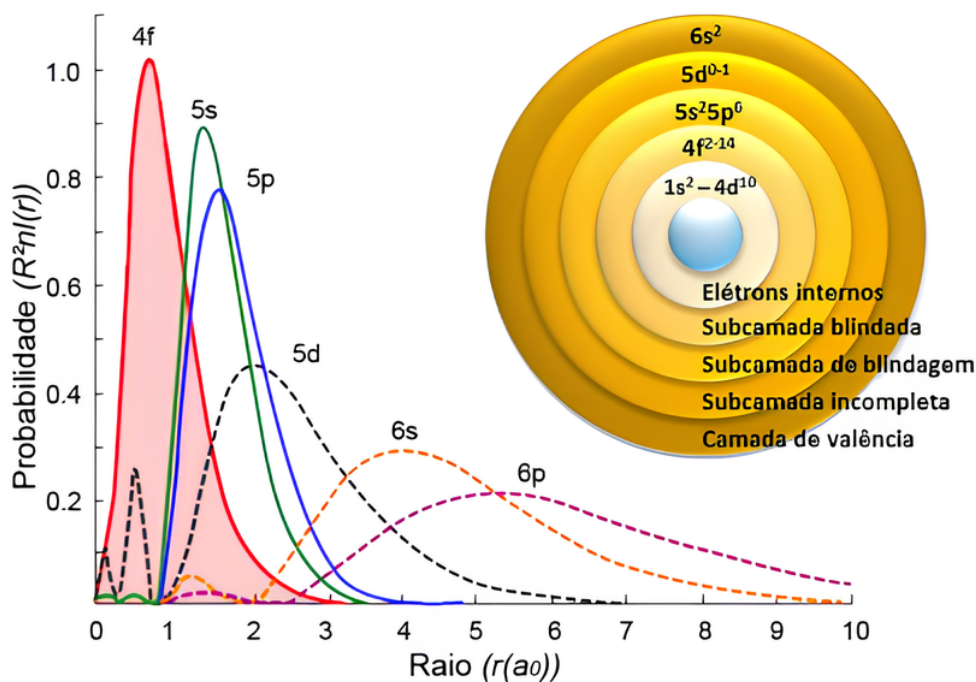


Figura 1.3: Distribuição radial probabilística dos orbitais 4f, 5s, 5p e 6s, mostrando como os elétrons 4f estão protegidos pelas camadas mais externas.

Fonte: Reproduzido de Merízio (2019)[44].

- **Raios Iônicos:** Uma das características mais notáveis dos lantanídeos é a *contração lantanídica*. À medida que o número atômico aumenta ao longo da série dos lantanídeos, o raio iônico dos íons trivalentes Ln^{3+} diminui gradualmente, isso ocorre devido ao aumento da carga nuclear efetiva, que atrai os elétrons 4f mais fortemente,

resultando em uma diminuição do tamanho iônico. Essa contração tem implicações significativas na química de coordenação e na separação desses elementos [45].

- **Valência e Estados de Oxidação:** O estado de oxidação mais comum e estável para todos os lantanídeos é +3. Isso se deve à perda dos dois elétrons da subcamada 6s, e de um elétron da 5d ou 4f no caso do cério e do térbio em certas condições, resultando em uma configuração eletrônica mais estável. No entanto, alguns lantanídeos podem apresentar outros estados de oxidação, como +2 (európio, samário, itérbio) ou +4 (cério, praseodímio, térbio), embora sejam menos comuns e geralmente menos estáveis. Esses estados de oxidação alternativos são importantes em certas aplicações, como em catalisadores e materiais luminescentes [46].
- **Estrutura Eletrônica:** A configuração eletrônica geral dos lantanídeos pode ser representada como $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, onde $[\text{Xe}]$ denota a configuração do xenônio e n varia de 0 para o lantânio, que não possui elétrons 4f, a 14 para o lutécio, que possui a subcamada 4f completamente preenchida. Os elétrons 4f são os responsáveis pelas propriedades magnéticas e ópticas, pois suas transições eletrônicas e interações com campos magnéticos externos definem o comportamento desses elementos [47].
- **Magnetismo:** Muitos íons lantanídeos exibem propriedades paramagnéticas devido à presença de elétrons desemparelhados na subcamada 4f. O momento magnético de um íon lantanídeo é determinado pela soma dos momentos magnéticos orbital e de spin dos elétrons 4f. Essa característica é explorada na fabricação de ímãs permanentes de alta performance, como os ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB), que são os mais potentes conhecidos [47].
- **Luminescência:** A luminescência é uma propriedade proeminente de muitos íons lantanídeos, especialmente quando incorporados em matrizes sólidas. As transições eletrônicas entre os níveis de energia 4f-4f são responsáveis pela emissão de luz em comprimentos de onda específicos, resultando em cores puras e estreitas. A blindagem dos elétrons 4f pelos orbitais externos $5s^2$ e $5p^6$ minimiza o alargamento das bandas de emissão e absorção, tornando esses íons ideais para aplicações em lasers, fósforos e dispositivos ópticos. A eficiência quântica da luminescência é influenciada pela matriz hospedeira e pela presença de outros íons, que podem atuar como sensibilizadores ou supressores de emissão [48].

Neodímio

O neodímio é um dos elementos lantanídeos leves, que se destaca por suas propriedades magnéticas e ópticas excepcionais, tornando-se um componente crucial em diversas tecnologias de ponta. Sua importância reside, em grande parte, na sua configuração eletrônica e no comportamento espectroscópico resultante. O neodímio, na sua forma iônica trivalente (Nd^{3+}), possui a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^3$. Os três elétrons desemparelhados na subcamada 4f são os principais responsáveis pelas propriedades magnéticas e ópticas do íon. Esses elétrons da 4f são blindados pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, o que resulta em transições eletrônicas 4f-4f que são relativamente insensíveis ao ambiente químico externo, produzindo bandas de absorção e emissão estreitas e bem definidas [49].

O comportamento espectroscópico do Nd^{3+} é caracterizado por transições eletrônicas que ocorrem dentro da subcamada 4f. Essas transições, embora formalmente proibidas pelas regras de seleção de Laporte, que governam transições entre orbitais de mesma paridade, tornam-se permitidas devido à mistura de estados de paridade oposta induzida por vibrações da rede cristalina ou por interações com o campo ligante. As transições mais intensas e estudadas do Nd^{3+} ocorrem na região do visível e infravermelho próximo, sendo a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, em torno de 1064 nm, particularmente importante para aplicações em lasers [50]. Um diagrama de níveis de energia simplificado é apresentado na Figura 1.4.

Em óptica e espectroscopia de estado sólido, o Nd^{3+} é amplamente utilizado como dopante em diversas matrizes hospedeiras, vítreas e cristalinas, sendo a mais conhecida a granada de ítrio-alumínio (YAG), que já é muito utilizada em lasers de estado sólido devido à sua capacidade de emitir luz em comprimentos de onda específicos, com alta eficiência quântica.

Os íons Nd^{3+} desempenham um papel fundamental em diversas aplicações tecnológicas devido às suas propriedades espectroscópicas. Em sistemas laser, destacam-se os dispositivos baseados em Nd:YAG e Nd:vidro, amplamente utilizados em contextos industriais, médicos e de pesquisa. Graças à sua alta potência e versatilidade, a principal transição responsável pela emissão laser ocorre entre os níveis $^4F_{3/2}$ e $^4I_{11/2}$, resultando em radiação com comprimento de onda próximo de 1064 nm, amplamente empregada em aplicações comerciais e científicas [51]. Além disso, o Nd^{3+} também é utilizado como meio ativo em amplificadores ópticos para sistemas de comunicação por fibra óptica, contribuindo para

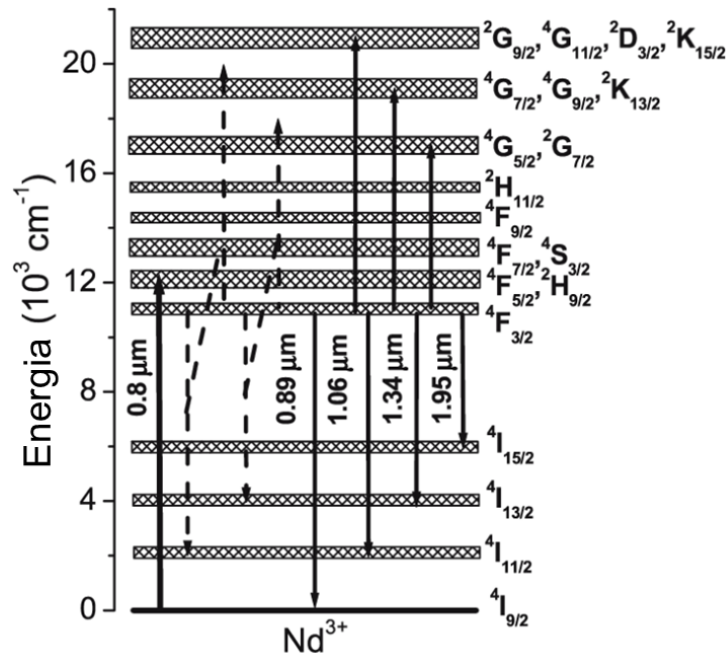


Figura 1.4: Diagrama de níveis de energia simplificado do Nd^{3+} .

o reforço da intensidade do sinal transmitido [52]. Outra aplicação relevante é no desenvolvimento de sensores luminescentes, especialmente para a medição de temperatura, bem como em técnicas de imagiologia biomédica, onde sua emissão é explorada para a obtenção de imagens com maior sensibilidade [53].

A dopagem de materiais vítreos com Nd^{3+} é uma área de pesquisa intensa devido à versatilidade das matrizes vítreas, que permitem a incorporação de altas concentrações de íons TRs e a fabricação de componentes ópticos complexos. Em vidros, o Nd^{3+} exibe um comportamento espectroscópico ligeiramente diferente do que em cristais, devido à natureza amorfa da matriz, que resulta em uma distribuição de sítios para o íon. Isso leva a um alargamento das bandas de absorção e emissão, mas ainda mantém a alta eficiência quântica [12].

A sensibilidade à simetria local e às ligações químicas é um aspecto crucial no estudo do Nd^{3+} em vidros. Pequenas variações na composição do vidro ou no processo de fabricação podem alterar o ambiente local do íon, influenciando diretamente o desdobramento dos níveis de energia pelo campo cristalino e, conseqüentemente, as propriedades ópticas do material. A otimização da matriz vítrea para maximizar a eficiência de luminescência e a vida útil dos estados excitados do Nd^{3+} é um objetivo-chave na pesquisa de materiais ópticos [54].

Em resumo, o neodímio, com sua configuração eletrônica $4f^3$ e suas propriedades

espectroscópicas únicas, é um elemento terra rara de importância estratégica inegável. Sua aplicação em lasers de estado sólido o posiciona como um dos pilares para o avanço tecnológico em diversas áreas, e a pesquisa contínua sobre seu comportamento em diferentes matrizes continua a abrir novas fronteiras para o desenvolvimento de materiais com funcionalidades aprimoradas.

1.3 Modelo de Judd-Ofelt

Fundamentos e contexto histórico da Teoria de Judd-Ofelt

A compreensão das propriedades espectroscópicas dos íons TRs sempre representou um desafio significativo para a ciência. Mesmo antes da invenção do laser, os espectros desses elementos já intrigavam físicos e químicos. Em 1937, J.H. Van Vleck publicou o artigo *“The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids”*, no qual descreveu o caráter enigmático das linhas espectrais extremamente nítidas dos íons TRs, que pareciam contradizer as regras estabelecidas pela teoria quântica [55].

A parte central desse enigma estava relacionada às transições eletrônicas dentro da camada 4f. De acordo com a chamada regra de seleção de Laporte, as transições ópticas são permitidas apenas entre estados eletrônicos que possuem paridades opostas, ou seja, um estado com paridade par só pode se conectar a um estado com paridade ímpar, e vice-versa. A paridade, aqui, refere-se à simetria das funções de onda eletrônicas. Uma função de paridade par permanece inalterada quando todas as coordenadas espaciais são invertidas, enquanto uma função de paridade ímpar, por sua vez, muda de sinal nessa inversão.

No caso dos íons TRs, as transições ópticas mais relevantes ocorrem dentro da camada 4f, ou seja, entre estados que possuem a mesma paridade. Assim, segundo a regra de Laporte, essas transições deveriam ser proibidas ou bastante improváveis, resultando em linhas espectrais muito sutis.

Entretanto, as observações experimentais contrariavam essa expectativa, já que as linhas espectrais dos TRs eram não apenas extremamente nítidas, mas também relativamente intensas. Diante desse aparente paradoxo, várias hipóteses foram levantadas para explicar o fenômeno:

1. A possibilidade de que as transições observadas envolvessem mudanças da camada

4f para a camada 5d, o que permitiria a mudança de paridade;

2. A ocorrência de processos ópticos alternativos, como transições induzidas por efeitos magnéticos ou quadrupolares;

3. A possibilidade de que as transições dentro da própria camada 4f pudessem ocorrer, apesar da proibição teórica, mediante algum mecanismo que violaria a regra de Laporte.

A primeira hipótese foi descartada, pois as transições entre as camadas 4f e 5d resultariam em linhas espectrais muito mais largas do que as observadas. A segunda hipótese, embora válida, também não explicava toda a intensidade detectada, já que os processos magnéticos e quadrupolares são intrinsecamente muito pouco intensos. Restava, portanto, considerar a terceira possibilidade de que, de alguma forma, as transições dentro da camada 4f estivessem sendo forçadas a ocorrer, apesar da proibição teórica [20, 21].

A explicação proposta por Van Vleck, e posteriormente formalizada e desenvolvida por Broer e colaboradores ao longo das décadas seguintes, reside na influência do campo cristalino sobre os íons TRs quando incorporados a sólidos [56]. Em um átomo isolado, as funções de onda eletrônicas possuem paridade bem definida, e a regra de Laporte se mantém rigorosamente válida. No entanto, quando o íon está inserido em uma matriz sólida, a simetria do campo elétrico ao seu redor pode ser significativamente alterada.

Especificamente, se o ambiente ao redor do íon não possuir um centro de simetria, ou seja, se for não-centrossimétrico, surgem componentes assimétricas no desenvolvimento do campo cristalino em torno da posição do íon, conhecidas como termos de paridade ímpar. Esses termos são essenciais, pois possibilitam o acoplamento entre estados de paridades diferentes, fazendo com que as funções de onda deixem de ter uma paridade bem definida e passem a apresentar uma natureza mista. Esse fenômeno de mistura de paridade relaxa a regra de Laporte e permite que transições antes proibidas, como as da camada 4f para ela mesma, ocorram com maior probabilidade. Assim, o campo cristalino não-centrossimétrico atua como um mecanismo que viabiliza a observação das intensas linhas espectrais características dos TRs em sólidos, mesmo que elas fossem proibidas no caso de átomos isolados [57].

Embora Van Vleck tenha proposto essa explicação já em 1937, a elaboração matemática completa e rigorosa desse fenômeno só seria possível cerca de 25 anos depois e isso se deve, principalmente, à ausência de ferramentas matemáticas adequadas para lidar com a enorme complexidade dos espectros eletrônicos de sistemas multieletrônicos, como os

íons lantanídeos. O avanço decisivo veio com os trabalhos fundamentais de Giulio Racah, na década de 1940, que introduziram os métodos de representação e manipulação de operadores por meio de tensores irredutíveis. Essas ferramentas permitiram descrever de forma sistemática as interações entre os elétrons e calcular as probabilidades de transições eletrônicas em sistemas complexos [58, 59, 60].

Outro fator determinante foi o advento dos computadores, que, a partir de 1959, tornaram possível a tabulação sistemática e precisa dos coeficientes necessários para descrever o acoplamento de momento angular entre elétrons. Essa base computacional foi essencial para que, na década seguinte, viesse a surgir a Teoria de Judd-Ofelt, desenvolvida de forma independente por Brian Judd e George Ofelt, ambos publicando seus trabalhos em 1962. A Teoria de Judd-Ofelt (JO) representa, até hoje, um dos marcos mais importantes na descrição quantitativa das intensidades de transições ópticas de íons TRs. Sua principal contribuição está na formulação de um método sistemático para calcular as probabilidades de transição, mesmo para processos forçados pela distorção do campo cristalino [20, 21].

Essa teoria se baseia na aplicação de operadores conhecidos como tensores irredutíveis e na consideração das perturbações induzidas pelo ambiente cristalino. Além disso, a Teoria de JO permite a extração de parâmetros experimentais conhecidos como parâmetros de JO, o que possibilita quantificar algumas propriedades ópticas importantes, como seções de absorção e tempos de vida radiativos. Dessa forma, a Teoria de JO se tornou uma ferramenta indispensável para a engenharia e o desenvolvimento de materiais ópticos, especialmente em aplicações envolvendo lasers, amplificadores ópticos e sensores baseados em íons lantanídeos.

Com o contexto histórico e os fundamentos teóricos da Teoria de JO estabelecidos, avançamos agora para a sua aplicação prática. Nesta etapa, abordaremos os cálculos espectroscópicos necessários para extrair os parâmetros característicos da teoria a partir de dados experimentais. A partir desses dados, será possível determinar propriedades ópticas importantes, como as intensidades de linha e os tempos de vida radiativos, informações fundamentais para a estimativa da eficiência quântica de luminescência dos materiais estudados.

Parâmetros espectroscópicos via Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt permite calcular a probabilidade de transições entre diferentes níveis de energia dos íons TRs. A partir dessas probabilidades, é possível determinar parâmetros ópticos importantes do material, como os tempos de vida radiativos e as razões de ramificação das emissões. Para aplicar essa teoria de forma confiável, é essencial contar com medidas precisas dos espectros de absorção, especialmente das bandas associadas a transições eletrônicas.

O passo inicial da análise é a determinação da intensidade de linha experimental, também chamada de força de linha ou *linestrength*, representada por S_{exp} . Essa grandeza é obtida a partir da integração do coeficiente de absorção em torno das bandas de interesse. A equação que relaciona os dados experimentais com o modelo teórico é dada por,

$$S_{\text{exp}} = \frac{3hc(2J+1)n}{8\pi^3e^2N} \frac{9}{\bar{\lambda}(n^2+2)^2} \int k(\lambda) d\lambda. \quad (1.1)$$

Nesta expressão, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, e é a carga do elétron, N representa a concentração de íons dopantes no material e J é o número quântico total do nível inicial da transição. O termo n é o índice de refração do meio, enquanto $\bar{\lambda}$ representa o comprimento de onda médio da transição. A integral $\int k(\lambda) d\lambda$ corresponde à área do pico de absorção, isto é, o coeficiente de absorção integrado da banda de interesse. O fator $\frac{9}{(n^2+2)^2}$ representa a correção de campo local, necessária para ajustar a interação entre o campo elétrico incidente e o ambiente dielétrico que envolve os íons dopantes [61].

Com as intensidades experimentais em mãos, o próximo passo da análise de JO é a determinação da força de linha teórica, representada por S_{cal} . Essa grandeza descreve a intensidade esperada para uma transição entre os níveis de energia de um íon dopante, considerando apenas as contribuições do dipolo elétrico. A força de linha teórica para uma transição do nível J para o nível J' é dada por,

$$S_{\text{cal}}(J, J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2. \quad (1.2)$$

Nessa equação, os índices $t = 2, 4, 6$ correspondem às ordens do tensor de transição permitida por dipolo elétrico. Os parâmetros Ω_t são os chamados parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, que carregam informações sobre o ambiente local ao redor do íon

dopante, como a simetria do sítio e a natureza da ligação química. Esses parâmetros são obtidos por ajuste numérico, minimizando a diferença entre os valores experimentais e teóricos das forças de linha.

O termo $\left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2$ representa o quadrado do elemento de matriz reduzido do operador tensorial $U^{(t)}$, avaliado entre os estados iniciais e finais da transição. Esses elementos dependem apenas das propriedades intrínsecas do íon TR e são geralmente calculados utilizando a aproximação de acoplamento intermediário. Um aspecto importante é que esses valores são praticamente constantes, independentemente do material hospedeiro, o que torna a teoria aplicável a diferentes matrizes [62].

Essa formulação teórica fornece, portanto, a base para o ajuste dos parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , os quais descrevem quantitativamente como o ambiente influencia a intensidade das transições ópticas do íon.

A qualidade do ajuste entre os valores experimentais S_{exp} e os valores teóricos S_{cal} é quantificada por meio do desvio quadrático médio, denotado por δ_{rms} . Esse parâmetro é fundamental para avaliar a precisão da análise de JO, indicando o quão bem os parâmetros Ω_t reproduzem os dados experimentais. O desvio quadrático médio é calculado da seguinte forma,

$$\delta_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_j (S_{\text{cal},j} - S_{\text{exp},j})^2}{\sum_j S_{\text{exp},j}^2}}. \quad (1.3)$$

Aqui, o índice j refere-se a todas as transições consideradas na análise. O numerador representa o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores teóricos e experimentais, enquanto o denominador normaliza esse valor pela soma dos quadrados das intensidades experimentais. Assim, δ_{rms} fornece uma medida relativa do erro de ajuste [62].

Um valor pequeno de δ_{rms} indica que os parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 representam bem o comportamento espectroscópico do íon dopante na matriz vítrea estudada. Portanto, esse índice não apenas avalia a qualidade do modelo ajustado, assim como também confere confiabilidade aos parâmetros extraídos, que serão utilizados em etapas posteriores da análise, como o cálculo do tempo de vida radiativo e da razão de ramificação.

Com base nos parâmetros espectroscópicos extraídos da análise de JO, é possível também calcular a probabilidade de transição radiativa entre dois níveis de energia eletrônica. A expressão geral para a taxa de emissão espontânea $A(J'; J)$, considerando as contribui-

ções de dipolo elétrico e magnético, é dada por,

$$A(J'; J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J' + 1)\bar{\lambda}^3} \left[n \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S_{\text{ED}} + n^2 S_{\text{MD}} \right]. \quad (1.4)$$

Na Equação (1.4), os termos S_{ED} e S_{MD} representam, respectivamente, as forças de linha associadas às transições de dipolo elétrico e magnético. A correção de campo local é aplicada ao termo do dipolo elétrico pela multiplicação por $n(n^2 + 2)^2/9$.

No caso específico do íon Nd^{3+} , a contribuição de transições de dipolo magnético é geralmente insignificante em comparação com a de dipolo elétrico, especialmente nas regiões espectrais de interesse tecnológico, assim, o termo S_{MD} pode ser desprezado [63, 64, 65], e a expressão para a taxa de emissão radiativa se reduz a,

$$A(J'; J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J' + 1)\bar{\lambda}^3} n \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S_{\text{cal}}. \quad (1.5)$$

Essa forma simplificada será empregada nas etapas seguintes desta análise para o cálculo do tempo de vida radiativo e das razões de ramificação.

Uma vez determinadas as probabilidades de transição radiativa $A(J' \rightarrow J)$, é possível calcular a razão de ramificação $\beta(J' \rightarrow J)$, que indica a fração da emissão radiativa total advinda de um dado nível excitado J' que ocorre por meio de uma transição específica para um nível inferior J . Em termos físicos, essa razão representa a eficiência relativa de uma transição em comparação com todas as demais emissões possíveis a partir do mesmo nível excitado. A razão de ramificação é expressa por,

$$\beta(J' \rightarrow J) = \frac{A(J' \rightarrow J)}{\sum_J A(J' \rightarrow J)}. \quad (1.6)$$

O numerador representa a taxa de emissão espontânea do nível J' para o nível J , enquanto o denominador consiste na soma de todas as probabilidades radiativas possíveis a partir de J' para os níveis finais permitidos pela seleção de paridade e pela conservação do momento angular.

De um ponto de vista prático, a razão de ramificação é uma ferramenta essencial para identificar quais transições são mais prováveis e energeticamente favorecidas. Seu valor é adimensional e varia entre 0 e 1, sendo útil na avaliação da qualidade de linhas de emissão específicas. Por exemplo, na escolha de comprimentos de onda para lasers, transições com alto valor de β tendem a dominar o espectro de emissão e são preferidas em aplicações

ópticas que exigem alta eficiência e seletividade espectral [66].

A partir das probabilidades de transição radiativa obtidas, também se pode estimar o tempo de vida radiativo τ_r do nível excitado J' . Esse parâmetro representa o tempo médio que o íon permanece no estado excitado antes de decair espontaneamente por emissão de fóton para quaisquer níveis finais permitidos. O tempo de vida radiativo é definido pela relação inversa da soma das taxas de transições radiativas saindo do nível J' , conforme a equação,

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_J A(J' \rightarrow J)} . \quad (1.7)$$

Esse valor caracteriza a contribuição puramente radiativa para o decaimento do nível excitado, desconsiderando mecanismos não-radiativos, como relaxações por fônons, transferência de energia entre íons ou interação com defeitos estruturais.

Com o valor de τ_r devidamente determinado, é possível estimar a eficiência quântica radiativa η do nível excitado J' , um parâmetro essencial para a avaliação do desempenho espectroscópico de materiais dopados com íons TRs [67]. Essa eficiência expressa a fração das excitações que resultam efetivamente na emissão de fótons e é definida como a razão entre o tempo de vida de fluorescência medido experimentalmente, τ_f , e o tempo de vida radiativo teórico, τ_r ,

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_r} . \quad (1.8)$$

O valor de η varia no intervalo $0 \leq \eta \leq 1$, onde valores próximos da unidade indicam que o decaimento do nível excitado ocorre predominantemente por vias radiativas, com perdas mínimas por processos não-radiativos.

Dessa forma, a teoria de JO fornece não apenas uma descrição quantitativa das intensidades de transições ópticas, mas também uma estrutura teórica consistente para a análise da eficiência quântica de materiais dopados. A determinação dos parâmetros Ω_λ , das razões de ramificação β e do tempo de vida τ_r permite compreender e otimizar o desempenho de dispositivos ópticos, como lasers, amplificadores ópticos e emissores de luz baseados em íons TRs incorporados em matrizes vítreas ou cristalinas.

1.4 Espelho Térmico

Contexto histórico da técnica de Espelho Térmico

A técnica de espelho térmico, ou *thermal mirror*, é uma técnica fototérmica não destrutiva, desenvolvida para a caracterização de propriedades térmicas e ópticas de materiais. Seu desenvolvimento tem origem na convergência entre os estudos de condução térmica induzida por radiação laser e na observação de efeitos mecânicos e ópticos resultantes da expansão térmica localizada [68].

Embora conceitos de reflexão térmica já fossem discutidos desde o século XVIII, como na clássica experiência de Pictet (1790), em que se demonstrava a reflexão de calor por espelhos côncavos [69], a aplicação científica moderna do chamado Espelho Térmico (ET) emergiu apenas na segunda metade do século XX. Em 1990, P. Kuo e M. Munidasa introduziram uma configuração experimental baseada em interferometria de feixe único para detectar o *thermal bump*, uma deformação superficial causada pelo aquecimento localizado gerado por um feixe laser pulsado [70]. Essa abordagem pioneira estabeleceu a base do que viria a se consolidar como a técnica de ET.

Na década seguinte, a técnica foi expandida com grande protagonismo pelo Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF), da Universidade Estadual de Maringá. Esses pesquisadores introduziram o conceito de ET em regime transiente, *time-resolved thermal mirror*, acoplando modelagem termomecânica à detecção óptica do deslocamento da superfície de sólidos [71, 72]. Seus trabalhos pioneiros demonstraram que é possível correlacionar, com alta precisão, o sinal fototérmico com propriedades fundamentais, como difusividade térmica, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica, especialmente em amostras opacas ou metalizadas.

Apesar do ET ser uma técnica independente, seu desenvolvimento foi fortemente influenciado pela técnica de lente térmica (*thermal lens*), que surgiu ainda na década de 1960 com os trabalhos de Gordon et al. [73], e se consolidou como uma poderosa ferramenta para a caracterização de materiais transparentes. A lente térmica baseia-se na formação de um gradiente de índice de refração em uma amostra devido ao aquecimento não uniforme causado pela absorção óptica; esse gradiente atua como uma lente, alterando o perfil espacial de um feixe de prova. Já o ET, embora compartilhe o princípio da geração de calor a partir da absorção óptica, diferencia-se ao focar na modificação da superfície

da amostra e na análise do feixe refletido. Assim, pode-se dizer que o ET aproveitou os fundamentos teóricos e instrumentais da lente térmica, adaptando-os a novas condições experimentais e expandindo suas possibilidades de aplicação.

O ET difere da lente térmica por operar principalmente em superfícies, onde a absorção óptica resulta em deformações locais detectáveis via variação angular ou de fase do feixe refletido. Além disso, em vez de depender da propagação axial do feixe, a técnica se baseia em efeitos termoelásticos superficiais. A Figura 1.5 ilustra a montagem experimental típica de um sistema de ET em modo transiente.

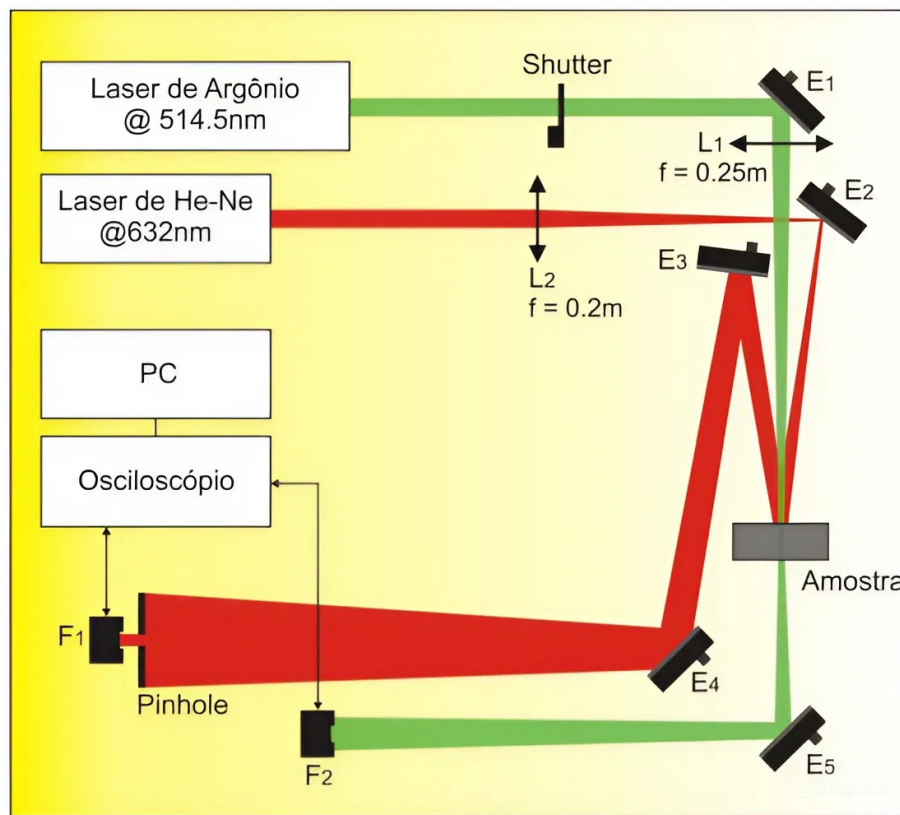


Figura 1.5: Montagem experimental típica da técnica de espelho térmico. *Shutter* é um obturador mecânico, L_i são lentes, E_i são espelhos, F_1 é o fotodetector que monitora a intensidade do feixe de prova e F_2 é o fotodetector utilizado para informar ao osciloscópio o início da medida.

Fonte: Reproduzido de Zanuto (2012) [74].

As Figuras 1.6 (a) e (b) ilustram exemplos típicos de transientes obtidos por ET para materiais com coeficiente de expansão térmica linear α_T negativo e positivo, respectivamente. Em materiais com $\alpha_T < 0$, o gradiente de temperatura induz uma contração da superfície irradiada, formando uma curvatura côncava que atua como um espelho convergente, resultando em um aumento da intensidade do feixe refletido no fotodetector.

Por outro lado, em materiais com $\alpha_T > 0$, a superfície sofre expansão térmica, formando um espelho convexo que dispersa o feixe de prova, reduzindo a intensidade refletida. O sinal transiente registrado representa, portanto, a evolução temporal da modulação da fase óptica induzida pela deformação térmica superficial.

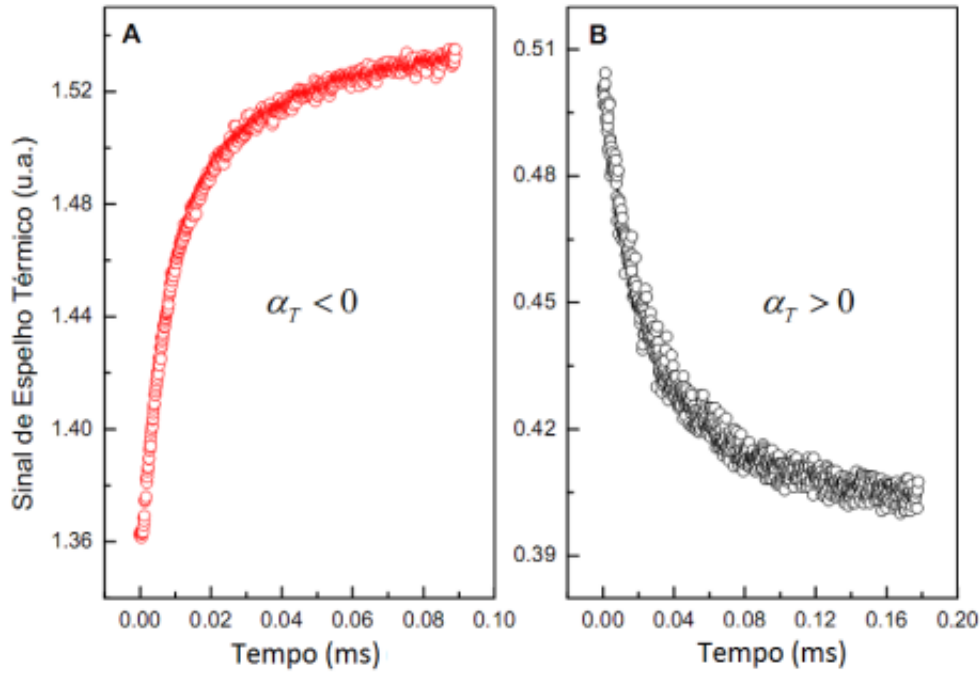


Figura 1.6: Transientes característicos devido à deformação superficial causada na técnica de ET.

Fonte: Reproduzido de Zanuto (2012) [74].

Entre as principais aplicações estão: a caracterização de propriedades térmicas, ópticas e espectroscópicas de materiais, além da obtenção da eficiência quântica de luminescência de materiais opticamente ativos. A técnica também se mostra eficaz em ambientes ruidosos, especialmente quando associada a amplificadores do tipo *lock-in*, que permitem a extração de sinais extremamente fracos, sincronizados com a modulação do laser de excitação.

O ET continua a evoluir com a integração de sistemas ultrarrápidos e detecção interferométrica de alta resolução, consolidando-se como uma ferramenta avançada na área de fototérmica aplicada à caracterização de materiais e superfícies tecnológicas.

1.4.1 Modelo teórico

Equação da Difusão de Calor

Neste trabalho, a equação de difusão de calor é resolvida no contexto do modelo LAM (*Low Absorption Model*), que se aplica a sistemas com baixa absorção óptica. Nesse regime, considera-se que a energia do feixe de excitação é absorvida de maneira aproximadamente uniforme ao longo da profundidade da amostra, ou seja, a absorção é tão baixa que a potência praticamente não varia ao atravessar o material.

A variação local da temperatura no material, $T(r, z, t)$, é determinada pela equação de difusão de calor [75],

$$\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - D \nabla^2 T(r, z, t) = Q(r, z, t), \quad (1.9)$$

em que $D = k/(\rho c_p)$ é a difusividade térmica, sendo k , c_p e ρ , respectivamente, a condutividade térmica, o calor específico e a densidade do material. O termo fonte $Q(r, z, t)$ representa a potência térmica por unidade de volume fornecida pelo feixe laser.

A excitação é feita por um feixe laser contínuo no modo TEM₀₀, cujo perfil de intensidade é Gaussiano [76],

$$I(r) = \frac{2P}{\pi \omega_{0e}^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}\right), \quad (1.10)$$

onde P é a potência do feixe e ω_{0e} é o raio do feixe na cintura do feixe. Assim, o termo fonte é expresso como,

$$Q(r, z, t) = Q_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}\right) Q(z)Q(t), \quad (1.11)$$

com

$$Q_0 = \frac{2P_e A_e \phi}{\pi \rho c \omega_{0e}^2}, \quad (1.12)$$

onde $P_e = P(1 - R)$ é a potência que interagiu no volume da amostra, R é a refletância do material, A_e é o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação, e ϕ é a fração da energia absorvida que é convertida em calor. Para materiais fracamente absorvedores, pode-se adotar a aproximação $Q(z) \approx 1$, caracterizando o modelo LAM. Por utilizar um feixe de excitação contínuo, temos que $Q(t) = 1$.

As condições de contorno e iniciais são,

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} & = & 0 \text{ (C.1),} \\ T(r, z, t = 0) & = & 0 \text{ (C.2),} \\ T(r \rightarrow \infty, z, t) & = & 0 \text{ (C.3),} \\ T(r, z \rightarrow \infty, t) & = & 0 \text{ (C.4).} \end{array} \right.$$

C.1 implica que não há fluxo de calor do material para o meio em que está inserido; C.2 é a condição inicial em que só há variação de temperatura após a incidência do feixe de excitação sobre a amostra no instante $t = 0$; C.3 considera que o tamanho radial da amostra é muito maior que a dimensão do feixe de excitação, podendo se considerar que não há variação de temperatura nas bordas da amostra; C.4 considera que a amostra possui comprimento infinito, sendo que a variação de temperatura na segunda interface da amostra não interfere na variação de temperatura da primeira interface.

Para resolver a equação de calor, utilizamos uma sequência de transformações integrais. Primeiro, aplica-se a transformada de Laplace [77] no tempo ($t \rightarrow s$) sobre a Equação (1.9),

$$sT(r, z, s) - D\nabla^2 T(r, z, s) = \frac{1}{s} Q_0 Q(r) Q(z), \quad (1.13)$$

Em seguida, aplica-se a transformada de Hankel [77], na coordenada radial ($r \rightarrow \beta$),

$$(s + D\beta^2)T(\beta, z, s) - D\frac{\partial^2 T(\beta, z, s)}{\partial z^2} = \frac{1}{s} Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp\left(-\frac{\omega_{0e}^2 \beta^2}{8}\right) Q(z), \quad (1.14)$$

Aplicando a transformada de Fourier cosseno [77], na coordenada azimutal ($z \rightarrow \xi$), obtemos,

$$(s + D(\beta^2 + \xi^2))T(\beta, \xi, s) = \frac{1}{s} Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp\left(-\frac{\omega_{0e}^2 \beta^2}{8}\right) Q(\xi). \quad (1.15)$$

No modelo LAM, temos,

$$Q(z) = 1 \quad \Rightarrow \quad Q(\xi) = \sqrt{2\pi} \delta(\xi). \quad (1.16)$$

Substituindo na Equação (1.15), a solução no domínio das transformadas é,

$$T_{LAM}(\beta, \xi, s) = Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp\left(-\frac{\omega_{0e}^2 \beta^2}{8}\right) \sqrt{2\pi} \delta(\xi) \frac{1}{s(s + D(\beta^2 + \xi^2))}. \quad (1.17)$$

A transformação inversa de Laplace é aplicada à Equação (1.17):

$$T(\beta, \xi, t) = Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp\left(-\frac{\omega_{0e}^2 \beta^2}{8}\right) Q(\xi) \int_0^t \exp[-D(\beta^2 + \xi^2)\tau] d\tau. \quad (1.18)$$

A inversa de Hankel resulta em,

$$T(r, \xi, t) = Q_0 \int_0^t Q(\xi) \exp\left(-\frac{\omega_{0e}^2 \xi^2}{8} \frac{2\tau}{t_c}\right) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2 (1 + 2\tau/t_c)}\right) (1 + 2\tau/t_c)^{-1} d\tau. \quad (1.19)$$

onde definimos o tempo característico de formação do efeito de ET como,

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}. \quad (1.20)$$

Finalmente, ao aplicar a transformada inversa de Fourier cosseno sobre a Equação (1.19), obtemos a expressão da variação de temperatura na amostra,

$$T(r, z, t) = Q_0 \int_0^t \frac{1}{1 + 2\tau/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2 (1 + 2\tau/t_c)}\right) d\tau. \quad (1.21)$$

Essa solução representa a evolução da temperatura da amostra em resposta a uma excitação contínua com perfil Gaussiano em um meio fracamente absorvedor.

Equação Termoelástica

Quando uma amostra é excitada de forma não uniforme, haverá uma variação de temperatura não uniforme. Essa variação de temperatura provoca a expansão do material nas áreas mais quentes [78]. Como diferentes partes da amostra tendem a expandir-se de maneira distinta, isso resulta no surgimento de forças internas, denominadas tensões, e também na deformação ou mudança de forma da amostra. Considere, por exemplo, uma região aquecida pontualmente; a área aquecida tenderá a expandir-se mais do que o restante da amostra, formando uma protuberância, como ilustrado na Figura 1.7, que mostra o esquema da deformação superficial na amostra.

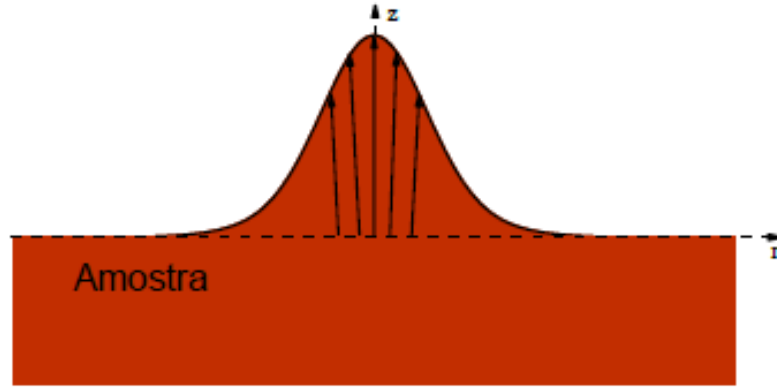


Figura 1.7: Deformação superficial na amostra pela variação de temperatura causada pela absorção de um feixe com perfil de intensidade gaussiano.

Fonte: Reproduzido de Capeloto (2014) [79].

Em diversas situações, especialmente quando as variações de temperatura não são tão significativas, podemos assumir que as propriedades do material, tais como seu coeficiente de expansão térmica e sua rigidez, permanecem aproximadamente constantes. Adicionalmente, é comum simplificar o problema considerando que a deformação ocorre de maneira instantânea em resposta à mudança de temperatura, negligenciando os efeitos da inércia. Essa simplificação é conhecida como aproximação quasiestática.

Nesse contexto, a equação que descreve o deslocamento do material devido a uma variação de temperatura é denominada equação termoelástica [80],

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u}(r, z, t) + (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}(r, z, t)) - \gamma \nabla T(r, z, t) = 0, \quad (1.22)$$

onde:

- $\mathbf{u}(r, z, t)$ é o vetor deslocamento;
- λ e μ são as constantes de Lamé, relacionadas ao módulo de Young E e à razão de Poisson ν ;
- $\gamma = (3\lambda + 2\mu)\alpha_T$, com α_T sendo o coeficiente de expansão térmica linear.

As constantes de Lamé são dadas por:

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}, \quad (1.23)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (1.24)$$

Devido à simetria axial do problema, a tensão não depende da coordenada azimutal φ , o que simplifica as derivadas no sistema de coordenadas cilíndricas. Assim, a equação termoelástica pode ser reescrita como,

$$(1 - 2\nu)\nabla^2 \mathbf{u}(r, z, t) + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}(r, z, t)) - 2(1 + \nu)\alpha_T \nabla T(r, z, t) = 0 \quad (1.25)$$

Para resolver essa equação, introduzem-se duas funções auxiliares,

Potencial escalar de deslocamento $\Pi(r, z, t)$, que satisfaz [80],

$$\nabla^2 \Pi(r, z, t) = \alpha_T \frac{1 + \nu}{1 - \nu} T(r, z, t); \quad (1.26)$$

Função de Love $\Psi(r, z, t)$, que satisfaz [80],

$$\nabla^2(\nabla^2 \Psi(r, z, t)) = 0. \quad (1.27)$$

Essas funções permitem separar a equação termoelástica em partes homogênea e não homogênea. Ambas estão relacionadas às componentes do tensor de tensões σ_{ij} , que, em coordenadas cilíndricas, são representadas na Figura 1.8.

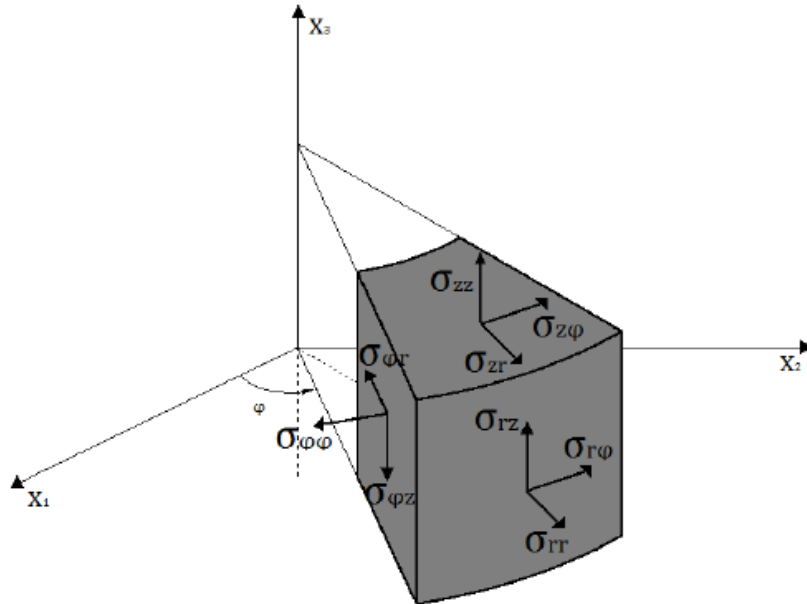


Figura 1.8: Representação dos componentes de stress em coordenadas cilíndricas.

Fonte: Reproduzido de Capeloto (2014) [79].

As duas componentes que regem a deformação de interesse são:

$$\sigma_{zz} = \sigma_{zz}^{\Pi} + \sigma_{zz}^{\Psi}, \quad (1.28)$$

$$\sigma_{rz} = \sigma_{rz}^{\Pi} + \sigma_{rz}^{\Psi}, \quad (1.29)$$

com,

$$\sigma_{zz}^{\Pi} = \frac{E}{1+\nu} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nabla^2 \right) \Pi(r, z, t), \quad (1.30)$$

$$\sigma_{rz}^{\Pi} = \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial^2 \Pi(r, z, t)}{\partial r \partial z}, \quad (1.31)$$

$$\sigma_{zz}^{\Psi} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial z} \left[(2-\nu) \nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(r, z, t), \quad (1.32)$$

$$\sigma_{rz}^{\Psi} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial r} \left[(1-\nu) \nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(r, z, t). \quad (1.33)$$

Essas tensões devem satisfazer as condições de contorno de superfície livre,

$$\sigma_{zz}|_{z=0} = 0, \quad (1.34)$$

$$\sigma_{rz}|_{z=0} = 0. \quad (1.35)$$

O deslocamento total se decompõe em,

$$u_i(r, z, t) = u_i^{\Pi}(r, z, t) + u_i^{\Psi}(r, z, t), \quad (1.36)$$

com,

$$u_z^{\Pi}(r, z, t) = \frac{\partial \Pi(r, z, t)}{\partial z}, \quad (1.37)$$

$$u_r^{\Pi}(r, z, t) = \frac{\partial \Pi(r, z, t)}{\partial r}, \quad (1.38)$$

$$u_z^{\Psi}(r, z, t) = \frac{1}{1-2\nu} \left[2(1-\nu) \nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(r, z, t), \quad (1.39)$$

$$u_r^{\Psi}(r, z, t) = \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial^2 \Psi(r, z, t)}{\partial z \partial r}, \quad (1.40)$$

A deformação em r , por geralmente apresentar deslocamentos da ordem de nanômetros, pode ser desprezada quando comparada às dimensões dos feixes ópticos, que estão na ordem de centenas de micrômetros. Já a deformação ao longo de z afeta a frente de

onda do feixe de prova, que é o principal interesse para a técnica de ET.

Equação de Poisson

A solução da Equação de Poisson, Equação (1.26), pode ser obtida por meio do método das transformadas de Hankel e Fourier. Nesse contexto, o potencial de deslocamento escalar $\Pi(r, z, t)$ é expresso no espaço transformado em função da temperatura $T(\alpha, \lambda, t)$ como,

$$\Pi(r, z, t) = -\alpha_T \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (1.41)$$

onde $J_n(x)$ representa a função de Bessel de primeira espécie e ordem n . Essa expressão relaciona diretamente o potencial de deslocamento com a distribuição da temperatura na amostra, traduzida para o espaço das transformadas.

As tensões resultantes no meio, associadas ao potencial Π , são determinadas pelas expressões,

$$\sigma_{zz}^\Pi(r, z, t) = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha^2 \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (1.42)$$

$$\sigma_{rz}^\Pi(r, z, t) = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha \lambda \sin(\lambda z) J_1(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda. \quad (1.43)$$

Essas integrais representam a distribuição espacial das tensões normais e cisalhantes induzidas pela variação térmica.

A componente vertical do vetor deslocamento, também associada ao potencial Π , é dada por,

$$u_z^\Pi(r, z, t) = -\alpha_T \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \lambda \sin(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda. \quad (1.44)$$

Essa expressão representa o deslocamento axial da superfície da amostra causado pela expansão térmica local.

Nas condições de contorno na superfície da amostra, ou seja, para $z = 0$, temos,

$$\sigma_{zz}^\Pi(r, 0, t) = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha^2 J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (1.45)$$

$$\sigma_{rz}^\Pi(r, 0, t) = 0, \quad (1.46)$$

e

$$u_z^{\text{II}}(r, 0, t) = 0. \quad (1.47)$$

Equação Biharmonica

A solução para a equação Biharmonica é dada pela função de Love, que pode ser escrita como,

$$\Psi(r, z, t) = \int_0^\infty f(\alpha) (C + \alpha z D) e^{-\alpha z} J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (1.48)$$

onde C e D são constantes determinadas pelas condições de contorno nas componentes de tensão.

Usando as Equações (1.32) e (1.33), as componentes de tensão σ_{zz}^Ψ e σ_{rz}^Ψ são dadas por,

$$\sigma_{zz}^\Psi = W \int_0^\infty (C + D + \alpha z D - 2D\nu) e^{-\alpha z} \alpha^2 J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (1.49)$$

$$\sigma_{rz}^\Psi = W \int_0^\infty (C + \alpha z D - 2D\nu) e^{-\alpha z} \alpha^2 J_1(\alpha r) d\alpha, \quad (1.50)$$

onde

$$W = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}. \quad (1.51)$$

Na superfície da amostra ($z = 0$), temos,

$$\sigma_{zz}^\Psi(r, 0, t) = W \int_0^\infty (C + D - 2D\nu) \alpha^2 J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (1.52)$$

$$\sigma_{rz}^\Psi(r, 0, t) = W \int_0^\infty (C - 2D\nu) \alpha^2 J_1(\alpha r) d\alpha. \quad (1.53)$$

Agora, impondo as condições de contorno, em especial $\sigma_{rz}^\Psi|_{z=0} = 0$, obtém-se,

$$C = 2D\nu. \quad (1.54)$$

Para σ_{zz}^Ψ , temos a condição

$$W \int_0^\infty (C + D - 2D\nu) \alpha^2 J_0(\alpha r) d\alpha = \alpha_T \frac{E}{1 - \nu} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha^2 J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (1.55)$$

que é satisfeita quando

$$D = \alpha_T (1 - 2\nu) \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \alpha^2 f(\alpha, t), \quad (1.56)$$

sendo

$$f(\alpha, t) = \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} d\lambda. \quad (1.57)$$

Assim, a função de Love pode ser expressa como,

$$\Psi(r, z, t) = \alpha_T \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \int_0^\infty (1 - 2\nu)(\alpha z + 2\nu) f(\alpha, t) e^{-\alpha z} J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (1.58)$$

a componente do vetor deslocamento na direção z é,

$$u_z^\Psi(r, z, t) = -\alpha_T \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \int_0^\infty (\alpha z - 2\nu + 2) f(\alpha, t) e^{-\alpha z} \alpha^2 J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (1.59)$$

que na superfície ($z = 0$) fica,

$$u_z^\Psi(r, 0, t) = -2\alpha_T(1 + \nu) \int_0^\infty f(\alpha, t) \alpha^2 J_0(\alpha r) d\alpha. \quad (1.60)$$

Deslocamento superficial

O deslocamento superficial total é obtido pela soma das contribuições u_z^Π e u_z^Ψ , que foram desenvolvidas nas seções anteriores e combinadas na Equação (1.36). A solução final para o deslocamento na superfície ($z = 0$), expressa em termos da transformada de Hankel, é governada pela seguinte integral,

$$u_z(r, 0, t) = -2\alpha_T(1 + \nu) \int_0^\infty F(\alpha, t) \alpha^2 J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (1.61)$$

onde a função $F(\alpha, t)$, que contém a dependência temporal e a informação sobre a fonte de calor, é definida por,

$$F(\alpha, t) = Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2}{8}\right) \int_0^t \int_0^\infty \frac{Q(\xi)}{\alpha^2 + \xi^2} \exp[-D(\alpha^2 + \xi^2)\tau] d\xi d\tau. \quad (1.62)$$

Deformação no caso LAM

No caso específico do Modelo LAM, adota-se a aproximação de baixa absorção. Nessa condição, a fonte de calor no espaço de Fourier é tratada como uma função delta, $Q(\xi) = \sqrt{2\pi} \delta(\xi)$. Ao substituir esta aproximação na Equação (1.62), a integral em ξ pode ser

resolvida, e a função $F(\alpha, t)$ é simplificada para,

$$F(\alpha, t) = Q(\alpha) \int_0^t \exp\left(-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{4t_c} \tau\right) d\tau, \quad (1.63)$$

Finalmente, a substituição deste resultado na integral de deslocamento, Equação (1.61), leva à expressão final para o deslocamento superficial no regime LAM,

$$u_z^{\text{LAM}}(r, 0, t) = -\alpha_T(1 + \nu) \frac{P_e A_e \phi}{\pi \rho c} \int_0^t \frac{\sqrt{2\pi/\omega_{0e}^2}}{1 + (2\tau/t_c)} \exp\left(-\frac{r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2\tau/t_c}\right) I_0\left(\frac{r^2/\omega_{0e}^2}{1 + (2\tau/t_c)}\right) d\tau, \quad (1.64)$$

onde $I_0(x)$ é a função de Bessel modificada de primeira espécie e ordem zero.

Diferença de fase e intensidade do feixe de prova

O deslocamento superficial da amostra, u_z , deforma a superfície e a faz agir como um espelho curvo para o feixe de prova. Ao ser refletido por essa superfície deformada, o feixe de prova sofre uma alteração em sua frente de onda, que pode ser quantificada como uma diferença de fase, $\Delta\Phi$.

Essa diferença de fase é proporcional à variação do caminho óptico. Como o feixe incidente percorre a distância u_z a menos e o feixe refletido também, a variação do deslocamento total na trajetória é $2u_z$. Assim, a diferença de fase induzida é dada por²,

$$\Delta\Phi(r, t) = \frac{4\pi}{\lambda_P} u_z(r, 0, t), \quad (1.65)$$

onde λ_P é o comprimento de onda do feixe de prova. Alternativamente, a fase pode ser medida em relação ao pico do deslocamento no centro, $u_z(0, 0, t)$,

$$\Delta\Phi(r, t) = \frac{4\pi}{\lambda_P} [u_z(r, 0, t) - u_z(0, 0, t)]. \quad (1.66)$$

Para simplificar a notação nas equações seguintes, definem-se os parâmetros adimensionais m e g :

$$m = \frac{\omega_{1P}^2}{\omega_{0e}^2} \quad \text{e} \quad g = \frac{r^2}{\omega_{1P}^2},$$

onde ω_{1P} é o raio do feixe de prova na amostra. Além disso, é conveniente introduzir o parâmetro de ET, θ_{ET} , que agrupa as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da

²Diferença de fase relativa à superfície da amostra antes de haver o efeito, ou seja, $u_z(r, 0, 0) = 0$.

amostra,

$$\theta_{ET} = -\frac{P_e A_e \alpha_T (1 + \nu) \phi}{\lambda_P k}. \quad (1.67)$$

Substituindo a solução para o deslocamento no caso LAM, Equação (1.64), na definição de fase, obtém-se a expressão para $\Delta\Phi_{\text{LAM}}(g, t)$,

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{\text{LAM}}(g, t) = \theta_{ET} \omega_0^2 \sqrt{2\pi} & \left(-e^{-gm} [(1 + 2gm) I_0(gm) + 2gm I_1(gm)] \right. \\ & \left. + \frac{e^{-\frac{gm}{1+2t/t_c}}}{1 + 2t/t_c} \left[\left(1 + 2gm + \frac{2t}{t_c} \right) I_0 \left(\frac{gm}{1 + 2t/t_c} \right) + 2gm I_1 \left(\frac{gm}{1 + 2t/t_c} \right) \right] \right), \end{aligned} \quad (1.68)$$

onde g e m são os parâmetros geométricos, e I_n é a função de Bessel modificada de primeira espécie e ordem n .

Esta diferença de fase altera a amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova que chega ao fotodetector. Com base na teoria de difração de Fresnel, o campo elétrico é expresso pela integral,

$$U(z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g - i\Delta\Phi(g, t)] dg, \quad (1.69)$$

onde C_1 é uma constante de normalização e V é o parâmetro de configuração experimental,

$$C_1 = \frac{i\omega_{1P}}{\lambda_P Z_2} \sqrt{2\pi P_P} \exp \left(i \frac{2\pi}{\lambda_P} (z_1 + Z_2) \right), \quad (1.70)$$

$$V = \frac{z_{1P}}{z_{cP}} + \frac{z_{cP}}{Z_2} \left[\left(\frac{z_{1P}}{z_{cP}} \right)^2 + 1 \right]. \quad (1.71)$$

Aqui, P_P é a potência do feixe de prova, z_{1P} é a distância do foco do feixe de prova à amostra e $z_{cP} = \pi\omega_0^2/\lambda$ é o parâmetro confocal do feixe de prova.

Finalmente, a grandeza medida experimentalmente é a intensidade no centro do feixe, que é o módulo ao quadrado do campo elétrico:

$$I(t) = |U(z_1 + Z_2, t)|^2. \quad (1.72)$$

O cálculo da diferença de fase na Equação (1.68) e sua integração na Equação (1.69) exigem algoritmos numéricos, que são comumente implementados em softwares de computação científica, como o Mathematica.

Determinação da Eficiência Quântica por Espelho Térmico no modo varredura espectral

O princípio do método de Espelho Térmico para a determinação da eficiência quântica de luminescência (η) baseia-se na relação entre a amplitude do sinal de ET, θ , e a fração da energia absorvida que é convertida em calor, ϕ . A equação que governa o sinal é,

$$\theta = -\frac{P_e A_e \alpha_T (1 + \nu)}{\lambda_P k} \phi.$$

A fração de energia convertida em calor, ϕ , depende diretamente da eficiência quântica (η) e do comprimento de onda de excitação (λ_{exc}), conforme a relação,

$$\phi(\lambda_{\text{exc}}) = 1 - \eta \frac{\lambda_{\text{exc}}}{\langle \lambda_{\text{em}} \rangle}. \quad (1.73)$$

onde $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle$ é o comprimento de onda médio da emissão. Substituindo esta expressão na equação do sinal de ET, obtemos a dependência de θ com o comprimento de onda de excitação,

$$\theta(\lambda_{\text{exc}}) = -\frac{P_e A_e \alpha_T (1 + \nu)}{\lambda_P k} \left(1 - \eta \frac{\lambda_{\text{exc}}}{\langle \lambda_{\text{em}} \rangle} \right) \quad (1.74)$$

Ou seja, se for realizada uma varredura espectral, mantendo-se a potência de excitação (P_e) constante, é possível obter a eficiência quântica de luminescência sem a necessidade de determinar os outros parâmetros de θ . Para isso, basta normalizar o parâmetro θ pelo coeficiente de absorção $A_e(\lambda_{\text{ex}})$, que varia com o comprimento de onda. Ao expandir a equação para o sinal normalizado, θ/A_e , a relação torna-se linear,

$$\frac{\theta(\lambda_{\text{exc}})}{A_e(\lambda_{\text{exc}})} = \left(-\frac{P_e \alpha_T (1 + \nu)}{\lambda_P k} \right) + \left(\frac{P_e \alpha_T (1 + \nu)}{\lambda_P k} \right) \frac{\eta}{\langle \lambda_{\text{em}} \rangle} \lambda_{\text{exc}} \quad (1.75)$$

Esta equação tem a forma de uma reta, $y = a + bx$. Nesta relação, a variável dependente, y , é o sinal normalizado $\theta(\lambda_{\text{exc}})/A_e(\lambda_{\text{exc}})$, enquanto a variável independente, x , é o comprimento de onda de excitação, λ_{exc} . O coeficiente linear, a , representa o intercepto da reta e corresponde à constante $-P_e \alpha_T (1 + \nu)/(\lambda_P k)$, enquanto o coeficiente angular, b , representa a inclinação e é dado por $[P_e \alpha_T (1 + \nu)/(\lambda_P k)][\eta/\langle \lambda_{\text{em}} \rangle]$.

Portanto, ao realizar as medidas de ET em varredura espectral e graficar o sinal normalizado θ/A_e em função de λ_{exc} , os pontos experimentais devem se alinhar em uma

reta. A eficiência quântica, η , pode ser determinada diretamente a partir dos parâmetros da reta obtidos por um ajuste linear. Observando as expressões para a inclinação (b) e o intercepto (a), vemos que a inclinação é simplesmente o intercepto multiplicado por um fator que contém a eficiência quântica,

$$b = (-a) \cdot \frac{\eta}{\langle \lambda_{\text{em}} \rangle}.$$

Rearranjando esta relação, obtemos a equação final para o cálculo da eficiência quântica,

$$\eta = -\frac{b}{a} \langle \lambda_{\text{em}} \rangle. \quad (1.76)$$

Esta é a expressão, assumindo que apenas o íon dopante contribui para a absorção. Caso a matriz hospedeira também absorva parte da radiação, o sinal total medido será a soma das contribuições do dopante (Nd) e da matriz.

Capítulo 2

Procedimentos Experimentais

2.1 Preparação das Amostras

As amostras de vidro investigadas neste trabalho pertencem ao sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ (LSCAS), dopadas com diferentes concentrações de óxido de Neodímio (Nd_2O_3). A composição nominal de cada amostra, em porcentagem de peso (wt.%), está detalhada na Tabela 2.1, onde a concentração do dopante (x) assume os valores de 1, 2, 3, 4, 5 e 8 wt.%.

Tabela 2.1: Composição nominal (em wt.%) das amostras de vidro LSCAS dopadas com Nd_2O_3 .

CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Nd_2O_3
$(47,4 - x/2)$	$(41,5 - x/2)$	7,0	4,1	x

Síntese e Preparação

O processo de síntese das amostras vítreas iniciou-se com a pesagem dos reagentes precursores de alta pureza ($>99,99\%$). Para assegurar a homogeneidade da mistura, os pós foram colocados em um moinho por um período de 12 horas.

A mistura homogeneizada foi, então, acondicionada em um cadinho de grafite e inserida em um forno de alta temperatura, cuja cavidade foi evacuada até uma pressão residual de 10^{-3} Torr. Este passo é crucial para a remoção de umidade e contaminantes gasosos dos reagentes antes da fusão. O ciclo térmico consistiu em um aquecimento gradual até a temperatura de 1600°C , patamar em que a mistura foi mantida por 2 horas para garantir a completa fusão e homogeneização do material. Em seguida, foi dado choque térmico ao

material fundido, que foi resfriado rapidamente para a obtenção do estado vítreo.

Finalmente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de recozimento a uma temperatura inferior à de transição vítrea (T_g), com o objetivo de eliminar as tensões mecânicas internas geradas durante o processo de resfriamento. Após a síntese, os vidros foram cortados e preparados para as medidas ópticas. As superfícies foram submetidas a um rigoroso processo de polimento, utilizando abrasivos com granulação final de 1 μm . As amostras finais possuíam espessura de aproximadamente 1 mm e uma leve angulação entre as faces, produzida intencionalmente para evitar efeitos de interferência óptica nos feixes refletidos durante as medidas.

2.2 Espectroscopia de Absorção

A caracterização espectroscópica fundamental das amostras foi realizada por meio de medidas de absorção óptica. O objetivo deste procedimento é obter o espectro do coeficiente de absorção (A_e), uma propriedade intrínseca do material que serve como dado de entrada para as análises teóricas da aplicação da teoria de Judd-Ofelt.

As medidas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de duplo feixe de alta performance, modelo PerkinElmer Lambda 1050. O equipamento mede diretamente o espectro de transmitância, $T(\lambda)$, da amostra, que é a fração da intensidade da luz que atravessa o material (I) em relação à intensidade da luz incidente (I_0). Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente na faixa de 250 a 950 nm, com uma resolução de 1 nm.

Para análises quantitativas, o dado de transmitância é convertido para **absorbância**, $Abs(\lambda)$. Esta grandeza, definida em uma escala logarítmica de base 10 por conveniência instrumental, quantifica a atenuação da luz e é calculada pela seguinte relação [81],

$$A(\lambda) = -\log_{10}[T(\lambda)] = \log_{10} \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right]. \quad (2.1)$$

A relação entre esta medida macroscópica e as propriedades do meio é descrita pela lei de Beer-Lambert. A origem física desta lei pode ser entendida ao considerar que a diminuição infinitesimal na intensidade da luz, dI , ao atravessar uma fatia de material de espessura dl , é diretamente proporcional à intensidade I nesse ponto e à própria espessura dl . A constante de proporcionalidade é o coeficiente de absorção, A_e . Matema-

ticamente [81],

$$dI = -A_e I dl.$$

A integração desta expressão ao longo da propagação do feixe, x , resulta na conhecida forma exponencial da lei, que descreve a atenuação da luz no meio,

$$I(x) = I_0 e^{-A_e x}. \quad (2.2)$$

Esta expressão demonstra que o coeficiente de absorção, A_e , é uma propriedade física fundamental definida em termos do logaritmo natural (base e). Para converter os dados medidos pelo espectrofotômetro nesta propriedade física fundamental, uma conversão matemática é necessária, partindo da definição de absorbância e substituindo na lei de Beer-Lambert, considerando a espessura do material l , temos,

$$Abs = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\log_{10}(e^{-A_e l}).$$

Utilizando a propriedade de mudança de base dos logaritmos ($\log_b(x) = \ln(x)/\ln(b)$), convertemos a base 10 para a base natural, resultando em:

$$\begin{aligned} Abs &= -\frac{\ln(e^{-A_e l})}{\ln(10)}, \\ &= -\frac{-A_e l}{\ln(10)}, \\ &= \frac{A_e l}{\ln(10)}. \end{aligned}$$

Rearranjando a equação para isolar o coeficiente de absorção, obtemos a equação final utilizada neste estudo [81],

$$A_e(\lambda) = \frac{\ln(10) Abs(\lambda)}{l}. \quad (2.3)$$

Nesta expressão, l é a espessura da amostra em centímetros, medida previamente com um micrômetro, e o fator de conversão $\ln(10) \approx 2,303$ é fundamental para reconciliar a definição instrumental de absorbância com a definição física do coeficiente de absorção.

O resultado final deste procedimento é, portanto, o espectro do coeficiente de absorção $A_e(\lambda)$ (em cm^{-1}), que representa de forma precisa as propriedades absorptivas do material e serve de base para as análises subsequentes.

2.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

A investigação dos espectros de emissão é fundamental para compreender os processos de decaimento radiativo nos materiais desenvolvidos. No fenômeno da fotoluminescência, uma fonte de luz externa, como um laser, fornece energia para a amostra, excitando os elétrons dos íons dopantes a níveis de energia mais altos. Ao retornarem para estados menos energéticos, parte dessa energia pode ser liberada na forma de fótons. Como a diferença entre os níveis de energia é uma assinatura característica de cada íon, a análise do espectro de emissão permite identificar e caracterizar as transições radiativas do material [82].

Para a obtenção dos espectros de emissão das amostras dopadas com Neodímio (Nd^{3+}), foi utilizada a montagem experimental ilustrada na Figura 2.1. A excitação foi realizada com um laser de diodo da Thorlabs, modelo L808H1, operando em modo contínuo no comprimento de onda de 808 nm sobre a amostra. Este comprimento de onda foi especificamente escolhido por corresponder a uma forte banda de absorção do íon Nd^{3+} (transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$), garantindo uma população eficiente dos níveis emissores [83].

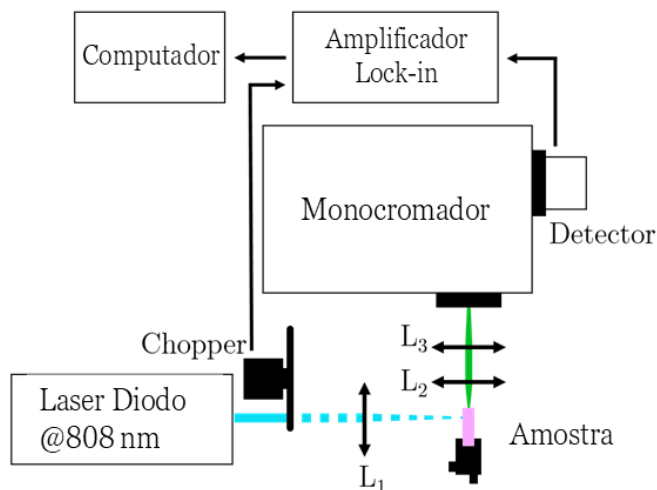


Figura 2.1: Representação esquemática da montagem experimental de Fotoluminescência utilizada neste trabalho.

Fonte: Adaptado de Flizikowski (2018) [84].

O feixe do laser foi primeiramente modulado por um modulador mecânico (*chopper*), operando a uma frequência de 53 Hz. Em seguida, a radiação incidiu sobre a amostra. Parte da luminescência emitida em todas as direções foi coletada por um sistema de lentes posicionado a 90° em relação ao feixe de excitação e alinhado com a fenda de entrada de

um monocromador da Newport, modelo 77780.

A luz, espectralmente decomposta pelo monocromador, foi detectada na região do infravermelho próximo por um fotodetector de InGaAs da Newport, modelo 70328NS. O sinal elétrico gerado pelo detector foi então processado por um amplificador *lock-in* da Stanford Research System, modelo SR830, que utiliza a frequência do *chopper* como referência. Esta técnica de detecção síncrona é essencial para extrair o sinal de luminescência, que pode ser de baixa intensidade, do ruído de fundo.

Finalmente, um computador interligado ao sistema controlou a varredura do monocromador e registrou o sinal de saída do amplificador *lock-in*, gerando o espectro de emissão da amostra em função do comprimento de onda.

2.4 Tempo de Vida da Fluorescência

O tempo de vida da fluorescência (τ) é um parâmetro dinâmico crucial que descreve o tempo médio que um elétron permanece em um estado excitado antes de decair, seja por processos radiativos (emissão de um fóton) ou não radiativos. Sua medida é fundamental, pois está diretamente ligada a processos de transferência de energia e à eficiência quântica do material. Neste trabalho, o tempo de vida foi medido para a transição emissiva do íon Nd^{3+} em 1070 nm.

A montagem experimental utilizada para estas medidas é uma variação daquela empregada para a espectroscopia de emissão. A principal modificação está na fonte de excitação, que, para esta medida, foi um laser de pulsos de nanossegundos da Opotek, modelo Opolette HE355LD, operando no comprimento de onda fixo de 532 nm.

A segunda diferença está no modo de detecção, o monocromador foi posicionado no pico da emissão em 1070 nm, correspondente à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do íon Nd^{3+} , para monitorar especificamente o decaimento deste nível. Em vez de um amplificador *lock-in*, a intensidade da luminescência em função do tempo, $I(t)$, foi diretamente registrada por um osciloscópio digital da Tektronix, modelo TDS 2022C, sincronizado com o pulso do laser. Desta forma, é possível registrar a curva de decaimento da intensidade da luminescência após cada pulso de excitação. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A análise da curva de decaimento obtida, $I(t)$, permite extrair o valor do tempo de vida. Para um decaimento que segue uma cinética de primeira ordem, idealmente

descrito por um único processo de decaimento, a curva pode ser ajustada por uma função exponencial simples [85],

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} + C, \quad (2.4)$$

onde I_0 é a intensidade no momento em que a excitação é cortada ($t = 0$), C é uma constante que representa o nível de ruído de fundo, e τ é o tempo de vida característico da transição.

Contudo, em materiais amorfos como os vidros, é comum que os íons dopantes ocupem sítios não equivalentes na matriz ou que processos de transferência de energia entre íons vizinhos ocorram. Ambos os cenários podem levar a um decaimento não exponencial. Nesses casos, um tempo de vida médio (τ_m), que é uma grandeza mais representativa do decaimento geral, é calculado. Este valor é determinado diretamente pela integração da curva de decaimento normalizada, conforme a seguinte expressão [86],

$$\tau_m = \frac{\int_0^\infty I(t) dt}{I(0)}, \quad (2.5)$$

onde $I(t)$ é a intensidade da luminescência variando no tempo e $I(0)$ é a intensidade máxima no início do decaimento. A análise da variação de τ_m com a concentração de íons permite, portanto, investigar a predominância de processos não radiativos que podem suprimir a emissão de luz, um fenômeno conhecido como *luminescence quenching*.

2.5 Determinação da Densidade Numérica de Íons

A densidade numérica volumétrica de íons TRs (N), expressa em íons/cm³, é um parâmetro crítico que influencia diretamente as taxas de transferência de energia e serve como termo de normalização na teoria de JO. A determinação precisa de N é, portanto, um pré-requisito para a análise quantitativa das propriedades espectroscópicas. Este valor não é medido diretamente, mas sim calculado a partir de parâmetros fundamentais da amostra: sua composição ponderal (em % de peso, wt.%) e sua densidade física (ρ) [87].

O ponto de partida para o cálculo é a determinação experimental da densidade de massa ρ das amostras vítreas. As medidas foram realizadas pelo método de imersão de Arquimedes, utilizando água destilada como fluido de referência. A massa de cada amostra foi medida no ar e completamente imersa no fluido, permitindo o cálculo preciso

de seu volume e, conseqüentemente, de sua densidade. Os valores obtidos para cada concentração de dopante são apresentados na Tabela 2.2.

As amostras foram preparadas com a composição base (em wt.%) CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO (LSCAS) e dopadas com diferentes concentrações (x) de óxido de Neodímio (Nd₂O₃). A densidade de íons Nd³⁺ (N) para cada amostra foi, então, calculada por meio da seguinte relação fundamental, que converte a fração mássica do dopante em uma densidade numérica [88]:

$$N = x\rho \left(\frac{2N_A}{M_{\text{Nd}_2\text{O}_3}} \right). \quad (2.6)$$

Na Equação (2.6), cada termo tem um significado físico preciso:

- x é a fração em massa do dopante na matriz vítrea.
- ρ é a densidade física da amostra (em g/cm³), determinada empiricamente pelo método de Arquimedes.
- N_A é a constante de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- $M_{\text{Nd}_2\text{O}_3}$ é a massa molar do óxido de neodímio (336,48 g/mol).
- O fator 2 é um multiplicador estequiométrico essencial, que surge porque cada unidade de fórmula de Nd₂O₃ contém dois íons de Nd³⁺.

Os valores finais de N calculados por meio deste procedimento, juntamente com as densidades medidas, estão resumidos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros físicos das amostras de vidro LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Nd₂O₃.

Concentração (wt.%)	Densidade (g/cm ³)	Densidade de Íons, N (10 ²⁰ íons/cm ³)
1	2,916 ± 0,001	1,044 ± 0,001
2	2,942 ± 0,003	2,106 ± 0,002
3	2,962 ± 0,002	3,181 ± 0,002
4	2,986 ± 0,007	4,28 ± 0,01
5	2,990 ± 0,001	5,351 ± 0,002
8	3,043 ± 0,003	8,715 ± 0,007

2.6 Montagem Experimental de Espelho Térmico

A montagem experimental para a técnica de Espelho Térmico (ET), ilustrada na Figura 2.2, consiste em um arranjo do tipo duplo-feixe no modo-descasado, onde um feixe de laser de excitação gera o efeito térmico na amostra e um feixe de prova monitora o efeito.

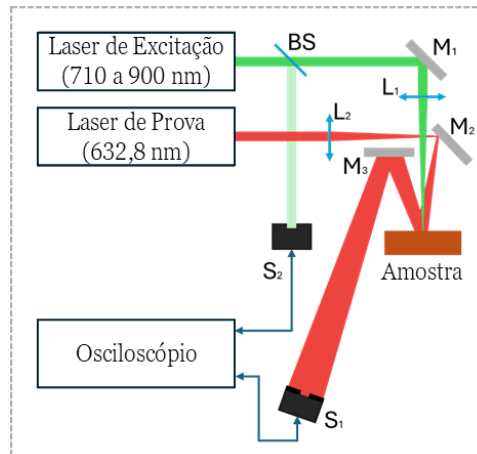


Figura 2.2: Representação esquemática da montagem experimental de Espelho Térmico (ET) utilizada neste trabalho. A configuração é do tipo duplo-feixe modo-descasado.

Como fonte de excitação, foi empregado um laser Ti:Safira da Spectra-Physics, modelo 3900S, operando em modo contínuo e no modo transversal fundamental (TEM_{00}), que, por sua vez, era bombeado por um laser de estado sólido Millennia EV de 15 W com emissão em 532 nm. A capacidade do sistema de sintonizar o comprimento de onda de excitação permitiu a realização de uma varredura na faixa de 710 a 900 nm. A potência de excitação foi cuidadosamente ajustada para cada amostra, sendo de 1060 mW para a de 1%, 460 mW para a de 2%, e 235 mW para a de 3%, valores que foram aferidos por um medidor de potência antes da incidência sobre a amostra.

Foram realizadas medidas apenas nessas três amostras devido à limitação da aproximação do modelo utilizado, que, no caso, foi o modelo de baixa absorção (LAM). Para as amostras com maiores concentrações, ou seja, com maiores absorções, é recomendada a utilização do modelo que leva em conta a Lei de Beer-Lambert no termo de fonte.

O feixe de prova consistiu em um laser de Hélio-Neônio da Thorlabs, modelo HNL100R, de baixa potência (< 20 mW) e emissão em 632,8 nm, cujo nível de potência foi mantido baixo para não induzir efeitos térmicos. Ambos os feixes foram alinhados para incidir sobre a amostra com um ângulo entre eles inferior a $1,0^\circ$, que, por sua vez, foi posicionada

intensidade. Neste trabalho, a condição de modo descasado foi utilizada, na qual o raio do feixe de prova é significativamente maior que o do feixe de excitação ($\omega_{1p} > \omega_{0e}$) na posição da amostra. Os principais parâmetros que descrevem esta geometria estão definidos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Definição dos parâmetros geométricos do arranjo de Espelho Térmico.

Símbolo	Descrição
Z_{0e}	Distância focal do feixe de excitação
Z_{0p}	Distância focal do feixe de prova
Z_1	Distância da cintura do feixe de prova até a amostra
Z_2	Distância da amostra até o detector
ω_{0p}	Raio na cintura do feixe de prova
ω_{1p}	Raio do feixe de prova no meio da amostra
ω_{0e}	Raio na cintura do feixe de excitação

A determinação precisa destes parâmetros foi realizada da seguinte forma: as distâncias macroscópicas, como a distância da amostra ao detector (z_2) e as posições de suas cinturas (z_{0p} , z_{0e}), foram medidas com uma régua milimetrada. Já os raios dos feixes (ω_{0p} , ω_{1p} , ω_{0e}) foram medidos utilizando um medidor de perfil de feixe (*Beam Profiler*, ThorLabs, modelo BP104-UV).

Conforme ilustrado na Figura 2.4, o sensor do medidor de perfil é deslocado ao longo do eixo de propagação do feixe (z) com o auxílio de um trilho. Para cada posição, o software do equipamento fornece o valor do raio do feixe. A posição onde se observa o menor raio corresponde à cintura do feixe. Os dados do raio em função da posição são, então, ajustados pela equação teórica da propagação de um feixe Gaussiano, permitindo extrair, com alta precisão, os valores da cintura (ω_0) e de sua posição (z_0).

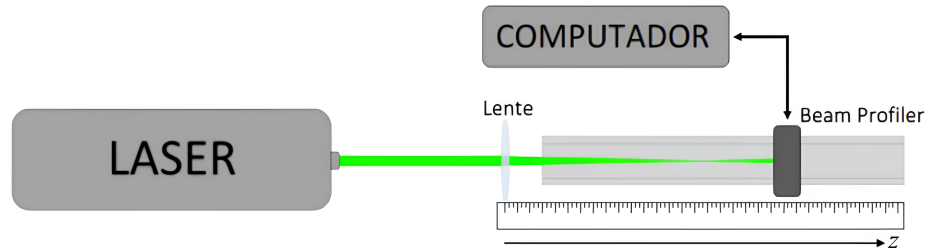


Figura 2.4: Esquema de medição do perfil de intensidade para a obtenção dos raios dos feixes. Fonte: Reproduzido de Souza (2022) [89].

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 Espectros de absorção óptica

A Figura 3.1 apresenta os espectros de absorção óptica das amostras de vidro LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Nd_2O_3 , medidos à temperatura ambiente. Os espectros são caracterizados por um conjunto de bandas de absorção bem definidas, que correspondem às transições eletrônicas do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ para os diversos níveis de energia excitados do íon Nd^{3+} , que estão marcados na figura. Conforme o esperado, a magnitude da absorção em cada banda aumenta com o aumento da concentração de íons, o que evidencia a incorporação efetiva do Nd^{3+} na matriz vítrea, sem perdas significativas durante o processo de síntese[90].

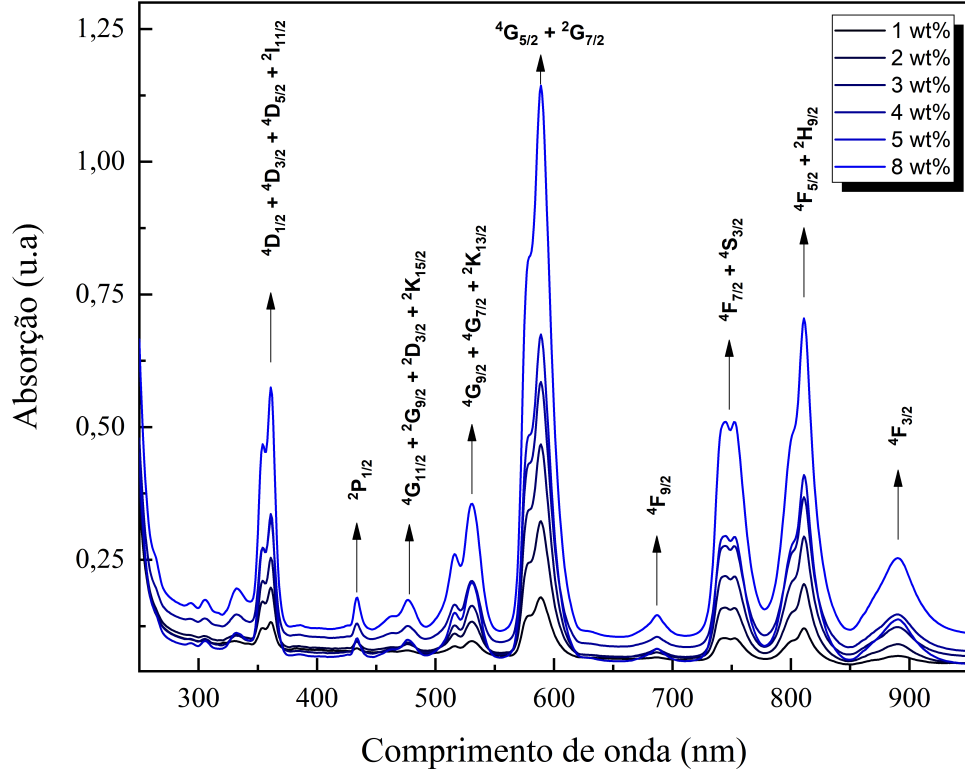


Figura 3.1: Espectros de absorção óptica das amostras de vidro LSCAS:Nd₂O₃ para as diferentes concentrações investigadas.

Uma análise mais cuidadosa, no entanto, revela uma modificação sistemática na linha de base subjacente aos picos de absorção com o aumento da concentração. Para as amostras com dopagem mais baixa (1, 2 e 3 wt.%), a linha de base se comporta de maneira consistente, apresentando uma leve inclinação ao longo de todo o espectro. Em contraste, para as concentrações mais altas (a partir de 4 wt.%), esta linha de base começa a se elevar, particularmente na região do infravermelho próximo, deslocando-se para valores de absorção mais altos à medida que se aproxima de 950 nm.

Esta alteração na linha de base é de fundamental importância para a análise de Judd-Ofelt. O cálculo da força de linha experimental requer a integração da área de cada banda de absorção após a subtração cuidadosa dessa linha de base subjacente. Uma mudança no comportamento da linha de base, como a observada, exige um procedimento de correção mais criterioso para cada espectro individualmente. A não correção adequada deste efeito poderia levar à superestimação da área das bandas, introduzindo erros significativos nos parâmetros de intensidade Ω_λ e, por consequência, em todas as propriedades radiativas calculadas a partir deles.

Para proceder com a análise quantitativa, a correção da linha de base foi realizada

para cada espectro. Subsequentemente, os dados de absorbância corrigidos foram convertidos para o coeficiente de absorção, $A_e(\lambda)$, utilizando a lei de Beer-Lambert, conforme a Equação (2.3).

O resultado deste tratamento de dados é apresentado na Figura 3.2, que mostra os espectros do coeficiente de absorção para todas as concentrações de dopante. Nesta figura, as bandas de absorção estão agora sobre uma linha de base comum e nula, permitindo uma visualização mais clara e, mais importante, uma integração de área mais precisa para a subsequente análise de Judd-Ofelt.

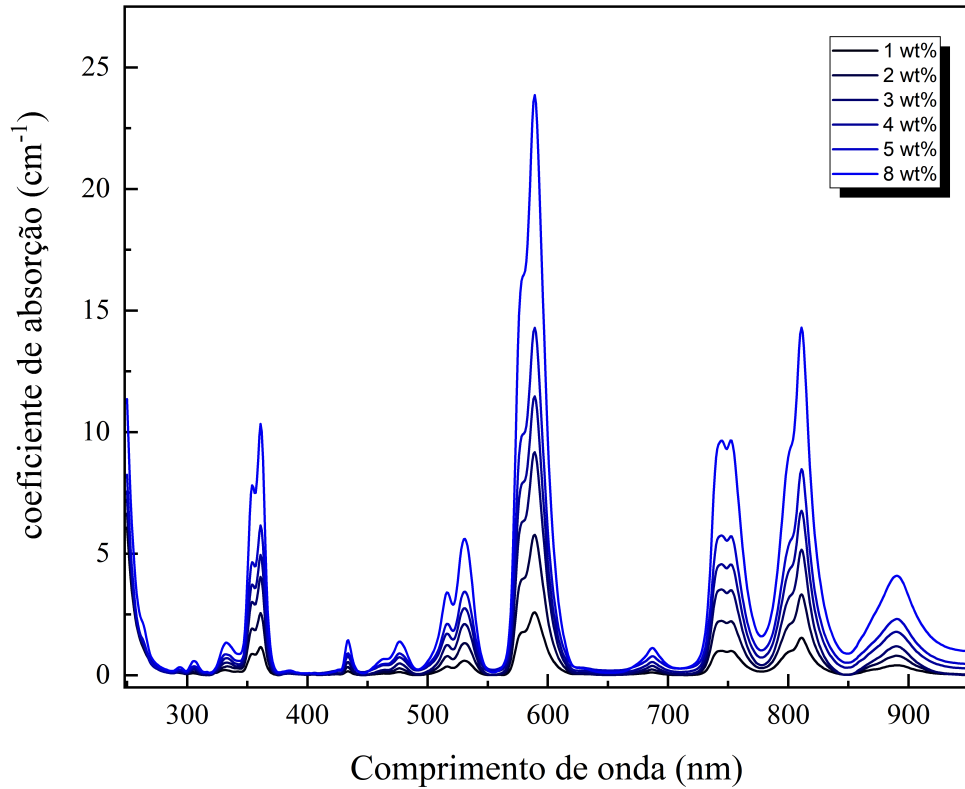


Figura 3.2: Espectros do coeficiente de absorção, $A_e(\lambda)$, das amostras LSCAS:Nd₂O₃ após o tratamento de dados e a correção da linha de base.

3.2 Luminescência

A Figura 3.3 apresenta os espectros de emissão no infravermelho próximo (NIR) para as amostras dopadas com 1, 2, 3, 4, 5 e 8 wt.% de Nd₂O₃, obtidos sob excitação em 808 nm. Os espectros exibem três bandas de emissão características do íon Nd³⁺, todas originadas do decaimento do nível excitado $^4F_{3/2}$ para os níveis de mais baixa energia: a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ centrada em 900 nm, a transição mais intensa $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em 1062 nm, e a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ em 1341 nm.

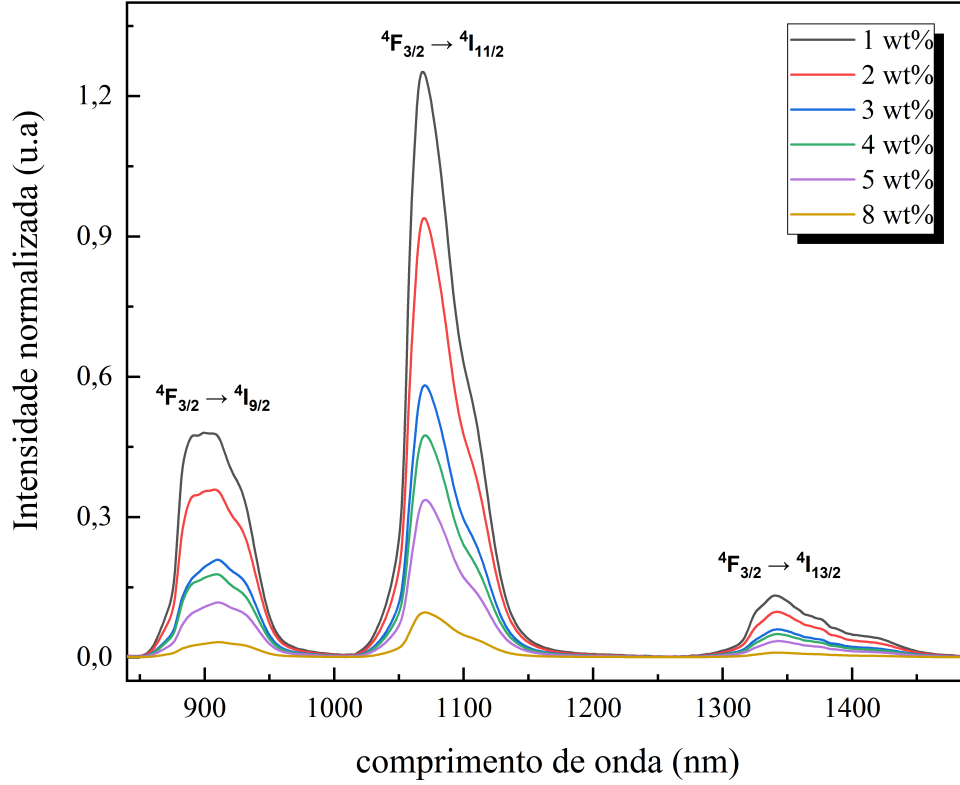


Figura 3.3: Espectros de emissão no infravermelho próximo das amostras LSCAS:Nd₂O₃ para diferentes concentrações, obtidos sob excitação em 808 nm. As intensidades foram normalizadas pela absorção em 808 nm.

Para permitir uma comparação direta da eficiência de emissão intrínseca entre as amostras, cada espectro de emissão foi normalizado pelo valor do coeficiente de absorção em 808 nm (lembrando que todas as amostras possuem espessuras de 1 mm). Este procedimento tenta corrigir o fato de que amostras mais concentradas absorvem uma fração maior da potência do laser de excitação, focando a análise na eficiência de conversão da energia absorvida em luz emitida, no entanto, não é a maneira mais adequada para obter valores absolutos.

Mesmo assim, essa análise da intensidade normalizada em função da concentração de Nd³⁺ revela um forte efeito de supressão por concentração (*concentration quenching*)[88]. Como pode ser observado na Figura 3.3, ocorre um decréscimo contínuo e progressivo na intensidade de todas as bandas de emissão à medida que a concentração de Nd₂O₃ aumenta de 1 para 8 wt.%. Este comportamento indica que, com o aumento da dopagem, a distância média entre os íons Nd³⁺ diminui, elevando a probabilidade de processos de transferência de energia não radiativos, como a relaxação cruzada. Tais processos criam um canal de decaimento que compete com a emissão de fótons, o que efetivamente

diminui a população de íons no nível emissor $^4F_{3/2}$ e resulta na supressão da intensidade da luminescência.

A ocorrência destes processos de supressão será corroborada quantitativamente pela análise das medidas de tempo de vida, apresentada na seção seguinte.

3.3 Tempo de Vida

Para investigar quantitativamente os processos de transferência de energia responsáveis pela supressão da luminescência, foram realizadas medidas de tempo de vida do nível emissor $^4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} . A Figura 3.4 apresenta as curvas de decaimento da emissão em 1070 nm para as amostras com diferentes concentrações de Nd_2O_3 .

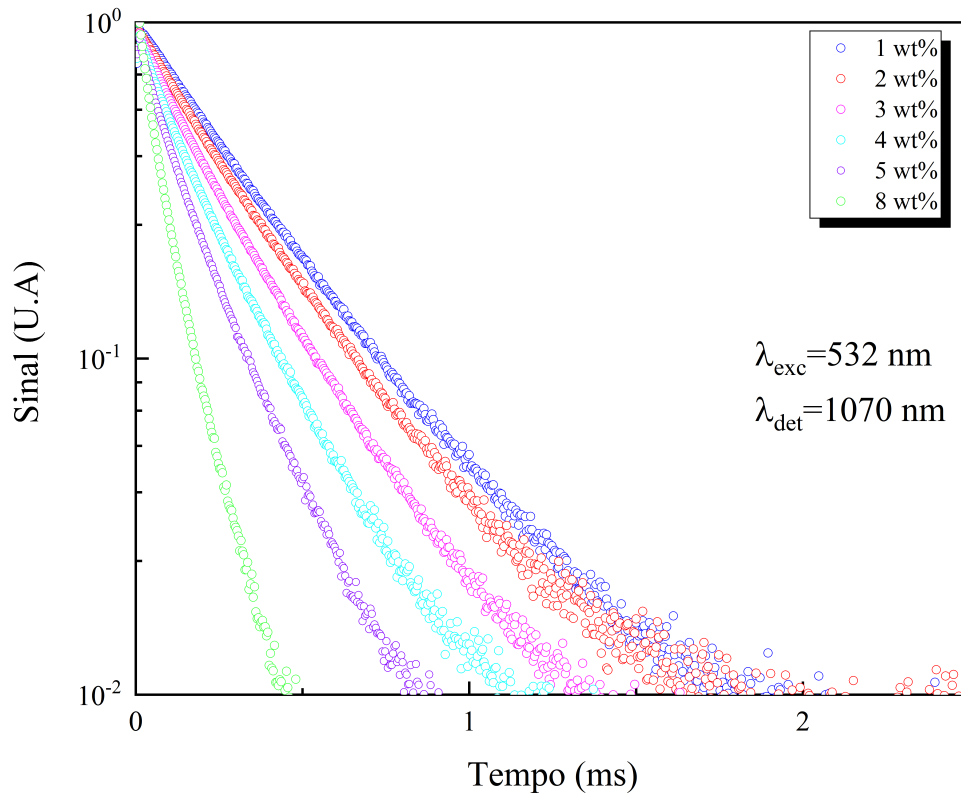


Figura 3.4: Decaimento da luminescência para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (monitorada em 1070 nm) nas amostras de vidro LSCAS: Nd_2O_3 , obtidas após excitação em 532 nm, as curvas para as diferentes concentrações são apresentadas em escala semi-logarítmica.

A análise das curvas de decaimento revelou que, para todas as concentrações investigadas, o decaimento da luminescência pôde ser bem descrito por uma função exponencial simples. Este comportamento indica que, dentro da resolução do experimento, um único processo de decaimento domina a dinâmica do nível emissor. Portanto, o tempo de vida

(τ) para cada amostra foi determinado por meio do ajuste da seguinte equação aos dados experimentais,

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} + C \quad (3.1)$$

onde I_0 é a intensidade no início do decaimento ($t = 0$), C é uma constante que representa o nível de ruído de fundo e τ é o tempo de vida característico da transição. Os valores de tempo de vida obtidos por meio deste procedimento estão compilados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores do tempo de vida (τ) da emissão em 1070 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) para as amostras de vidro LSCAS em função da concentração de Nd_2O_3 .

Concentração (wt.%)	Tempo de Vida (τ) (μs)
1	$304,84 \pm 0,11$
2	$275,34 \pm 0,15$
3	$231,09 \pm 0,16$
4	$190,32 \pm 0,15$
5	$149,58 \pm 0,14$
8	$77,22 \pm 0,08$

A análise dos dados na Tabela 3.1 confirma, quantitativamente, o fenômeno de supressão por concentração. Observa-se uma redução drástica e sistemática do tempo de vida, que passa de aproximadamente 305 μs para a amostra de 1 wt.% para apenas 77 μs para a amostra de 8 wt.%. Este resultado corrobora diretamente a diminuição da intensidade de emissão observada na Figura 3.3.

A explicação para esse comportamento está no aumento das interações íon-íon à medida que a concentração de Nd^{3+} aumenta. Com a diminuição da distância média entre os íons, processos de transferência de energia não radiativos tornam-se altamente prováveis. Para o íon Nd^{3+} , o mecanismo dominante é a relaxação cruzada (*cross-relaxation*), onde um íon excitado no nível ${}^4F_{3/2}$ (doador) transfere parte de sua energia para um íon vizinho no estado fundamental (${}^4I_{9/2}$), fazendo com que ambos decaiam para um nível intermediário, como na transição $({}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2}) \rightarrow ({}^4I_{15/2}, {}^4I_{15/2})$. O resultado líquido é a aniquilação da excitação que estaria disponível para emitir um fóton [91, 92, 93].

Fisicamente, a taxa de decaimento total (W_{total}) de um nível é a soma da taxa radiativa (W_{rad}) e da taxa não radiativa (W_{nr}). A relaxação cruzada introduz um termo na taxa não radiativa que depende fortemente da concentração, $W_{nr}(N)$. Como o tempo de vida medido é o inverso da taxa total ($\tau = 1/W_{total}$), o aumento da concentração eleva a taxa

de decaimento total e, conseqüentemente, causa a diminuição observada no tempo de vida. Este comportamento é bem documentado na literatura para vidros dopados com Neodímio [94].

3.4 Análise de Judd-Ofelt e parâmetros de intensidade

Nesta seção, a teoria de Judd-Ofelt (JO) é aplicada aos dados de absorção óptica para determinar os parâmetros de intensidade fenomenológicos Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) para os íons Nd^{3+} na matriz de vidro LSCAS. Estes parâmetros são fundamentais, pois descrevem a influência do ambiente do hospedeiro nas propriedades radiativas do íon.

O formalismo de JO conecta a força de linha de uma transição, medida experimentalmente (S_{exp}), com uma expressão teórica (S_{calc}) que depende dos parâmetros Ω_λ e dos quadrados dos elementos de matriz tensorial unitária reduzidos ($||U^{(\lambda)}||^2$). Os valores dos elementos de matriz para as transições do Nd^{3+} , que são independentes do hospedeiro, foram retirados da literatura clássica sobre o tema, baseando-se nos trabalhos de Carnall *et al.* [95], e estão compilados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Quadrados dos elementos de matriz tensorial unitária reduzidos ($||U^{(\lambda)}||^2$) para as transições do íon Nd^{3+} a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$. Valores baseados em Carnall *et al.*

Transição para o Nível	$\bar{\lambda}$ (nm)	$ U^{(2)} ^2$	$ U^{(4)} ^2$	$ U^{(6)} ^2$
$^4\text{D}_{1/2} + ^4\text{D}_{5/2} + ^2\text{I}_{11/2} + ^4\text{D}_{3/2}$	361	0,0050	0,5257	0,0479
$^2\text{P}_{1/2}$	434	0,0000	0,0367	0,0000
$^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^2\text{K}_{15/2}$	476	0,0010	0,0441	0,0364
$^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$	531	0,0664	0,2180	0,1271
$^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$	589	0,9736	0,5941	0,0673
$^4\text{F}_{9/2}$	687	0,0009	0,0092	0,0417
$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	745	0,0010	0,0449	0,6597
$^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	811	0,0102	0,2451	0,5124
$^4\text{F}_{3/2}$	890	0,0000	0,2293	0,0549

Com esses valores teóricos, um procedimento de ajuste por mínimos quadrados foi aplicado para cada concentração de dopante. O objetivo foi encontrar o conjunto de parâmetros Ω_λ que minimiza a diferença entre a força de linha experimental (S_{exp}), calculada a partir da área integrada das bandas de absorção, e a força de linha teórica (S_{calc}).

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os resultados deste procedimento de ajuste para todas as concentrações estudadas. A boa concordância entre os valores de S_{exp} e S_{calc} para a maioria das transições confirma a validade da aplicação da teoria de Judd-Ofelt a este sistema de vidro LSCAS. A qualidade do ajuste pode ser quantificada pelo desvio médio quadrático (RMS), cujos valores para cada amostra são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.3: Valores experimentais (S_{exp}) e calculados (S_{calc}) das forças de linha (10^{-20} cm^2) para as amostras com concentrações de 1, 2 e 3 wt.% de Nd_2O_3 .

Transição	$\bar{\lambda}$ (nm)	1 wt.%		2 wt.%		3 wt.%	
		S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}
$^4\text{F}_{3/2}$	890	1,531	1,511	1,619	1,518	1,667	1,526
$^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	811	3,703	3,594	3,648	3,610	3,679	3,627
$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	745	2,988	3,080	3,005	3,081	3,030	3,085
$^4\text{F}_{9/2}$	687	0,261	0,233	0,313	0,236	0,298	0,237
$^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$	589	7,648	7,614	7,637	7,622	7,635	7,673
$^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$	531	2,010	2,004	2,041	2,033	2,034	2,060
$^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^2\text{K}_{15/2}$	477	0,431	0,399	0,469	0,405	0,470	0,408
$^2\text{P}_{1/2}$	434	0,180	0,200	0,190	0,208	0,193	0,211
$^4\text{D}_{1/2} + ^4\text{D}_{5/2} + ^2\text{I}_{11/2} + ^4\text{D}_{3/2}$	361	3,066	3,088	3,124	3,173	3,110	3,186

Tabela 3.4: Valores experimentais (S_{exp}) e calculados (S_{calc}) das forças de linha (10^{-20} cm^2) para as amostras com concentrações de 4, 5 e 8 wt.% de Nd_2O_3 .

Transição	$\bar{\lambda}$ (nm)	4 wt.%		5 wt.%		8 wt.%	
		S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}
$^4\text{F}_{3/2}$	890	1,723	1,537	1,613	1,516	1,861	1,567
$^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	811	3,703	3,639	3,629	3,606	3,776	3,700
$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	745	3,045	3,091	3,042	3,081	3,087	3,148
$^4\text{F}_{9/2}$	687	0,275	0,238	0,343	0,234	0,249	0,239
$^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$	589	7,617	7,688	7,617	7,620	7,700	7,695
$^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$	531	2,029	2,071	2,070	2,036	2,005	2,087
$^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^2\text{K}_{15/2}$	477	0,467	0,409	0,483	0,406	0,449	0,418
$^2\text{P}_{1/2}$	434	0,194	0,210	0,194	0,205	0,189	0,212
$^4\text{D}_{1/2} + ^4\text{D}_{5/2} + ^2\text{I}_{11/2} + ^4\text{D}_{3/2}$	361	3,079	3,194	3,094	3,163	3,140	3,272

Os valores finais dos parâmetros de intensidade Ω_λ e o desvio médio quadrático (RMS) do ajuste para cada concentração estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_λ (em 10^{-20} cm^2), e o desvio médio quadrático, δ_{rms} , para as amostras LSCAS:Nd³⁺.

Parâmetro	1 wt.%	2 wt.%	3 wt.%	4 wt.%	5 wt.%	8 wt.%
Ω_2	3,59	4,26	4,69	4,25	4,12	4,07
Ω_4	5,44	5,59	5,62	5,56	5,59	5,79
Ω_6	3,66	3,93	4,05	4,22	4,28	4,37
δ_{rms} (10^{-20} cm^2)	0,024	0,038	0,048	0,026	0,019	0,035

Parâmetros de intensidade

A análise da dependência dos parâmetros Ω_λ com a concentração de Nd³⁺, apresentada na Tabela 3.5, permite discutir o papel estrutural desempenhado por este íon na matriz vítrea LSCAS. A evolução dos parâmetros mostra que o comportamento do Nd³⁺ é dependente da concentração, afetando tanto a assimetria local quanto as propriedades estruturais de longo alcance da rede. Em especial, o parâmetro Ω_2 evidencia alterações mais pronunciadas no ambiente químico local, enquanto Ω_6 revela um efeito gradual sobre a rigidez global da matriz.

O comportamento do parâmetro Ω_2 , o mais sensível ao ambiente químico local, é particularmente evidente. Seu valor aumenta de $3,59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ na amostra de 1 wt.% até um máximo de $4,69 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ em 3 wt.%, para então decrescer progressivamente até $4,07 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ na amostra de 8 wt.%. O aumento inicial nos induz a atribuir ao Nd³⁺ um papel de modificador de rede, onde sua incorporação quebra ligações da matriz e cria oxigênios não-ligantes (NBOs), aumentando a assimetria do campo ligante e a covalência da ligação Nd-O [96, 97, 98]. A inversão da tendência do parâmetro Ω_2 em concentrações mais elevadas pode estar associada a diferentes mecanismos estruturais. Em primeiro lugar, estudos de Judd-Ofelt em vidros dopados com Nd³⁺ mostram que variações nos parâmetros Ω_λ refletem mudanças na covalência Nd-O, na simetria local e na rigidez da rede vítrea [96]. Assim, o decréscimo de Ω_2 após 3 wt.% sugere um ambiente médio mais simétrico em torno do íon dopante, possivelmente devido à reorganização estrutural induzida pela dopagem. Além disso, investigações independentes sobre o decaimento temporal da luminescência indicam que, acima de uma concentração crítica, ocorre a formação de aglomerados de Nd³⁺, caracterizados por domínios locais de alta densidade iônica que favorecem interações Nd³⁺-Nd³⁺ e levam à diminuição da assimetria média

observada [99]. Dessa forma, a combinação de efeitos estruturais intrínsecos da matriz e de interações entre íons dopantes pode explicar a mudança de comportamento de Ω_2 em altas concentrações.

A análise dos parâmetros de longo alcance, Ω_4 e Ω_6 , reforça essa interpretação. Enquanto Ω_4 se mantém praticamente constante em torno de $5,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ em toda a faixa de dopagens, o parâmetro Ω_6 apresenta um aumento gradual, de $3,66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (1 wt.%) até $4,37 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (8 wt.%). Esse comportamento é frequentemente associado a um incremento da rigidez da rede vítrea e à polarizabilidade do meio [98, 100, 101]. Dessa forma, embora o Nd^{3+} afete de modo mais evidente o ambiente local em baixas concentrações (refletido em Ω_2), a sua incorporação progressiva também influencia propriedades estruturais de longo alcance, tornando a matriz ligeiramente mais rígida, sem alterar substancialmente a simetria média global.

Em suma, a análise integrada dos parâmetros de Judd–Ofelt mostra que a incorporação de Nd^{3+} na matriz LSCAS provoca alterações estruturais dependentes da concentração. Em baixas concentrações, observa-se um aumento da assimetria local em torno do íon dopante, refletido no crescimento de Ω_2 . Já em concentrações mais elevadas, a diminuição de Ω_2 pode estar associada à formação de domínios de alta densidade iônica e a um ambiente médio mais simétrico, enquanto o aumento progressivo de Ω_6 sugere uma matriz ligeiramente mais rígida. Dessa forma, os resultados indicam uma interação complexa entre efeitos locais e de longo alcance, em vez de uma mudança abrupta do papel estrutural do Nd^{3+} .

3.4.1 Propriedades Radiativas e Eficiência Quântica

A teoria de Judd-Ofelt não se limita à elucidação da estrutura local, mas constitui a base para o cálculo das propriedades radiativas que governam o desempenho de um material como meio de ganho óptico. A partir dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ), foram determinadas as probabilidades de transição radiativa (A_{rad}), as razões de ramificação espectroscópica (β) e o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) para o principal nível emissor do íon Nd^{3+} , o $^4\text{F}_{3/2}$. A análise subsequente, que confronta esses valores teóricos com dados experimentais, permite uma compreensão aprofundada da dinâmica de emissão e, crucialmente, dos mecanismos de perda de energia no vidro LSCAS.

A Tabela 3.6 detalha as probabilidades de transição radiativa (A_{rad}) e as razões de

ramificação (β) para as três principais transições de emissão a partir do estado $^4F_{3/2}$. Observa-se que todas as taxas de transição A_{rad} aumentam ligeiramente com a concentração de Nd^{3+} . Este comportamento é uma consequência direta da variação dos parâmetros Ω_λ com a dopagem, os quais encapsulam as mudanças na simetria local e na covalência da ligação Nd-O, conforme discutido anteriormente. Uma maior probabilidade de transição radiativa é, em princípio, benéfica para aplicações laser, pois se traduz em uma maior seção de choque de emissão estimulada [61, 87, 102, 103].

Tabela 3.6: Probabilidades de Transição Radiativa (A_{rad}) e Razões de Ramificação (β) para as emissões do nível $^4F_{3/2}$ em função da concentração de Nd_2O_3 .

Propriedade	1 wt.%	2 wt.%	3 wt.%	4 wt.%	5 wt.%	8 wt.%
<i>Probabilidade de Transição, A_{rad} (s^{-1})</i>						
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1474	1478	1483	1483	1488	1533
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1377	1449	1482	1518	1536	1575
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	235	252	260	270	274	280
<i>Razão de Ramificação, β (%)</i>						
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	47,8	46,5	46,0	45,3	45,1	45,3
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	44,6	45,6	46,0	46,4	46,6	46,5
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	7,6	7,9	8,1	8,3	8,3	8,3

De particular interesse para aplicações fotônicas é a análise das razões de ramificação, que quantificam como a energia radiativa total se distribui entre os possíveis canais de decaimento. Nota-se que, com o aumento da concentração, o valor de β para a transição em ~ 1070 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), que é a principal transição para lasers de estado sólido, aumenta de 44,6% para um máximo de 46,6%. Este aumento, embora modesto, é significativo e indica que as mudanças estruturais induzidas pela maior concentração de dopante – especificamente o aumento da rigidez da matriz refletido em Ω_6 favorecem ligeiramente este canal de emissão. A capacidade de “sintonizar” o coeficiente de ramificação através da composição do hospedeiro é um aspecto fundamental no desenvolvimento de materiais laser, pois um alto valor de β para a transição desejada maximiza a extração de energia e reduz o limiar de emissão laser [104, 105].

O tempo de vida radiativo (τ_{rad}), apresentado na Tabela 3.7, é definido como o inverso da soma de todas as probabilidades de transição radiativa ($A_{\text{total}} = \sum A_{\text{rad}}$). Como as taxas A_{rad} aumentam com a concentração, o τ_{rad} apresenta uma leve e esperada diminuição, variando de 324 μs a 295 μs . Este valor representa o tempo de vida intrínseco “ideal” que

o nível ${}^4F_{3/2}$ teria se todos os íons excitados decaíssem exclusivamente pela emissão de fótons.

A conclusão mais impactante desta análise, no entanto, emerge da comparação direta entre este valor teórico e o tempo de vida de luminescência medido experimentalmente (τ_{exp}). A eficiência quântica de luminescência (η), definida como $\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{rad}}$, quantifica rigorosamente essa comparação. O resultado, também mostrado na Tabela 3.7, é notável: a eficiência quântica diminui de um excelente valor de 94% para a amostra menos dopada (1 wt.%) para um valor residual de apenas 26% na amostra mais concentrada (8 wt.%). Este resultado confirma o que já foi apresentado nos espectros de emissão normalizados pela absorção de cada amostra na Figura 3.3, em que há parâmetros experimentais influenciando os valores de intensidade, mas fornece uma boa perspectiva sobre se há ou não diminuição da eficiência de emissão dos materiais.

Tabela 3.7: Tempo de vida radiativo calculado (τ_{rad}), tempo de vida experimental (τ_{exp}) e eficiência quântica de luminescência (η) para o nível ${}^4F_{3/2}$.

Concentração (wt.%)	τ_{rad} (μs)	τ_{exp} (μs)	Eficiência Quântica (η) (%)
1	323,93	304,83	94,10
2	314,58	275,34	87,52
3	310,14	231,08	74,51
4	305,73	190,32	62,25
5	303,25	149,58	49,33
8	295,20	77,22	26,16

Esta acentuada redução da eficiência quântica é a prova final e quantitativa do impacto dos processos de transferência de energia não radiativa. Enquanto o tempo de vida radiativo teórico diminuiu apenas cerca de 9% em toda a faixa de concentração, o tempo de vida experimental reduziu-se em quase 75%. Isso demonstra que, com o aumento da concentração, a taxa de decaimento não radiativo (W_{NR}), dominada pelo mecanismo de relaxação cruzada entre íons Nd^{3+} vizinhos, torna-se significativamente maior. Em altas concentrações, este processo torna-se o principal canal de decaimento do nível ${}^4F_{3/2}$, competindo de forma mais eficaz com a emissão de luz. O mecanismo de relaxação cruzada para o Nd^{3+} é bem estabelecido na literatura e envolve a transferência de energia de um íon excitado para um vizinho no estado fundamental através dos processos (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) $\rightarrow$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}, {}^2K_{13/2}$) ou (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) $\rightarrow$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}, {}^2K_{13/2}$) [106,

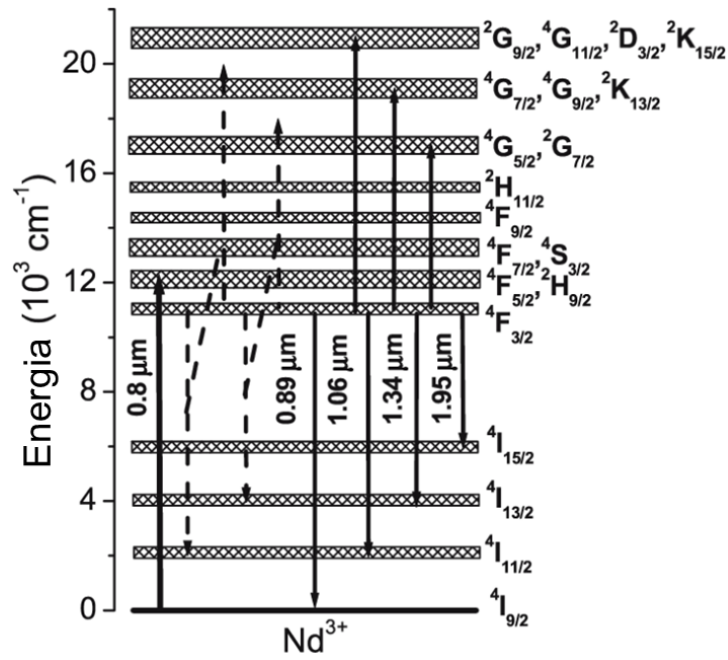


Figura 3.5: Diagrama de níveis de energia simplificado do Nd^{3+} .

107], como mostra a Figura 3.5.¹ A energia é então rapidamente dissipada para a rede do vidro na forma de fônons, gerando calor em vez de luz.

Em suma, os resultados indicam que a matriz de vidro LSCAS é um excelente hospedeiro para o íon Nd^{3+} , permitindo uma eficiência quântica intrínseca muito alta, próxima do ideal, quando os íons estão suficientemente distantes entre si. No entanto, o sistema é altamente suscetível à supressão por concentração, um fenômeno comum em materiais dopados com Nd^{3+} [108, 107]. Esse fato indica que há uma concentração ideal de dopante, que é o melhor equilíbrio entre alta absorção (favorecida por concentrações elevadas) e alta eficiência de emissão (favorecida por concentrações baixas). Esse é o parâmetro fundamental a ser otimizado para utilizar o material em um dispositivo fotônico.

3.4.2 Resultados de Espelho Térmico

A técnica de Espelho Térmico (ET) foi empregada como um método calorimétrico independente para a determinação da eficiência quântica de luminescência (η). O objetivo desta análise é obter um valor para esta propriedade que possa ser comparado com os resultados da análise de Judd-Ofelt. No entanto, foi utilizada na maneira espectroscópica, ou seja, foram feitas medidas varrendo um intervalo espectral como excitação, sendo este

¹Aqui, foi feita a repetição da Figura 1.4 para facilitar a leitura.

o primeiro trabalho a apresentar a técnica dessa forma.

Como já comentado anteriormente, aqui foram feitas medidas das amostras que se adequam ao modelo teórico apresentado, ou seja, o modelo utilizando a aproximação de baixa absorção. Nesse modelo, apenas as amostras com 1, 2 e 3 wt.% de Nd^{3+} satisfazem essa condição.

A Figura 3.6 apresenta dois transientes característicos, obtidos para a amostra de 1 wt.%, mas em diferentes comprimentos de onda de excitação. Ambas as medidas foram realizadas nas mesmas condições experimentais e com a mesma potência, a diferença foi apenas o comprimento de onda. A primeira curva foi medida em um pico de absorção, resultando em um sinal de ET com grande amplitude (θ_{ET}). A segunda foi medida em uma região de baixa absorção, gerando um sinal de amplitude correspondentemente menor. Este resultado demonstra visualmente o princípio fundamental da técnica: a amplitude do sinal é diretamente proporcional à energia absorvida pela amostra.

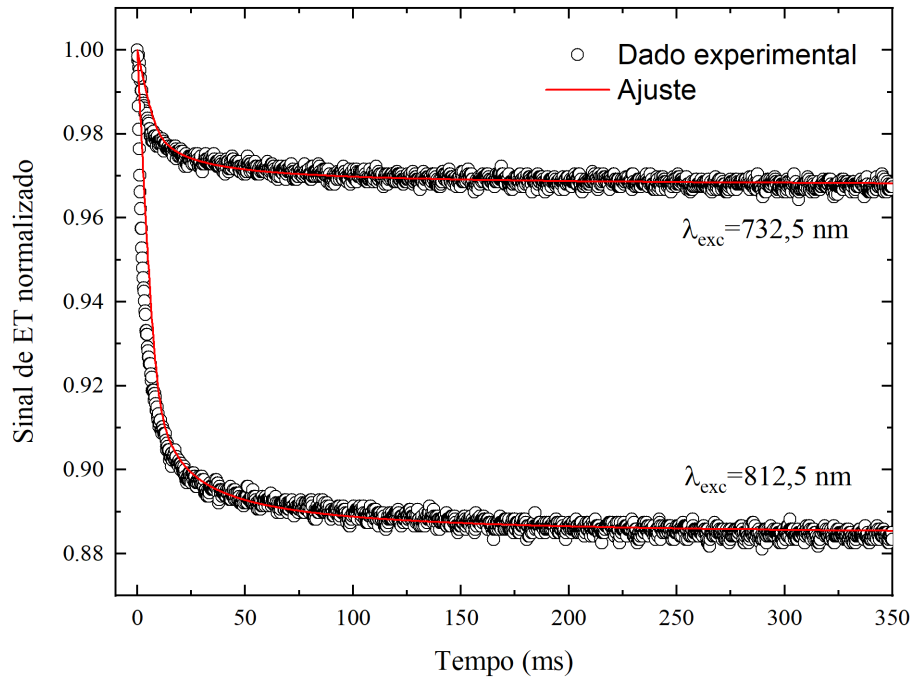


Figura 3.6: Transientes de ET para a amostra de 1 wt.% de Nd_2O_3 . Medidas sob a mesma potência, nos comprimentos de onda de 732.5 nm (início da banda de absorção, sinal menor) e de 812,5 nm (máximo da banda de absorção, sinal maior). Círculos são dados experimentais e linhas contínuas são as representações dos ajustes obtidos com o modelo LAM.

Para determinar a eficiência quântica, foi aplicado o método espectroscópico. A potência do laser de excitação (P_e) foi ajustada para cada amostra, de modo que a amplitude do sinal de ET se mantivesse em uma faixa de aproximadamente 10% no comprimento de onda 812,5 nm, em que a absorção é maior. A Figura 3.7 apresenta os espectros do

parâmetro θ_{ET} em função do comprimento de onda de excitação. Como pode ser observado, as amplitudes máximas do sinal são muito próximas para as três amostras, o que é uma consequência direta do procedimento experimental adotado. Junto ao espectro de θ_{ET} , a Figura 3.7 ainda traz o espectro de absorção da amostra dopada com 1 wt.% de Nd_2O_3 para demonstrar a correspondência dos espectros. Aqui podemos fazer uma simples comparação do espectro de absorção com o espectro de θ_{TM} . É possível observar que o θ_{TM} da banda entre 720 e 780 nm está quase alinhado (na figura) com a mesma banda do espectro de absorção, enquanto na banda entre 780 e 840 nm, θ_{TM} já aparenta estar mais abaixo. Em sequência, na banda entre 840 e 880 nm essa diferença parece aumentar.

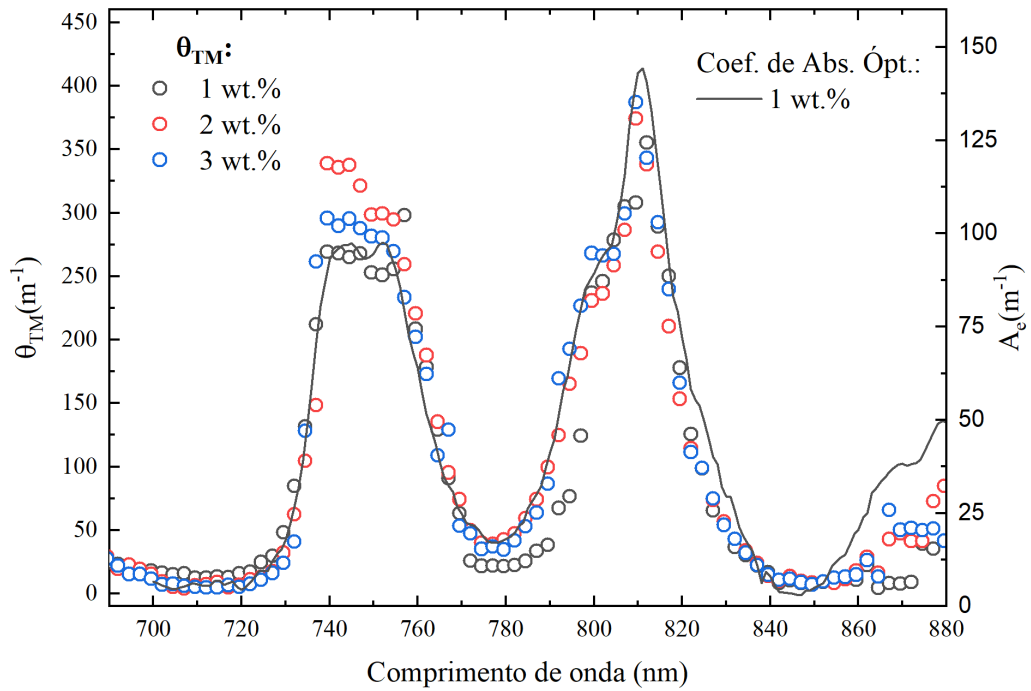


Figura 3.7: (θ_{ET}) em função do comprimento de onda de excitação para as amostras de 1, 2 e 3 wt.% de Nd_2O_3 .

O passo crucial da análise é, então, normalizar o espectro de θ_{TM} pelo espectro de coeficiente de absorção da respectiva amostra, obtendo a grandeza θ_{ET}/A_e . A Figura 3.8 apresenta o gráfico de θ_{ET}/A_e em função de λ_{exc} para as três amostras analisadas e seus respectivos ajustes lineares.

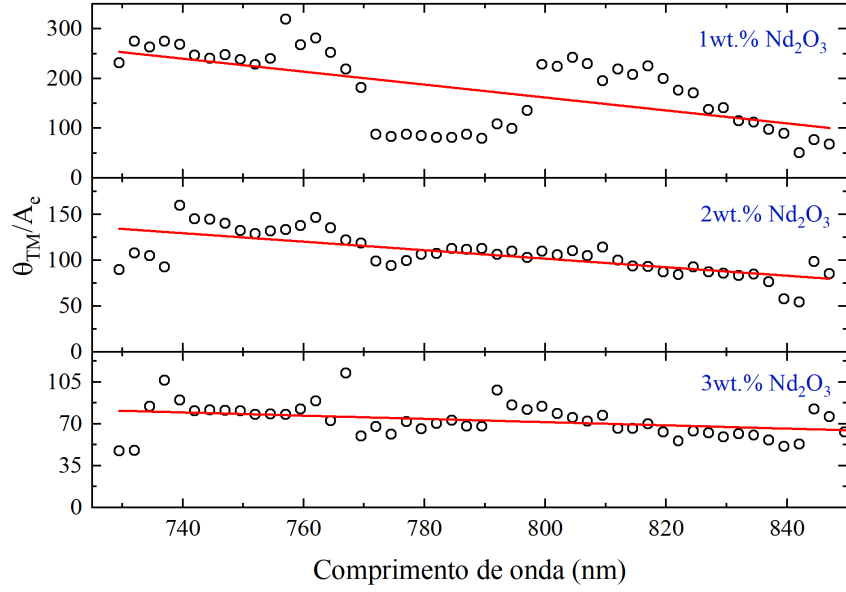


Figura 3.8: Parâmetro θ_{ET}/A_e em função do comprimento de onda de excitação para as amostras de 1, 2 e 3 wt.% de Nd_2O_3 . Círculos abertos são os valores obtidos, retas em vermelho ilustram o melhor ajuste linear obtido para cada amostra.

Conforme previsto pela teoria, os dados experimentais para cada amostra podem ser descritos por tendências lineares. Observa-se, no entanto, uma dispersão dos pontos em torno da reta de ajuste, que é mais pronunciada em regiões de baixa absorção (vales do espectro). A origem deste efeito é experimental: nessas regiões, o sinal de Espelho Térmico é intrinsecamente fraco e, portanto, mais suscetível ao ruído, resultando em uma menor precisão na sua determinação. Consequentemente, a grandeza normalizada θ_{ET}/A_e apresenta maior variabilidade. Apesar dessa dispersão, a tendência linear é clara e permite um ajuste confiável para a extração dos coeficientes angular (b) e linear (a).

A Tabela 3.8 compila os parâmetros obtidos do ajuste linear e o valor final da eficiência quântica (η) calculado através da Equação (3.4.2), sendo aqui apresentada novamente,

$$\eta = -\frac{b}{a} \langle \lambda_{\text{em}} \rangle.$$

Para o cálculo, foi utilizado $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle = 1061 \text{ nm}$.

Tabela 3.8: Parâmetros obtidos do ajuste linear dos dados de Espelho Térmico espectroscópico (Figura 3.8) e a eficiência quântica (η) resultante para as amostras de 1, 2 e 3 wt.% de Nd_2O_3 .

Concentração (wt.%)	Coef. Angular (b)	Coef. Linear (a)	η (%)
1	-1,093	1202,2	96,46
2	-0,400	473,4	89,65
3	-0,113	179,8	66,68

A análise dos valores de eficiência quântica obtidos por este método revela uma clara tendência de diminuição com o aumento da concentração, passando de 96,46% para 66,68% ao variar a dopagem de 1 para 3 wt.%. Este resultado, obtido por uma técnica puramente fototérmica, corrobora de forma independente a presença de um forte mecanismo de supressão da luminescência no sistema LSCAS, alinhando-se com as observações das medidas de emissão e tempo de vida. Uma comparação quantitativa dos valores de eficiência quântica obtidos pelos dois métodos será discutida.

Discussão Comparativa da Eficiência Quântica

A etapa final desta análise consiste na comparação direta dos valores de eficiência quântica de luminescência (η) obtidos por dois métodos fundamentalmente distintos: o primeiro, baseado na análise espectroscópica de Judd-Ofelt e nas medidas de transmitância e tempo de vida (η_{JO}), e o segundo, baseado na técnica de Espelho Térmico espectroscópico (η_{ET}). Esta análise cruzada serve como validação para a caracterização das propriedades ópticas do material.

A Tabela 3.9 compila os valores de eficiência quântica obtidos para todas as amostras. É importante ressaltar que as medidas por Espelho Térmico só foram realizadas para as amostras de 1, 2 e 3 wt.%.

Tabela 3.9: Comparação dos valores da eficiência quântica de luminescência (η) obtidos pelo método de Judd-Ofelt/Tempo de Vida e pelo método de Espelho Térmico (ET).

Concentração (wt.%)	η_{JO} (%)	η_{ET} (%)	Desvio percentual (%)
1	94,10	96,46	2,45
2	87,52	89,65	2,38
3	74,51	66,68	10,51
4	62,25	—	—
5	49,33	—	—
8	26,16	—	—

A análise dos dados da tabela indica uma boa concordância entre os dois métodos, especialmente para as amostras de menor concentração. Para a amostra de 1 wt.%, os valores de η são de 94,10% (JO) e 96,46% (ET), uma diferença inferior a 2,5%. Para a amostra de 2 wt.%, os valores obtidos pelos dois métodos seguem com a variação percentual muito próxima da amostra com 1 wt.%. A consistência entre uma técnica baseada em propriedades radiativas teóricas e outra que mede diretamente a geração de calor confere maior confiabilidade aos resultados.

Para a amostra de 3 wt.%, observa-se uma maior divergência, com o método de Judd-Ofelt resultando em $\eta = 74,51\%$ e o Espelho Térmico em $\eta = 66,68\%$. Esta diferença pode ser atribuída a fatores como incertezas inerentes ao ajuste de Judd-Ofelt ou a um aumento no espalhamento de luz que, embora não tenha impedido a medida de ET, pode ter introduzido uma incerteza adicional na determinação da amplitude do sinal.

A conclusão principal, validada por ambas as técnicas onde a comparação foi possível, é que o vidro LSCAS dopado com Nd^{3+} exibe altos valores de eficiência quântica para baixas concentrações, e também o efeito de supressão por concentração. Os dois métodos confirmam as duas informações, mostrando também a tendência de queda na eficiência quântica à medida que a concentração de Nd^{3+} aumenta.

Sendo assim, a validação cruzada entre os dois métodos independentes suporta os valores de eficiência quântica reportados e demonstra a aplicabilidade do conjunto de técnicas de caracterização empregadas neste trabalho para a investigação das propriedades fotônicas do sistema LSCAS: Nd^{3+} .

Conclusões

Neste trabalho, foi realizada uma caracterização espectroscópica e fototérmica detalhada de um conjunto de vidros do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ (LSCAS) dopados com diferentes concentrações de íons de Neodímio (Nd^{3+}). O objetivo foi investigar a influência da concentração do dopante nas propriedades ópticas e estruturais do material, culminando na determinação de sua eficiência quântica de luminescência.

A análise de Judd-Ofelt, aplicada aos espectros de absorção, revelou as alterações estruturais induzidas pelo Nd^{3+} na matriz vítrea. A tendência não monótona do parâmetro Ω_2 , que atinge um valor máximo em 3 wt.% e depois decresce, indicou alterações pronunciadas no ambiente químico local. Em contraste, o parâmetro Ω_6 apresentou um aumento gradual em toda a faixa de dopagem, o que sugere um incremento na rigidez global da rede. Essa análise demonstra que a incorporação do dopante afeta tanto a assimetria local em torno do íon quanto as propriedades estruturais de longo alcance da matriz.

Os resultados das medidas de luminescência e de tempo de vida corroboraram as conclusões da análise estrutural. Foi observado um forte efeito de supressão por concentração (*concentration quenching*), evidenciado tanto pela diminuição da intensidade de emissão quanto pela redução acentuada do tempo de vida do nível emissor $^4\text{F}_{3/2}$ com o aumento da dopagem. Este comportamento foi atribuído ao aumento da probabilidade de processos de transferência de energia não radiativos, como a relaxação cruzada, que se tornam o canal de decaimento dominante em altas concentrações.

O ponto central desta dissertação foi a determinação da eficiência quântica de luminescência (η) por dois métodos independentes. O primeiro combina a teoria de Judd-Ofelt com o tempo de vida experimental, e o segundo, um método fototérmico baseado na espectroscopia de Espelho Térmico. Os resultados de ambos os métodos mostraram uma excelente concordância, especialmente para as amostras de menor concentração, validando a robustez de toda a abordagem experimental e teórica. Foi determinado que o

vidro LSCAS possui uma alta eficiência quântica intrínseca (superior a 94%) em baixas concentrações, mas esse valor decresce significativamente com o aumento da dopagem, confirmando o impacto dos processos de supressão.

Em suma, este trabalho mostrou que o vidro LSCAS é um excelente hospedeiro para o íon Nd^{3+} , capaz de proporcionar um ambiente local que favorece uma alta eficiência de emissão. No entanto, a forte influência da supressão por concentração implica a existência de uma concentração ideal de dopante, na qual se alcança simultaneamente uma elevada absorção de energia e uma alta eficiência de conversão em emissão luminosa. A determinação desta concentração ideal é um parâmetro crucial para o desenvolvimento de futuros dispositivos fotônicos, como lasers e amplificadores ópticos, baseados neste material.

Referências Bibliográficas

- [1] L. Li e Z. Fan. Optoelectronic materials and devices. *Small Methods*, 8, 2024.
- [2] N. Thanjavur, L. Bugude e Y.-J. Kim. Integration of functional materials in photonic and optoelectronic technologies for advanced medical diagnostics. *Biosensors*, 15, pp. 38, 2025.
- [3] S. Tanabe. Glass and rare-earth elements: A personal perspective. *International Journal of Applied Glass Science*, 6, pp. 305–328, 2015.
- [4] S. O. Adeleye et al. A review of rare earth ion-doped glasses: Physical, optical, and photoluminescence properties. *Trends in Sciences*, 21, 2024.
- [5] A. K. Varshneya. “Glass”. *Handbook of ceramics, glasses, and diamonds*. Ed. por C. A. Harper. New York: McGraw-Hill, 2001. Cap. 5.
- [6] J. Liu et al. All-inorganic glass scintillators: scintillation mechanism, materials, and applications. *Laser & Photonics Reviews*, 17, pp. 2300006, 2023.
- [7] W. Koechner. “Solid-state laser engineering”. 6^a ed. New York: Springer, 2013. Cap. 2.
- [8] G. Soundararajan. “Optical characterization of rare earth doped glasses”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Saskatoon: University of Saskatchewan, 2009.
- [9] V. R. Mastelaro e E. D. Zanotto. X-ray absorption fine structure (XAFS) studies of oxide glasses—a 45-year overview. *Materials*, 11, pp. 204, 2018.
- [10] A. Gaddam, H. Fernandes, D. Tulyaganov e J. Ferreira. The structural role of lanthanum oxide in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505, pp. 18–27, 2019.

- [11] G. AlMisned et al. Advancing mechanical durability and radiation shielding properties in silicon dioxide (SiO₂) glasses through various incorporations: a comparative analysis. *Results in Physics*, 61, pp. 107717, 2024.
- [12] K. Semwal e S. C. Bhatt. Study of Nd³⁺ ion as a dopant in YAG and glass laser. *International Journal of Physics*, 1, pp. 15–21, 2013.
- [13] M. A. B. Jalil. A review on the neodymium doped yttrium lithium fluoride laser. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*, 12, pp. 1895, 2024.
- [14] D. K. Sardar et al. Optical absorption intensity analysis and emission cross sections for the intermanifold and the inter-Stark transitions of Nd³⁺ (4f³) in polycrystalline ceramic Y₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 100, pp. 123512, 2006.
- [15] M. C. Tan, J. Connolly e R. E. Riman. Optical efficiency of short wave infrared emitting phosphors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, pp. 17952–17957, 2011.
- [16] M. Kurtulik, R. Weill, A. Manor e C. Rotschild. *High-temperature photoluminescence reveals the inherent relations between quantum efficiency and emissivity*. arXiv preprint. 2021. arXiv: [2101.06435](https://arxiv.org/abs/2101.06435).
- [17] A. D. Sontakke, K. Biswas, A. Mandal e K. Annapurna. Concentration quenched luminescence and energy transfer analysis of Nd³⁺ ion doped ba-al-metaphosphate laser glasses. *Applied Physics B*, 101, pp. 235–244, 2010.
- [18] S. G. Fedorenko et al. Concentration self-quenching of luminescence in crystal matrices activated by Nd³⁺ ions: Theory and experiment. *Journal of Luminescence*, 198, pp. 138–145, 2018.
- [19] Q. Nie et al. Investigation of concentration quenching and 1.3 μ m emission in Nd³⁺-doped bismuth glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70, pp. 537–541, 2008.
- [20] B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 127, pp. 750–761, 1962.
- [21] G. S. Ofelt. Intensity of crystal spectra of rare-earth ions. *Journal of Chemical Physics*, 37, pp. 511–520, 1962.

- [22] D. V. de Mello, L. R. P. Kassab e L. C. Courrol. Judd–Ofelt analysis and energy transfer studies of Nd³⁺ doped lead-cadmium-germanate glasses. *Journal of Luminescence*, 131, pp. 2337–2342, 2011.
- [23] E. A. Lalla et al. Judd-Ofelt parameters of RE³⁺-doped fluorotellurite glass (RE³⁺ = Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺). *Journal of Alloys and Compounds*, 845, pp. 156028, 2020.
- [24] A. Aebischer, F. Gumy e J.-C. G. Bünzli. Intrinsic quantum yields and radiative lifetimes of lanthanide tris (dipicolinates). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, pp. 1346–1353, 2009.
- [25] N. G. Astrath, L. C. Malacarne, J. Shen e S. E. Bialkowski. Time-resolved thermal mirror technique for the characterization of solids: Theoretical and experimental analysis. *Applied Physics Letters*, 92, pp. 081911, 2008.
- [26] J. R. Silva et al. External quantum efficiency determined by combined thermal lens and photoluminescence spectroscopy techniques: application to Ce³⁺: YAG. *Applied Physics Letters*, 117, pp. 061904, 2020.
- [27] M. A. Arshad e A. Maaroufi. Relationship between Johnson–Mehl–Avrami and Šesták–Berggren models in the kinetics of crystallization in amorphous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 413, pp. 53–58, 2015.
- [28] J. E. Shelby. *Introduction to Glass Science and Technology*. 2^a ed. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- [29] J. C. Mauro. Statistics of modifier distributions in mixed network glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 138, pp. 124505, 2013.
- [30] M. Bouhadja, N. Jakse e A. Pasturel. Striking role of non-bridging oxygen on glass transition temperature of calcium aluminosilicate glass-formers. *The Journal of Chemical Physics*, 140, pp. 234502, 2014.
- [31] M. Lustrino. Luminescence in the mineral realm to teach basic physics concepts. *Journal of Education and Learning*, 10, pp. 83–95, 2021.
- [32] V. Martins e C. Ronconi. Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties. *Revista Virtual de Química*, 9, pp. 1318–1341, 2017.

- [33] S. Karlsson et al. Mechanical, thermal, and structural investigations of chemically strengthened $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. *Frontiers in Materials*, 9, pp. 953759, 2022.
- [34] A. N. Misra, M. Misra e R. Singh. “Chlorophyll fluorescence in plant biology”. *Biophysics*. Ed. por A. N. Misra. Rijeka: InTech Europe, 2012, pp. 171–192.
- [35] P. K. Samanta, D. Kim, V. Coropceanu e J.-L. Brédas. Up-conversion intersystem crossing rates in organic emitters for thermally activated delayed fluorescence: impact of the nature of singlet vs triplet excited states. *Journal of the American Chemical Society*, 139, pp. 4042–4051, 2017.
- [36] P. C. d. Sousa, A. R. B. Galvão e O. A. Serra. TERRAS RARAS: TABELA PERIÓDICA, DESCOBRIMENTO, EXPLORAÇÃO NO BRASIL E APLICAÇÕES. *Química Nova*, 42, pp. 1208–1224, 2019.
- [37] F. Wall. “Rare earth elements”. *Encyclopedia of Geology*. Academic Press, 2021.
- [38] E.-S. Hassan. Rare earths in Egypt: occurrence, characterization and physical separation, a review. *International Journal of Materials Technology and Innovation*, 3, pp. 43–59, 2023.
- [39] N. Dushyantha et al. The story of rare earth elements (REEs): occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122, pp. 103521, 2020.
- [40] K. R. Long, B. S. Van Gosen, N. K. Foley e D. Cordier. *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States—A Contribution to the National Resource Census*. Rel. técn. U.S. Geological Survey, 2010.
- [41] A. Pan, S. Feng, X. Hu e Y. Li. How environmental regulation affects China’s rare earth export? *PLOS ONE*, 16, pp. e0250407, 2021.
- [42] V. Balaram. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Environmental Chemistry Letters*, 17, pp. 1147–1176, 2019.
- [43] V. Prajzler et al. “Optical and spectroscopic properties of polymer layers doped with rare earth ions”. *Advances in Lasers and Electro Optics*. Ed. por N. Costa e A. Cartaxo. IntechOpen, 2010. Cap. 19, pp. 417–434.

- [44] L. G. Merízio. “Design de materiais $\text{SrMgSiO:Eu}^2, \text{TR}^3$ com luminescência persistente eficiente: efeitos da estrutura eletrônica e metodologia de síntese”. Tese de Doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2019, pp. 180.
- [45] J. A. Peters, K. Djanashvili, C. F. Gerald e C. Platas-Iglesias. The chemical consequences of the gradual decrease of the ionic radius along the Ln-series. *Coordination Chemistry Reviews*, 406, pp. 213146, 2020.
- [46] C. T. Palumbo, I. Zivkovic, R. Scopelliti e M. Mazzanti. Molecular complex of Tb in the +4 oxidation state. *Journal of the American Chemical Society*, 141, pp. 9827–9831, 2019.
- [47] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2011.
- [48] J. C. G. Bünzli e C. Piguet. Lanthanide luminescence for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 49, pp. 3707–3742, 2020.
- [49] A. d. Bettencourt-Dias. “Introduction to lanthanide ion luminescence”. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Vol. 155. Structure and Bonding. Springer, 2014, pp. 1–40.
- [50] P. A. Tanner et al. Inter-and intraconfigurational transitions of Nd^{3+} in hexafluoroelpasolite lattices. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, pp. 12113–12118, 2006.
- [51] W. Koechner. *Solid-State Laser Engineering*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [52] M. J. F. Digonnet. *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. Marcel Dekker, 2001.
- [53] A. Nexha et al. Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications. *Nanoscale*, 13, pp. 7913–7987, 2021.
- [54] B. Padlyak, W. Ryba-Romanowski e R. Lisiecki. Optical spectroscopy and local structure of the Nd^{3+} luminescence centres in glasses of the $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system. *Optica Applicata*, 38, pp. 123–134, 2008.

- [55] J. V. Vleck. The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids. *Journal of Physical Chemistry*, 41, pp. 67–80, 1937.
- [56] G. J. Fischer e A. Herb. *Detailed low-field magnetic properties of rare-earth ion states in cubic crystal fields*. Rel. técn. NBSIR 86-3046. National Bureau of Standards, 1986.
- [57] L. J. F. Broer, C. J. Gorter e J. Hoogschagen. Absorption spectra of rare-earth ions in solution. *Physica*, 11, pp. 231–244, 1945.
- [58] G. Racah. Theory of Complex Spectra. I. *Physical Review*, 61, pp. 186–197, 1942.
- [59] G. Racah. Theory of Complex Spectra. II. *Physical Review*, 62, pp. 438–462, 1942.
- [60] G. Racah. Theory of Complex Spectra. III. *Physical Review*, 63, pp. 367–382, 1943.
- [61] K. Nasser et al. Optical, spectroscopic properties and Judd–Ofelt analysis of Nd³⁺-doped photo-thermo-refractive glass. *Journal of Luminescence*, 213, pp. 255–262, 2019.
- [62] K. A. G. Jr. e L. Eyring, ed. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 11*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1988.
- [63] B. Afef et al. Spectroscopic analysis of trivalent Nd³/Yb³ ions codoped in PZS host glasses as a new laser material at 1.06 μ m. *Journal of Rare Earths*, 35, pp. 361–367, 2017.
- [64] K. Azman et al. “Lasing Efficiency of Nd³-Doped Lead Tellurite Glass”. *Solid State Science and Technology XXIX*. Vol. 268. Solid State Phenomena. Trans Tech Publications Ltd, 2017, pp. 186–190.
- [65] S. Mohan, K. S. Thind e G. Sharma. Effect of Nd³ concentration on the physical and absorption properties of sodium-lead-borate glasses. *Brazilian Journal of Physics*, 37, pp. 1306–1313, 2007.
- [66] B. M. Walsh, N. P. Barnes e B. D. Bartolo. Branching ratios, cross sections and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to Tm³⁺ and Ho³⁺ ions in LiYF₄. *Journal of Applied Physics*, 83, pp. 2772–2787, 1998.
- [67] S. M. Lima et al. Fluorescence quantum efficiency measurements of excitation and non-radiative deexcitation processes of rare earth 4f-states in chalcogenide glasses. *Applied Physics Letters*, 81, pp. 589–591, 2002.

- [68] S. E. Bialkowski, N. G. Astrath e M. A. Proskurnin. *Photothermal spectroscopy methods*. John Wiley & Sons, 2019.
- [69] J. Evans e B. Popp. Pictet’s experiment: The apparent radiation and reflection of cold. *American Journal of Physics*, 53, pp. 737–753, 1985. eprint: https://pubs.aip.org/aapt/ajp/article-pdf/53/8/737/11572770/737\1_online.pdf.
- [70] P.-K. Kuo e M. Munidasa. Single-beam interferometry of a thermal bump. *Applied Optics*, 29, pp. 5326–5331, 1990.
- [71] L. C. Malacarne, J. Shen, N. G. C. Astrath e S. E. Bialkowski. Time-resolved photothermal mirror: A tool for thermal and thermoelastic properties characterization. *Journal of Applied Physics*, 101, 2007.
- [72] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, J. Shen e S. E. Bialkowski. Time-resolved thermal mirror technique for the characterization of solids: Theoretical and experimental analysis. *Applied Physics Letters*, 92, 2008.
- [73] J. P. Gordon et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, 36, pp. 3–8, 1965.
- [74] V. S. Zanuto. “Efeito de amostra finita na Espectroscopia de Espelho Térmico”. Dissertação de Mestrado. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [75] H. S. Carslaw e J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Clarendon Press, 1959.
- [76] B. D. Guenther. *Modern Optics*. New York: Wiley, 1990.
- [77] E. Butkov. *Mathematical Physics*. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1968.
- [78] S. Timoshenko e J. N. Goodier. *Theory of Elasticity*. 2nd. New York: McGraw-Hill Book Company, 1951.
- [79] O. A. Capeloto. “Espectroscopia de Espelho Térmico com Excitação Pulsada: Caracterização de Materiais Opacos”. Dissertação de Mestrado. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [80] W. Nowacki. *Thermoelasticity*. Oxford: Pergamon Press, 1982.
- [81] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow e J. Popp. The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. *ChemPhysChem*, 21, pp. 2029–2046, 2020.

- [82] T. H. Gfroerer. “Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces”. *Encyclopedia of analytical chemistry*. Ed. por R. A. Meyers. Chichester: John Wiley & Sons, 2000, pp. 3810–3833.
- [83] X. Zhao et al. Controlling the multicolor upconversion luminescence in CaF₂ nanocrystals doped with Yb³⁺, Er³⁺ and Nd³⁺ ions under the excitation of a 808 nm laser. *Optical Materials Express*, 9, pp. 4578–4587, 2019.
- [84] G. A. S. Flizikowski et al. Upconversion luminescence and hypersensitive transitions of Pr³⁺-doped calcium aluminosilicate. *Journal of Luminescence*, 202, pp. 27–31, 2018.
- [85] J. Zhang e Z. Hua. Effect of dopant contents on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in Ca₃La₆Si₆O₂₄:Yb³⁺-Er³⁺/Ho³⁺ phosphors. *Journal of Luminescence*, 201, pp. 217–223, 2018.
- [86] Y. Li et al. Investigations on average fluorescence lifetimes for visualizing multi-exponential decays. *Frontiers in physics*, 8, pp. 576862, 2020.
- [87] J. S. Stroud. Concentration Quenching of Nd³⁺ Fluorescence. *Appl. Opt.*, 7, pp. 751–757, 1968.
- [88] L. d. S. Costa. “Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Érbio”. Dissertação de Mestrado em Física. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [89] B. de Souza. “Investigação do Efeito de Refrigeração Óptica em Vidros Dopados com Itérbio pelo Método de Lente Térmica”. Diss. de mest. Maringá, PR: Universidade Estadual de Maringá, 2022.
- [90] M. Djamal et al. Spectroscopic study of Nd³⁺ ion-doped Zn-Al-Ba borate glasses for NIR emitting device applications. *Optical Materials*, 107, pp. 110018, 2020.
- [91] Q. Nie et al. Investigation of concentration quenching and 1.3 microm emission in Nd³⁺-doped bismuth glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70, pp. 537–541, 2008.

- [92] A. D. Sontakke, K. Biswas, A. K. Mandal e K. Annapurna. Time resolved spectra and energy transfer analysis of $\text{Nd}^{3+}\text{--Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$ triply-doped Ba-Al-metaphosphate glasses for an eye safe emission ($1.54\text{ }\mu\text{m}$).
- [93] M. Pudovkin et al. Nd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}\text{:YF}_3$ Optical Temperature Nanosensors Operating in the Biological Windows. *Materials (Basel)*, 16, pp. 39, 2022.
- [94] A. D. Sontakke, K. Biswas, A. Mandal e A. Kalyandurg. Concentration Quenched Luminescence and Energy Transfer Analysis of Nd^{3+} Ion Doped Ba-Al-Metaphosphate Laser Glasses. *Applied Physics B*, 101, pp. 235–244, 2010.
- [95] W. T. Carnall, P. R. Fields e K. Rajnak. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^3 , Nd^3 , Pm^3 , Sm^3 , Dy^3 , Ho^3 , Er^3 , and Tm^3 . *The Journal of Chemical Physics*, 49, pp. 4424–4442, 1968.
- [96] M. Farouk et al. Optical properties of Lead bismuth borate glasses doped with neodymium oxide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, pp. 338–342, 2015.
- [97] I. Kashif e A. Ratep. Judd–Ofelt and luminescence study of Dysprosium-doped lithium borosilicate glasses for lasers and w-LEDs. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61, pp. 622–633, 2022.
- [98] H. Takebe, Y. Nageno e K. Morinaga. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters in silicate, borate, and phosphate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, pp. 1161–1168, 1995.
- [99] E. Kolobkova et al. Concentration dependence of spectroscopic properties and energy transfer analysis of the fluorophosphate glasses with small phosphates content doped with Nd^{3+} ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 526, pp. 119703, 2019.
- [100] S. Bhardwaj et al. Spectroscopic properties of Sm^{3+} doped lead bismosilicate glasses using Judd-Ofelt theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, pp. 191–197, 2014.
- [101] M. B. Saisudha e J. Ramakrishna. Effect of host glass on the optical absorption properties of Nd^{3+} , Sm^{3+} , and Dy^{3+} in lead borate glasses. *Physical Review B: Condensed Matter*, 53, pp. 6186–6196, 1996.

- [102] A. Jose et al. NIR photoluminescent characteristics of Nd^{3+} activated fluoroboro-silicate glasses for laser material applications. *Physica B: Condensed Matter*, 634, pp. 413772, 2022.
- [103] G. Turri, S. Webster, M. Bass e A. Toncelli. Temperature-Dependent Stimulated Emission Cross-Section in $\text{Nd}^{3+}:\text{YLF}$ Crystal. *Materials*, 14, pp. 431, 2021.
- [104] V. Murali Krishna et al. Luminescência no infravermelho próximo em vidros $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaF}_2-\text{CaF}_2$ dopados com íons Nd^{3+} para aplicações em lasers de 1064nm e amplificadores de fibra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 590, pp. 121671, 2022.
- [105] J. Rajagukguk et al. Optical properties of Nd^{3+} doped phosphate glasses at $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ hypersensitive transitions. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 5, pp. 148–156, 2016.
- [106] S. G. Fedorenko et al. Concentration self-quenching of luminescence in crystal matrices activated by Nd^3 ions: Theory and experiment. *Journal of Luminescence*, 198, pp. 138–145, 2018.
- [107] S. Khan, S. K. Mohapatra, S. Chakraborty e K. Annapurna. Energy transfer mechanisms and non-radiative losses in Nd^{3+} doped phosphate laser glass: Dopant concentration effect study. *Optical Materials*, 143, pp. 114229, 2023.
- [108] W. Wei et al. Alleviating luminescence concentration quenching in upconversion nanoparticles through organic dye sensitization. *Journal of the American Chemical Society*, 138, pp. 15130–15133, 2016.