



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

Geração de luminescência por conversão ascendente de frequência em matrizes vítreas dopadas com íons lantanídeos (Tm^{3+} e Er^{3+}) excitadas na região de $1.2 \mu\text{m}$

Camyla Martins Trindade

Maceió- AL

2021

Geração de luminescência por conversão ascendente de frequência em matrizes vítreas dopadas com íons lantanídeos (Tm^{3+} e Er^{3+}) excitadas na região de $1.2 \mu m$

Camyla Martins Trindade

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Maceió- AL

2021

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

T833g Trindade, Camyla Martins.

Geração de luminescência por conversão ascendente de frequência em matrizes vítreas dopadas com íons lantanídeos (Tm^{3+} e Er^{3+}) excitadas na região de $1.2 \mu m$ / Camyla Martins Trindade. – 2021.

128 f. : il.

Orientador: Artur da Silva Gouveia Neto.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.

Inclui bibliografias.

Anexos: f. 127-128.

1. Luminescência. 2. Terras-raras. 3. Conversores de frequência. 4. Energia - Transferência. 5. Luz branca. 6. Luz multicolorida. I. Título.

CDU: 535.37:546.65

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE

TESE DE DOUTORADO

“Geração de luminescência por conversão ascendente de frequência em matrizes vítreas dopadas com íons lantanídeos (Tm^{3+} e Er^{3+}) excitadas na região de $1.2 \mu m$ ”

por

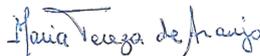
Camyla Martins Trindade

A Banca Examinadora composta pelos professores Artur da Silva Gouveia Neto (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Maria Tereza de Araújo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; David Vieira Sampaio, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Ernande Barbosa da Costa, da Universidade Federal Rural de Pernambuco e Mohammad Reza Dousti, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, consideram a candidata **aprovada com grau “A”**.

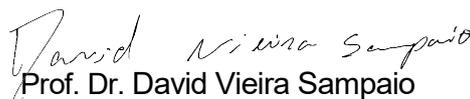
Maceió, 20 de agosto de 2021.



Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto



Prof^a. Dr^a. Maria Tereza de Araújo



Prof. Dr. David Vieira Sampaio



Prof. Dr. Ernande Barbosa da Costa



Prof. Dr. Mohammad Reza Dousti

“Aquele que trabalha duro pode superar um gênio, mas, de nada adianta trabalhar duro se você não confia em você mesmo...”
Rock Lee

*Dedico este trabalho aos meus pais, Ivanildo e Iracene,
pelo apoio incondicional.*

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus que me deu forças para enfrentar todas as dificuldades e obstáculos não me deixando desistir de alcançar mais esse objetivo. Aos meus pais, Ivanildo e Iracene, que mesmo de longe me apoiaram em tudo e sempre acreditaram em mim. Vocês são a razão por toda essa luta, foi tudo por vocês. A minha irmã Layane, pela amizade e por todos os ensinamentos, acredite minha Lala, você me ensinou muita coisa, você sempre me inspirou a ser mais forte. Agradeço ao meu querido padrinho César que como um segundo pai sempre me incentivou e apoiou (agora chegou a hora de apoiar a Luísa). A tia Iracê que sempre esteve presente em minha vida e um agradecimento especial ao tio Lando, que infelizmente já não está entre nós, mas sempre foi uma inspiração pra mim.

Gostaria de agradecer ao meu namorado Saulo, a maior surpresa que eu poderia receber nesse período morando em Maceió, obrigada pelo apoio, pelo carinho, por me incentivar, por sempre acreditar em mim, por me aturar nos meus momentos difíceis. Obrigada por me mostrar o que é companheirismo.

Quero agradecer aos professores que tive durante toda a minha vida acadêmica, pois sem os ensinamentos que recebi não teria como chegar ao lugar que cheguei. Gostaria de agradecer principalmente os professores da Pós-graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, em especial aos professores Tereza, Jacinto, Noelio e Socorro, pelas parcerias nos trabalhos acadêmicos e por serem inspirações como professores e pessoas.

Agradeço ao meu orientador professor Dr. Artur da Silva Gouveia Neto pelos ensinamentos, atenção, paciência, confiança e disponibilidade para orientação deste trabalho. Obrigada por me aturar desde o mestrado até o doutorado, foi um enorme prazer trabalhar sob sua orientação.

Agradeço a todos os amigos que conquistei nessa jornada. A Waléria que mais do que uma amiga se tornou uma irmã que mesmo distante sempre se faz presente, uma amizade pra vida toda. Aos amigos da sala 9 Givanildo, Jamerson e Anderson agradeço pelas conversas e risadas. Gostaria de agradecer também aos meus amigos Elias, Artur, Janaina e Chico. Não posso esquecer de agradecer ao meu grande amigo/irmão Cristiano, são anos de amizade, desde a graduação. Você foi o responsável por eu ter

vindo para Maceió iniciar o mestrado, obrigada pelo incentivo. Agradeço aos meus amigos Emerson, Juliana, Paula, Carol, Diego, Anderson e Pitágoras que mesmo com o passar do tempo e com a distância sempre estão presentes.

Um agradecimento especial a Rafaela que além de uma grande amiga nos estudos e na pesquisa se tornou uma amiga pra vida, mais uma irmã que a vida me deu. Foi ela que me aturou desde o início, foram risadas, lágrimas, madrugadas de estudo, conversas, desabafos, viagens, etc.

À Capes pelo suporte financeiro durante todo o doutorado.

Por fim, aos que acreditaram no meu potencial e que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho, muito obrigada!

Resumo

Nesta pesquisa investigamos a geração de luminescência no ultravioleta, visível e infravermelho próximo pelo processo de conversão ascendente de frequência (CAF) em amostras vítreas de telurito, aluminossilicato de cálcio e fluorogermanato monodopados e codopados com íons terras-raras trivalentes. As amostras de telurito foram dopadas com Er^{3+} e Tm^{3+} e as amostras de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e fluorogermanato foram monodopadas com Tm^{3+} . Todas as amostras foram excitadas por emissões multi-Stokes geradas em fibras ópticas de sílica ($\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$) e sílica+fosfato ($\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$) bombeada por um laser operando em 1.064 μm . Nas amostras de telurito codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ obtemos a geração de luz branca com temperatura de cor entre 4000-6500 K através do processo de conversão ascendente de frequência devido ao eficiente mecanismo de excitação explorando a banda de absorção dos íons de Tm^{3+} na região espectral de 1.2 μm , seguido pelo processo ressonante de transferência de energia para os íons de Er^{3+} ($\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$). Nas amostras de LSCAS monodopadas com Tm^{3+} , geramos radiação ultravioleta intensa e luz multicolorida por CAF devido ao mecanismo de excitação utilizado e ao processo de relaxação cruzada (RC) entre os íons de $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$. Para as amostras de fluorogermanato monodopadas com túlio verificamos a geração de luminescência sintonizável do vermelho ao magenta devido à razão da intensidade das emissões na região do azul e do vermelho gerados por CAF. Observamos três rotas de relaxação cruzada auxiliando o processo de excitação. Os resultados indicaram que as matrizes vítreas dopadas com os íons estudados produziram luz branca e multicolorida com um tom de cor ajustável quer pela potência de excitação quer pela concentração dos íons ativos, como pode ser observado utilizando-se o diagrama de cromaticidade CIE-1931. O comportamento observado no material estudado indica grande aplicabilidade na tecnologia de displays coloridos, sensores remotos, armazenamento óptico de dados, impressão óptica, na fabricação de LEDs, etc.

Palavras-chave: Luminescência, terras-raras, conversão ascendente de frequência, transferência de energia, luz branca, luz multicolorida.

Abstract

In this research we investigated the ultraviolet, visible and near infrared luminescence generation by the frequency upconversion process (UPC) in tellurite, calcium aluminosilicate with low silica concentration and fluorogermanate glass samples single doped and codoped with trivalent rare earths ions. The tellurite samples were doped with Er^{3+} and Tm^{3+} and the calcium aluminosilicate with low silica concentration (LSCAS) and fluorogermanate samples were single doped with Tm^{3+} . Multi-stokes emissions, generated by the silicate ($\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$) and silicate+phosphate ($\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$) optical fiber excited at $1.064\ \mu\text{m}$, were used as excitation source for all samples. The generation of white light with color temperature between 4000-6500 K was obtained in the tellurite glass samples codoped with $\text{Er}^{3+} / \text{Tm}^{3+}$ through the frequency upconversion process due to the efficient Tm^{3+} excitation mechanism exploring the absorption band of Tm^{3+} ions in the $1.2\ \mu\text{m}$ spectral region, followed by the resonant energy transfer to Er^{3+} ($\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$). Intense ultraviolet radiation and multicolored light by UPC were generated in single Tm^{3+} doped LSCAS samples due to the excitation mechanism used and the process of cross relaxation (CR) between the Tm^{3+} - Tm^{3+} ions. The generation of tunable red to magenta luminescence was verified for fluorogermanate samples single doped with thulium due to the intensity ratio of blue and red emissions generated by UPC. Three routes of cross-relaxation were observed to assist the excitation process. The results indicate that the glass matrices doped with the studied ions produce white and multicolored light with an adjustable color tunable, either by the excitation power or by the concentration of the active ions, as can be observed using the CIE-1931 chromaticity diagram. The behavior observed in the studied material indicates great applicability in the technology of color displays, remote sensors, optical data storage, optical printing, the LEDs fabrication, etc.

Key Words: Luminescence, rare-earth, frequency upconversion, energy transfer, white light, multicolor light.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1- Técnica de geração de luz branca baseada em LED azul (com pico em aproximadamente 435 nm) e luz emitida pelo luminóforo Ce^{3+} : YAG. | 21 |
| Figura 2- Tabela periódica com destaque para íons lantanídeos e os elementos terras-raras | 28 |
| Figura 3- Cronologia da separação dos minerais (a) cerita e (b) iterbita e seus respectivos descobridores | 29 |
| Figura 4- Diagrama de níveis de energia do íon túlio | 39 |
| Figura 5- Diagrama de níveis de energia do íon érbio | 40 |
| Figura 6- Processo de relaxação cruzada (RC) entre íons de Tm^{3+} | 45 |
| Figura 7- Processo de absorção de estado excitado (AEE) | 47 |
| Figura 8- Processo de absorção simultânea de dois fótons | 48 |
| Figura 9- Processo de transferência de energia ressonante | 49 |
| Figura 10- Processo de transferência de energia não-ressonante | 50 |
| Figura 11- Processo de luminescência cooperativa | 51 |
| Figura 12- Processo sensibilização cooperativa | 52 |
| Figura 13- Diagrama V-T usada para definir a transição vítrea e estrutura de sólidos cristalino e amorfo | 65 |
| Figura 14- Espectro de transmissão do vidro LSCAS não dopado | 67 |
| Figura 15- Espectro do processo de espalhamento Raman estimulado gerado por um laser operando em 1064 nm com identificação das linhas stokes e anti-Stoke | 69 |
| Figura 16- Esquema simplificado do espalhamento Ramam (a) stokes e (b) anti-Stokes | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura 17- Sistema de excitação (Laser + Fibra óptica) utilizado para estudo de luminescência | 71 |
| Figura 18- Espectro de saída da fibra Si ₂ -GeO ₂ em função da potência de excitação..... | 72 |
| Figura 19- Espectro de saída da fibra Si ₂ -GeO ₂ contendo a emissão fundamental em 1064 nm e os Stokes gerados pelo Espalhamento Ramam Estimulado | 73 |
| Figura 20- Espectro de saída da fibra Si ₂ -GeO ₂ :P ₂ O ₅ em função da potência de excitação | 74 |
| Figura 21- Espectro de saída da fibra Si ₂ -GeO ₂ :P ₂ O ₅ contendo a emissão fundamental em 1064 nm e os Stokes gerados pelo Espalhamento Ramam Estimulado | 75 |
| Figura 22- Espectro de absorção das amostras monodopadas de Tm ³⁺ e Er ³⁺ . Inset: Posição das emissões do laser e dos Stokes em relação à banda de absorção do Tm ³⁺ | 81 |
| Figura 23- Espectro de emissão, por conversão ascendente de frequência, do vidro telurito dopado com 1.0 mol% Tm ³⁺ | 82 |
| Figura 24- Espectro de emissão, por conversão ascendente de frequência, do vidro telurito dopado com 1.0 mol% Er ³⁺ | 83 |
| Figura 25- Espectro de emissão por CAF para as amostras monodopadas (Tm ³⁺ e Er ³⁺) e codopada (Tm ³⁺ /Er ³⁺) excitadas com uma potência de saída da fibra de 160 mW | 84 |
| Figura 26- Diagrama de níveis de energia simplificado para os íons Tm ³⁺ e Er ³⁺ | 85 |
| Figura 27- Lei de potência para as emissões no visível e infravermelho próximo para a amostra monodopada com Tm ³⁺ e codopada com Tm ³⁺ e Er ³⁺ | 86 |
| Figura 28- Espectro de emissão, por conversão ascendente de frequência, para as amostras dopadas com Tm ³⁺ e Er ³⁺ com concentração de Tm ³⁺ fixa e Er ³⁺ variando | 87 |
| Figura 29- Razão da intensidade das emissões no espectro visível do érbio e da emissão λ = 800 nm do túlio, para concentração de Tm ³⁺ fixa e Er ³⁺ variando. | 88 |
| Figura 30 – Decaimento da fluorescência em λ = 800 nm referente a transição ³ H ₄ → ³ H ₆ excitada em λ = 466 nm | 89 |

| | |
|---|-----|
| Figura 31 – Decaimento da fluorescência em $\lambda = 650 \text{ nm}$ referente a transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ excitada em $\lambda = 466 \text{ nm}$ | 90 |
| Figura 32- Diagrama de Cromaticidade CIE-1931 em função da concentração | 92 |
| Figura 33- Diagrama de Cromaticidade CIE-1931 em função da potência de excitação para a amostra com concentração $0.5 \text{ Tm}^{3+}/1.0 \text{ Er}^{3+}$ (mol%)..... | 93 |
| Figura 34- Espectros de absorção óptica das amostras vítreas de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica em função da concentração de Tm^{3+} | 99 |
| Figura 35- Espectros de emissão, por conversão ascendente de frequência, do vidro LSCAS dopado com 2.0 wt% de Tm_2O_3 excitado com uma potência de 290 mW | 100 |
| Figura 36- Curva de interpolação usada nos espectros de emissão..... | 101 |
| Figura 37- Intensidade das emissões por CAF em função da concentração do íon Tm_2O_3 para uma potência de excitação de 290 mW | 102 |
| Figura 38- Diagrama simplificado de níveis de energia das amostras monodopadas com Tm_2O_3 excitadas pelas emissões Stokes | 103 |
| Figura 39- Gráfico log-log das intensidades de emissão de Tm^{3+} em função da potência de excitação | 105 |
| Figura 40- Diagrama de cromaticidade em função da concentração de Tm^{3+} | 106 |
| Figura 41- Diagrama de Cromaticidade CIE-1931 em função da potência de excitação para a amostra com concentração 4.0 wt% Tm^{3+} | 107 |
| Figura 42- Espectro de emissão, por CAF, de vidro fluorogermanato dopado com 0.2 mol% de Tm^{3+} e excitado com potência de 200 mW | 112 |
| Figura 43- Diagrama de níveis de energia simplificado das amostras de fluorogermanato monodopadas Tm^{3+} | 113 |
| Figura 44- Espectro de emissão, por CAF, em função da concentração de Tm^{3+} excitadas com uma potência de 150 mW | 114 |
| Figura 45- Razão das intensidades das emissões azul e vermelho em função da concentração de Tm^{3+} excitadas com uma potência de 150 mW. | 115 |

| | |
|--|-----|
| Figura 46- Espectro da evolução das emissões, por CAF, em função da potência de excitação. | 116 |
| Figura 47- Razão entre a intensidade das emissões no azul e no vermelho em função da potência de excitação | 117 |
| Figura 48- Gráfico log-log das intensidades das emissões de Tm^{3+} , por CAF, em relação à potência de excitação | 118 |
| Figura 49- Diagrama de cores para as amostras de fluorogermanato em função da concentração dos íons de túlio e da potência de excitação | 119 |
| Figura 50- Diagrama de cromaticidade para a amostra de fluorogermanato 0.05 mol% de Tm^{3+} em função da potência de excitação. A tabela relaciona as potências de excitação com as coordenadas CIE | 120 |
| Figura 51- Espectro de emissão, por CAF, dos vidros fluorogermanato, telurito e LSCAS dopados com 1.0% de Tm^{3+} sob uma potência de excitação de 150 mW. O <i>inset</i> mostra o diagrama CIE para essas amostras..... | 121 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1- Número atômico, configuração eletrônica dos íons TR neutros e trivalentes e o raio iônico | 30 |
| Tabela 2- Determinação do estado fundamental dos íons Tm^{3+} e Er^{3+} | 36 |
| Tabela 3- Combinação de ocupação dos orbitais atômicos pelos elétrons, o momento angular orbital, intrínseco, a soma desses momentos angulares e o estado fundamental dos TRs ³⁺ | 38 |
| Tabela 4- Principais estudos e desenvolvimento de vidros para aplicações tecnológicas. | 54 |
| Tabela 5- Concentração das amostras vítreas de telurito em mol% dopados com Tm^{3+} e Er^{3+} | 65 |
| Tabela 6- Tempo de vida para os níveis 3H_4 ($\lambda = 800\text{ nm}$) e 1G_4 ($\lambda = 650\text{ nm}$) excitados em $\lambda = 466\text{ nm}$ | 91 |
| Tabela 7- Temperatura de cor da luminescência das amostras vítreas em função da concentração excitadas com potência de 165 mW | 94 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO GERAL | 16 |
| 1.2 Estado da Arte | 18 |
| 1.2.1 Histórico sobre iluminação | 18 |
| 1.2.2 Iluminação por fontes de estado sólido | 18 |
| 1.2.3 Materiais inorgânicos luminescentes: Fósforos | 19 |
| 1.2.4 Geração de luz branca e multicolorida por LEDs | 20 |
| 1.3 Motivação | 22 |
| Referências Bibliográficas | 23 |
| 2 CONCEITOS GERAIS | 27 |
| 2.1 Íons terras-raras | 27 |
| 2.2 Propriedades dos Íons terras-raras | 29 |
| 2.3 Espectroscopia dos Íons terras-raras | 33 |
| 2.3.1 Acoplamento de Russel-Saunders | 34 |
| 2.3.2 Regra de Hund | 35 |
| 2.4 Íons de Érbio e Túlio | 38 |
| 2.4.1 Íon de Túlio: Tm^{3+} | 39 |
| 2.4.2 Íon de Érbio: Er^{3+} | 40 |
| 2.5 Transições radiativas | 41 |
| 2.6 Transições não-radiativas | 43 |
| 2.6.1 Relaxação por multifônons | 43 |
| 2.6.2 Relaxação cruzada | 44 |
| 2.7 Conversão ascendente de frequência (CAF) | 46 |
| 2.7.1 CAF por absorção de estados excitados (AEE) | 47 |
| 2.7.2 CAF por absorção simultânea de dois fótons | 47 |
| 2.7.3 CAF por transferência de energia | 48 |
| 2.7.4 CAF por luminescência cooperativa | 50 |
| 2.7.5 CAF por sensibilização cooperativa | 51 |
| 2.8 Estrutura dos sólidos amorfos | 52 |
| 2.8.1 Vidros: Um breve histórico | 53 |
| 2.8.2 Definição de vidros | 54 |
| Referências Bibliográficas | 57 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 61 |
| 3.1 Técnicas experimentais de caracterização das amostras | 61 |
| 3.1.1 Medida de absorção | 61 |
| 3.1.2 Medida de luminescência | 62 |
| 3.1.3 Tempo de vida | 63 |
| 3.2 Matrizes vítreas utilizadas na tese | 64 |
| 3.2.1 Vidros teluritos | 64 |
| 3.2.2 Vidros de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica | 66 |
| 3.2.3 Vidros fluorogermanatos | 68 |
| 3.3 Aparato experimental | 69 |
| Referências Bibliográficas | 77 |
| 4 GERAÇÃO DE LUZ BRANCA POR CAF EM VIDROS DE TELURITO DOPADOS COM Tm^{3+} E Er^{3+} | 79 |
| 4.1 Introdução | 79 |

| | |
|--|------------|
| 4.2 Resultados e discussão | 80 |
| 4.2.1 Espectro de absorção | 81 |
| 4.2.2 Espectro de luminescência | 82 |
| 4.2.3 Medida de tempo de vida | 89 |
| 4.2.4 Diagrama de cromaticidade CIE-1931 | 91 |
| 4.3 Conclusões..... | 94 |
| Referências Bibliográficas | 96 |
| | |
| 5 GERAÇÃO DE LUZ UV- VIS- NIR POR CAF EM VIDROS DE LSCAS DOPADO COM Tm³⁺ | 97 |
| 5.1 Introdução..... | 97 |
| 5.2 Resultados e discussão | 97 |
| 5.2.1 Espectro de absorção | 97 |
| 5.2.2 Espectro de luminescência..... | 99 |
| 5.2.3 Diagrama de cromaticidade CIE-1931 | 106 |
| 5.3 Conclusões..... | 108 |
| Referências Bibliográficas | 109 |
| | |
| 6 GERAÇÃO DE LUZ SINTONIZÁVEL DO VERMELHO AO MAGENTA POR CAF EM VIDRO DE FLUOROGERMANATO DOPADO COM Tm³⁺ | 110 |
| 6.1 Introdução..... | 110 |
| 6.2 Resultados e discussão | 111 |
| 6.2.1 Espectro de luminescência | 112 |
| 6.2.2 Diagrama de cromaticidade CIE-1931 | 118 |
| 6.3 Conclusões..... | 122 |
| Referências Bibliográficas | 123 |
| | |
| 7 CONSIDERAÇÕES GERAIS | 125 |
| | |
| ANEXO – Lista de publicações durante o doutorado | 127 |

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas é nítido o destaque em pesquisas para fabricação de dispositivos capazes de converter radiação infravermelha em luz visível. Diante desse avanço cresceu o interesse científico e tecnológico em conversores ascendentes de frequência em materiais sólidos dopados com íons terras-raras devido a sua aplicação em *displays* coloridos, sensores ópticos, amplificadores ópticos, marcadores biológicos fluorescentes, diodos emissores de luz (LED, em inglês *light emitting diodes*), meio ativo em laser de estado sólido, entre outras [1-9].

A conversão ascendente de frequência (CAF), do inglês “*frequency upconversion*” (UPC), também conhecida como conversão ascendente de energia (CAE) consiste em um processo físico em que há geração de radiação com fótons de energia maior do que os fótons da fonte de excitação [10-12]. Sendo assim, consiste na conversão de radiação com comprimentos de onda maiores (menor energia) em comprimento de ondas menores (maior energia). Devemos ressaltar que esse processo não viola a lei de conservação de energia, mesmo a energia do fóton gerado sendo maior do que a energia do fóton da fonte de excitação, dois ou mais fótons de excitação (de menor energia) são necessários para produzir cada fóton de emissão (de maior energia).

Existe, atualmente, amplo interesse em materiais sólidos dopados com íons terras-raras. Esses elementos apresentam diversos níveis de energia dando origem a transições eletrônicas entre sub-níveis com alta capacidade de armazenamento de energia [13], além de exibirem propriedades luminescentes na região do ultravioleta, visível e infravermelho. As propriedades físicas e químicas singulares que os elementos terras-raras apresentam lhes conferem múltiplas possibilidades de usos industriais de alto conteúdo tecnológico. Um dos destaques do uso desses elementos relacionado a tecnologias de energia limpa são na fabricação de luminóforos, materiais luminescentes, utilizados em sistemas de iluminação eficiente. Seu uso é essencialmente baseado na

facilidade em obter uma sintonização ajustável da luminescência gerada quando esses materiais são inseridos em redes hospedeiras adequadas. Dentre os materiais sólidos mais usados para alocar esses elementos ativos do meio, os vidros são uma alternativa promissora, devido à sua aplicabilidade tal como na fabricação de dispositivos fotônicos e principalmente na fabricação de LEDs como fontes de iluminação [14-16].

Neste trabalho é proposto a geração de radiação ultravioleta (UV), radiação multicolorida, luz branca, e no infravermelho próximo (IVP) através do processo de conversão ascendente de frequência na matriz vítrea de telurito codopada com Tm^{3+} e Er^{3+} e nas matrizes vítreas de LSCAS e fluorogermanato monodopadas com Tm^{3+} . Fontes de laser comercialmente acessíveis são mais desejáveis como fontes de bombeamento. Contudo, para melhorar a eficiência da excitação das amostras será utilizado um laser comercialmente acessível operando em 1.064 μm em conjunto com fibra óptica de sílica e sílica-fosfato, com o objetivo de excitar a banda de absorção 3H_5 do Tm^{3+} através do processo de espalhamento Raman estimulado em fibra óptica. As emissões Stokes produzidas nas fibras ópticas devido ao espalhamento Raman estimulado são utilizadas como fontes de excitação de multicomprimentos de onda para os íons de Tm^{3+} .

A pesquisa desenvolvida para esta tese será apresentada em 7 capítulos. No capítulo 1 será realizada a apresentação deste trabalho de doutorado, através de uma introdução geral assim como o estado da arte. O capítulo 2 apresenta os principais conceitos gerais para melhor compreensão dos fenômenos observados neste trabalho. O capítulo 3 corresponde às técnicas de caracterização das amostras, metodologia de preparação das amostras, além de apresentação do aparato experimental. Os resultados foram divididos em três capítulos. O capítulo 4 mostra os resultados experimentais da geração de luz branca por CAF em vidros de telurito dopados com Tm^{3+} e Er^{3+} , onde são discutidos os resultados obtidos. O capítulo 5 destaca a geração de luz UV- Vis-IVP por CAF em vidros de LSCAS dopado com Tm^{3+} , onde são feitas também discussões relevantes aos resultados obtidos. O capítulo 6 investiga a geração de luz sintonizável do vermelho ao magenta por CAF em vidro de fluorogermanato dopado com Tm^{3+} e discute os resultados observados. Por fim, as conclusões do trabalho são apresentadas no capítulo 7.

1.2 Estado da arte

Neste tópico faremos uma abordagem sobre iluminação por fontes de estado sólido a base de LED, assim como materiais luminescentes: Fósforos. Destacaremos as vantagens da iluminação à base de LED e algumas aplicações desses dispositivos no meio tecnológico mostrando a relevância desse estudo.

1.2.1 Breve histórico sobre iluminação.

A iluminação artificial tem sido objetivo de evolução tecnológica ao longo dos anos. A primeira forma de tecnologia de iluminação se deu por meio de gás natural que possuía o objetivo de converter a energia do calor do gás e da radiação ultravioleta (UV) em luz visível [17]. Em 1879 surgiram as lâmpadas incandescentes, proporcionando uma iluminação mais eficiente quando comparadas com as lâmpadas a base de gás, pois possuíam maior durabilidade e praticidade. A desvantagem desse tipo de lâmpada era a baixa eficiência energética.

Devido à necessidade do aumento da eficiência energética dos dispositivos de iluminação, a procura por soluções com baixo consumo e grande eficiência luminosa passou a ser intensa. A partir do século XX, estudos sobre iluminação iniciaram uma busca por aperfeiçoar e desenvolver novas lâmpadas que fossem mais eficientes. Nesse cenário, em 1950 surgiram as lâmpadas fluorescentes e em 1990 as lâmpadas fluorescentes compactas, oferecendo maior vida útil, maior eficiência e menor consumo de energia do que as lâmpadas incandescentes. Na década de 60 começaram a surgir as primeiras aplicações dos LEDs. Os LEDs são dispositivos semicondutores capazes de converter energia elétrica em ondas eletromagnéticas sem a utilização de filamentos, eletrodos ou tubo de descargas como as fontes convencionais existentes, sendo chamados de fontes de luz no estado sólido. Em relação às lâmpadas incandescentes e fluorescentes, os LEDs vêm se destacando por possuírem maior vida útil, menor consumo energético, convertendo energia elétrica em energia luminosa de forma mais eficiente e reduzindo os impactos ambientais locais e globais.

1.2.2 Iluminação por fontes de estado sólido.

As fontes de luz no estado sólido possuem o potencial não apenas de uma eficiência energética superior às lâmpadas fluorescentes e incandescentes, como também podem abrir campos de aplicação que antes não eram possíveis para as

lâmpadas antecessoras. As fontes de iluminação inteligentes (do inglês, “*smart lights*”) são uma tecnologia que tem atraído atenção, pois os LEDs são dispositivos que podem controlar as características da luz emitida por eles, tal como distribuição espectral, temperatura de cor, intensidade da radiação e polarização [17]. Sendo assim, os LEDs podem ser usados para desempenhar diversas funções em ambientes que é necessário o ajuste da iluminação, o que justifica a busca de cientistas e engenheiros por desenvolver dispositivos mais eficientes. Diante das vantagens apresentadas por esses dispositivos, as pesquisas para desenvolver fontes de luz no estado sólido se destacam por apresentarem aplicações em áreas como biomedicina, agropecuária, agricultura, comunicação, entre outros. Essas fontes inteligentes de luz podem ajustar o ritmo circadiano do ser humano, auxiliando os ciclos do período de sono, assim como permite o crescimento e desenvolvimento de plantas através da geração de luminescência com comprimentos de ondas específicos que são absorvidos pelas clorofilas *a* e *b* presentes nas plantas [18-19].

1.2.3 Materiais inorgânicos luminescentes: Fósforos.

Os materiais luminescentes são chamados de fósforos. Esses materiais consistem em sólidos inorgânicos baseados em íons terras-raras ou matrizes hospedeiras dopadas com esses elementos. Os fósforos quando excitados convertem a energia absorvida em radiação eletromagnética geralmente na região espectral do visível ou infravermelho próximo. Existem dois termos relacionados ao tempo de decaimento da excitação (τ). Para um tempo de decaimento menor que 10ms ($\tau < 10 \text{ ms}$) temos a fluorescência, enquanto para um decaimento maior do que 10ms ($\tau > 10 \text{ ms}$) temos a fosforescência [20]. As características mais importantes dos fósforo são o tempo de vida longo da luminescência, eficiência luminosa, estabilidade e morfologia do pó, ou seja, quanto mais homogêneo melhor será o desempenho do fósforo [21]. As aplicações dos íons terras raras são inúmeras e consistem em lâmpadas fluorescentes convencionais e compactas, tubos de raios catódicos, displays de plasma, lasers, LEDs e OLEDs (do inglês, *organic light-emitting diodes*), marcadores ópticos luminescentes, entre outros [22, 23]. Desta forma, as aplicações baseadas na luminescência de íons terras-raras tem protagonizado um papel importante nos avanços tecnológicos da sociedade moderna.

1.2.4 Geração de luz branca e multicolorida por LEDs.

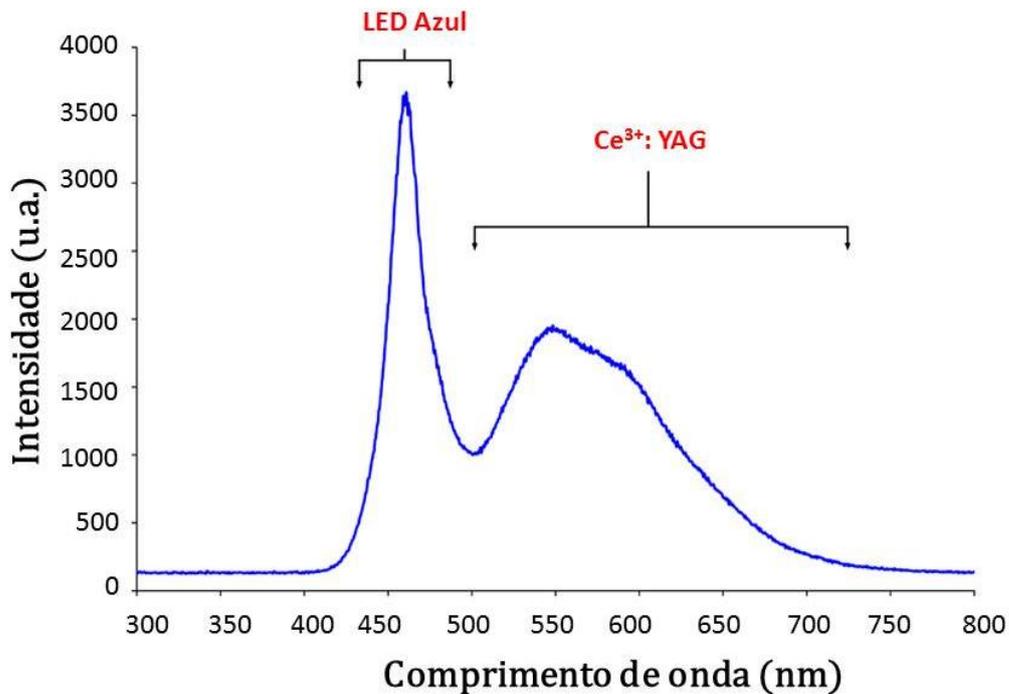
Os LEDs são dispositivos semicondutores que possuem aplicações, como fonte de iluminação inteligente, por isso diversas técnicas foram desenvolvidas para obter luz branca e multicolorida a partir de fontes no estado sólido. Quando falamos da geração de luz branca, de um modo geral, podemos destacar duas técnicas: mistura de cores usando LEDs que produzam luz nos três comprimentos de onda primários, ou através de um LED revestido por íons terras-raras. Cada abordagem possui características específicas, tais como eficiência luminosa e rendimento de cor, que se difere para cada caso. Eficiência luminosa corresponde à razão entre a potência da luz visível oriunda da fonte e a potência total fornecida à fonte, enquanto o índice de rendimento de cor indica a capacidade de uma fonte de luz em revelar a verdadeira cor de um objeto.

A primeira técnica envolve a mistura de cores para geração de luz branca. Nesse caso, a geração de luz branca pode ser tricromática, formada pelo sistema RGB (*Red, Green, Blue*), no qual a luz proveniente de LEDs monocromáticos vermelho, verde e azul se misturam [24]. A mistura também pode ser dicromática utilizando dois LEDs, um azul e um amarelo, ou ainda tetracromática utilizando LEDs azul, ciano, verde e vermelho. Essa técnica, por precisar de várias fontes, acaba influenciando a eficiência luminosa e o rendimento de cor. As fontes dicromáticas possuem maior eficiência luminosa comparada às fontes tri e tetracromáticas (aproximadamente 425 lm/W), entretanto possuem baixo rendimento de cor pela falta da cor vermelha. Por outro lado, temos que as fontes tetracromáticas possuem baixa eficiência luminosa por utilizarem uma grande quantidade de LEDs diferentes, contudo, apresentam um bom índice de rendimento de cor. As fontes tricromáticas, por sua vez, apresentam tanto boa eficiência luminosa (aproximadamente 300 lm/W) quanto bom rendimento de cor.

O segundo método para gerar luz branca corresponde a fontes à base de fósforos que usam íons terras-raras incorporados a matrizes inorgânicas. Essa segunda técnica pode ser obtida utilizando um LED azul coberto por um fósforo amarelo, ou um LED-UV revestido por fósforo que emitem na região do vermelho, verde e azul. O exemplo de fósforo mais utilizado para fabricação de luz branca é o Ce^{3+} YAG, formado pela matriz de óxido de alumínio e ítrio, composta pelo elemento terra-rara cério (Ce^{3+}) [25, 26]. Os LEDs brancos (WLEDs do inglês, *white light emitting diodes*) atualmente comercializados são obtidos pela combinação de um fósforo dopado com o íon terra-rara Ce^{3+} , que ao ser excitado por uma luz azul, gera uma luminescência na

região do amarelo e quando combinada com a emissão do fósforo pode gerar luz branca, conforme pode ser observado na figura 1.

Figura 1- Técnica de geração de luz branca baseada em LED azul (com pico em aproximadamente 435 nm) e luz emitida pelo fósforo Ce^{3+} : YAG.



Fonte: Adaptado de [27].

Os WLEDs gerados por essa técnica apresentam menor eficiência quando comparados aos WLEDs que utilizam a técnica RGB. Assim, a luz branca gerada por esta técnica apresenta algumas deficiências como, baixo índice de produção de cor, alteração com a potência de excitação ou a temperatura e alta temperatura de cor [28, 29]. Diante deste cenário, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas em busca de aperfeiçoar a eficiência na geração de luz branca assim como a geração de luz multicolorida.

1.3 Motivação

Podemos observar que os íons terras raras são elementos utilizados em diversas aplicações tecnológicas. Para essas aplicações é necessário que esses elementos estejam incorporados em um material hospedeiro cujas propriedades devem ser muito particulares para produção eficiente de luminescência. A eficiência luminosa pode ser aumentada utilizando a combinação adequada dos materiais luminescentes com os íons terras-raras específicos para a geração da luminescência que se deseja alcançar, considerando fatores como a concentração dos íons, assim como o comprimento de onda e potência da fonte de excitação. Nesse contexto, uma boa matriz hospedeira deve apresentar boa estabilidade química, janela de transparência ampla e baixa energia de fônon [30-33]. A busca desses hospedeiros ideais fez com que a comunidade científica propusesse à síntese de vários materiais para serem testados e serem recomendados ou não para as aplicações tecnológicas (lasers, amplificadores, sensores, LEDs, entre outros.). A ferramenta para avaliar esses materiais para saber se ele é apropriado ou não para aplicações em alguns dispositivos fotônicos de interesse comercial, científico e tecnológico é a espectroscopia. Sendo assim, fósforos a base de telurito, aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e isento de hidroxila (LSCAS) e fluorogermanato surgem como candidatos para aplicações em dispositivos fotônicos. Embora sejam matrizes existentes e já trabalhadas, apresentam propriedades que ainda podem ser exploradas gerando materiais com potencial para serem utilizados em diversas aplicações tecnológicas [34-40].

Referências Bibliográficas

- [1] DOWNING, E.; HESSELINK L.; RALSTON, J.; MACFARLANE, R. A three-color, solid-state, three-dimensional display. *Science* 273, 1185–1189, 1996.
- [2] OLIVEIRA, A. S. et al., Frequency Upconversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped chalcogenide glass. *Applied Physics Letters*, 72, 753–755, 1998.
- [3] MEJIA, E. B.; STARODUMOV, A. N.; BARMENKOV, Y. O. Blue and infrared up-conversion in Tm^{3+} -doped fluorozirconate fiber pumped at 1.06, 1.117, and 1.18 μm . *Applied Physics Letters*, 74, 1540–1542, 1999.
- [5] BETTINELLI, M. Bright colours ahead, *Nature Nanotechnology* 10, 203–204, 2015.
- [6] PEREIRA, A.F. et al. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped NaNbO_3 nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers. *Sensors and Actuators B-Chemical* 13, 65–71, 2015.
- [7] SHEN, Y.H., et al., Growth characteristics and potential applications in optical sensors of composite Cr^{4+} : yttrium-aluminum-garnet (YAG)- Nd^{3+} : YAG crystal. *Review of Scientific Instruments* 74(3), 1187-1191, 2003.
- [8] JAQUE, D., et al., Fluorescent nanothermometers for intracellular thermal sensing. *Nanomedicine* 9(7), 1047-1062, 2014.
- [9] ROCHA, U., et al., Neodymium-Doped LaF_3 Nanoparticles for Fluorescence Bioimaging in the Second Biological Window. *Small* 10(6), 1141-1154, 2014.
- [10] AUZEL, F. Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions, *Physical Review B* 13 (7), 2809, 1976.
- [11] AUZEL, F. Upconversion processes in coupled ion system, *Journal of Luminescence* 45, 341, 1990.
- [12] ALLAIN, J. Y.; MONERIE, M.; POIGNANT H., Blue upconversion fluorozirconate fibre laser, *Electronics Letters* 26, 166, 1990.

- [13] LEMPICKI, A.; SAMELSON, H.; A.K. LEVINE, *Lasers: A Serie of Advances*, vol. 1, Macel Dekker Inc., NY, 1966.
- [14] MISHRA, L. et. al. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses, *Journal of luminescence* 169,121-127, 2016.
- [15] EL-MALLAWANY, R. et. al. Tellurite Glass Smart Materials: Applications in Optics and Beyond, Springer, 2018.
- [16] GOUVEIA-NETO, A.S.; RIOS, N. P. S. M.; BUENO, L. A. Spectroscopic study and white-light simulation using praseodymium-doped fluorogermanate glass as single phosphor for white LEDs. *Optical Materials* 35, 126-129, 2012.
- [17] SCHUBERT, E. F. Jong Kyu Kim, Solid-State Light Sources Getting Smart, *Science* 308, 1274, 2005.
- [18] SILVA, M. M. A. et al. The effect of spectral light quality on in vitro culture of sugarcane. *Act. Sci. Biological Sciences* 38, 157–161, 2016.
- [19] GOINS, G. D. et al. Photomorphogenesis, photosynthesis, and seed yield of wheat plants grown under red light-emitting diodes (LEDs) with and without supplemental blue lighting. *Journal of Experimental Botany* 48, 1407–1413, 1997.
- [20] FELDMANN, C.; JÜSTEL, T.; RONDA, C.; SCHIDT, P. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. *Advanced functional materials*, vol. 13, 2003.
- [21] MARTINS, T S. M., ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. *Química nova*. Vol. 28, 111, 2005.
- [22] FILHO, P. C. S., SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectiva, *Química Nova* 37, N. 4, 753-760, 2014.
- [23] Labrador-Páez, L. et al. Reliability of rare-earth-doped infrared luminescent nanothermometers. *Nanoscale*, 10, 22319-22328, 2018.
- [24] UNITED STATES OF AMERICA. DEPARTMENT OF ENERGY. Program Building Technologies: Color Quality of White LEDs. *Article: PNNL-SA-50007*, 2008.

- [25] QIAN, F.; FU, R.; AGATHOPOULOS, S.; GU, X.; SONG, X. Synthesis and luminescence properties of a broad-band red phosphor $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ for warm white light-emitting diodes. *Journal of Luminescence* 132, 71, 2012.
- [26] CHEN, X.; ZHAO, J.; YU, L.; RONG, C.; LI, C.; LIAN, S. A white light emitting phosphor $\text{Sr}_{1:5}\text{Ca}_0:5\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ for LED based near-UV chip: Preparation, characterization and luminescent mechanism. *Journal of Luminescence* 131, 2011.
- [27] Disponível em https://commons.wikimedia.org/wiki/File:White_LED.png, acesso em 08 de dezembro de 2020.
- [28] GOUVEIA-NETO, A.S.; SILVA, A.F.; BUENO, L.A.; Costa, E.B. Luminescent features of sol-gel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED application. *Journal of Luminescence*, 132, 299, 2012.
- [29] CHEN, Y.; CHEAH, K.; GONG, M. Low thermal quenching and high efficiency $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ -co-doped $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ green phosphor for white light emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 131, 1589, 2011.
- [30] GOUVEIA-NETO, A.S.; RIOS, N. P. S. M.; BUENO, L. A. Spectroscopic study and white-light simulation using praseodymium-doped fluorogermanate glass as single phosphor for white LEDs. *Optical Materials*, 35, 126-129, 2012.
- [31] VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. *Cerâmica*, São Paulo, 59, 351, 417-425, 2013.
- [32] JACOBSON, L.G., et al. Preparation and Characterization of Rare Earth Doped Fluoride Nanoparticles. *Materials*, 3, 2053, 2010.
- [33] WANG, J., et al. Preparation and luminescence of water soluble poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)/ $\text{LaF}_3: \text{Eu}^{3+}$ nanocrystals. *Applied Surface Science* 257, 4100-4104, 2011.
- [34] TRINDADE, C. M. et al. Multicolor light emission in $\text{Dy}^{3+} / \text{Tb}^{3+}$ codoped LaF_3 nanocrystals under UV excitation, *Optical Engineering* 56(4), 047101, 2017.

- [35] GOUVEIA-NETO, A.S.; VERMELHO, M.V.D.; GOUVEIA, E.A.; BUENO, L.A.; JACINTO, C. 1.319 μm excited intense 800 nm frequency upconversion emission in Tm^{3+} doped fluorogermanate glass. *Applied Physics Letters* 107, 211103-1 - 211103-211104, 2015.
- [36] GOUVEIA-NETO, A.S.; VERMELHO, M.V.D.; JACINTO, C. Vis-NIR luminescence emission via energy-transfer in $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ codoped glass under 1.319 μm excitation. *Journal of Luminescence* 172, 275–278, 2016.
- [37] JACINTO, C.; VERMELHO, M. V. D.; GOUVEIA, E. A.; de ARAUJO, M. T. Pump-power-controlled luminescence switching in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped water-free low silica calcium aluminosilicate glasses. *Applied Physics Letters*. 91, 071102, 2007.
- [38] OLIVEIRA, S. L. High fluorescence quantum efficiency of 1.8 μm emission in Tm-doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry. *Applied Physics Letters*. 84, 359, 2004.
- [39] GOUVEIA-NETO, A. S. et al., 1.319 μm excited intense 800 nm frequency upconversion emission in Tm^{3+} -doped fluorogermanate glass. *Applied Physics Letters*. 107, 211103, 2015.
- [40] ALVES, R. T. $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped tunable warm light-emitting fluorogermanate glass phosphor, *Optical Engineering* 55(11), 117103, 2016.

CAPÍTULO 2

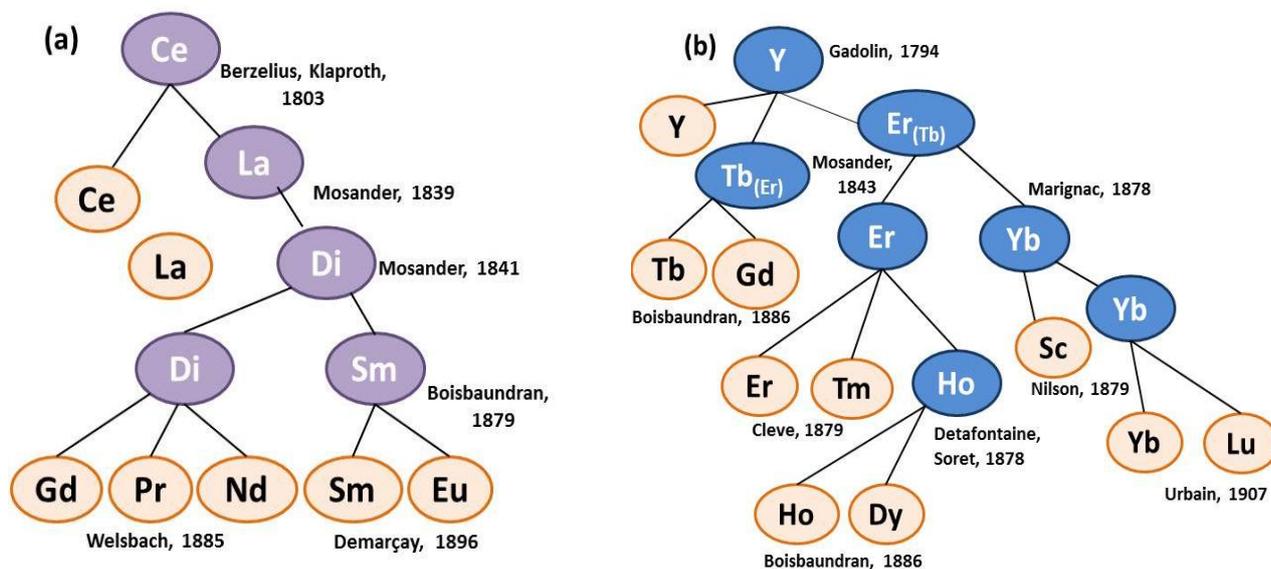
2 CONCEITOS GERAIS

Para entender o comportamento dos íons terras-raras (TR) no processo de geração de luz é necessário primeiramente conhecermos algumas propriedades espectroscópicas desses elementos. Nessa perspectiva, o presente capítulo faz uma breve revisão das propriedades atômicas fundamentais dos íons terras raras trivalentes e do seu comportamento em matrizes vítreas. Apresentaremos uma breve discussão sobre os íons Tm^{3+} e Er^{3+} , que foram estudados nesta tese, mostrando sua configuração de níveis de energia e possíveis transições radiativas. Abordaremos os tipos de interações que podem ocorrer entre os íons terras-raras no mesmo hospedeiro, sendo útil para compreensão do comportamento dos materiais investigados nesta tese. Por último discutiremos a estrutura dos sólidos amorfos.

2.1 Íons terras-raras

O grupo de elementos conhecido como terras-raras é formado pelos íons da família dos lantanídeos (Ln), elementos localizados no 6º período do terceiro grupo da tabela periódica, correspondente ao elemento lantânio (La, $Z=57$) até o lutécio (Lu, $Z=71$), em conjunto com os elementos ítrio (Y, $Z=21$) e escândio (Sc, $Z=39$). Na figura 2 observamos a posição dos íons terras-raras dentro da tabela periódica.

Figura 3- Cronologia da separação dos minerais (a) cerita e (b) iterbita e seus respectivos descobridores.



Fonte: Adaptado de SOUSA FILHO, 2014 [1].

2.2 Propriedades dos íons terras-raras

As aplicações desses elementos são atribuídas às suas propriedades, principalmente magnéticas e espectroscópicas. As propriedades físicas e químicas desses íons são semelhantes, como consequência de configuração eletrônica similar desses elementos.

No estado fundamental os terras-raras apresentam a mesma configuração eletrônica do gás xenônio mais a camada 4f parcialmente preenchida com até N elétrons, $N = 0, 1, 2, \dots, 14$ ($[\text{Xe}] 4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$). Os lantanídeos podem assumir os números de oxidação +2, +3 e +4. Entretanto, a configuração trivalente é a mais comum entre a maioria dos TR assim como o mais estável termodinamicamente. A tabela 1 mostra o número atômico dos íons terras raras, configuração do átomo neutro, configuração do íon trivalente e o raio iônico.

Tabela 1- Número atômico, configuração eletrônica dos íons TR neutros e trivalentes e o raio iônico.

| Elementos | Número atômico (Z) | Configuração Neutra | Configuração TR ³⁺ | Raio iônico |
|------------------|--------------------|--|-------------------------------|-------------|
| Lantânio (Ln) | 57 | [Xe]5d ¹ 6s ² | f ⁰ | 1,15 |
| Cério (Ce) | 58 | [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² | f ¹ | 1,02 |
| Praseodímio (Pr) | 59 | [Xe]4f ² 6s ² | f ² | 1,00 |
| Neodímio (Nd) | 60 | [Xe]4f ³ 6s ² | f ³ | 0,99 |
| Promécio (Pm) | 61 | [Xe]4f ⁴ 6s ² | f ⁴ | 0,98 |
| Samário (Sm) | 62 | [Xe]4f ⁵ 6s ² | f ⁵ | 0,97 |
| Európio (Eu) | 63 | [Xe]4f ⁶ 6s ² | f ⁶ | 0,97 |
| Gadolínio (Gd) | 64 | [Xe]4f ⁷ 6s ² | f ⁷ | 0,97 |
| Térbio (Tb) | 65 | [Xe]4f ⁸ 5d ¹ 6s ² | f ⁸ | 1,00 |
| Disprósio (Dy) | 66 | [Xe]4f ⁹ 6s ² | f ⁹ | 0,99 |
| Hólmio (Ho) | 67 | [Xe]4f ¹⁰ 6s ² | f ¹⁰ | 0,97 |
| Érbio (Er) | 68 | [Xe]4f ¹¹ 6s ² | f ¹¹ | 0,96 |
| Túlio (Tm) | 69 | [Xe]4f ¹² 6s ² | f ¹² | 0,95 |
| Itérbio (Y) | 70 | [Xe]4f ¹³ 6s ² | f ¹³ | 0,94 |
| Lutécio (Lu) | 71 | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² | f ¹⁴ | 0,93 |

Fonte: Adaptado de TERRA, 2013[5].

A predominância do estado trivalente para íons terras-raras pode ser comprovada analisando a perda de 3 elétrons da configuração [Xe] 4f^N 5d¹6s² no caso dos íons La³⁺, Ce³⁺, Gd³⁺ e Lu³⁺. Para os outros casos, há formação de TR³⁺ devido à perda de 2 elétrons da subcamada 6s e 1 elétron da 4f, originando um cátion com configuração [Xe] 4f^{N-1}. A configuração de íons TR com número de oxidação +2 e +4 ocorre devido a uma camada 4f vazia, como no caso do cério (4f⁰), único Ln estável em meio aquoso. Uma camada semipreenchida, como Eu²⁺ ou Tb³⁺ (4f⁷) ou totalmente preenchida, como o Yb²⁺ (4f¹⁴).

A distribuição radial dos elétrons nos estados 5s e 5p tornam as cargas eletrônicas da camada 4f, localizadas na parte interna do átomo, protegidas. A blindagem que os elétrons da camada 4f sofrem devido aos elétrons presentes nas camadas mais externas geram interações muito pequenas com o campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos. Uma característica importante dos íons terras-raras é a contração lantanídica. Esse fenômeno é descrito como a diminuição do raio atômico e iônico com o aumento do número

atômico. Como consequência da contração lantanídica há uma elevação na carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons da camada $4f$, resultando em uma forte atração sobre as cargas eletrônicas $5s$ e $5p$ ($6s$ para átomos neutros).

Outra característica dos íons TR é a capacidade de emissão de radiação (luz), que abrangem a região espectral do infravermelho até o ultravioleta, gerados pelo grande número de níveis de energia desses elementos. Os elementos terras-raras possuem uma quantidade considerável de linhas espectrais, e as emissões ocorrem devido as transições radiativas entre os vários níveis da configuração eletrônica $4f^N$ [6]. Quando não há interação entre os elétrons, os níveis estão degenerados. Entretanto, devido a interações coulombianas ocorre a remoção dessa degenerescência havendo separação dos níveis atingindo separações energéticas de até 20.000 cm^{-1} . Outras interações podem também ocorrer, como por exemplo, a interação spin-órbita, responsável pela quebra da degenerescência no momento angular total.

As transições eletrônicas do tipo $4f-4f$ são de paridades proibidas pela regra de seleção de Laporte [7]. Ela afirma que as linhas espectrais relacionadas às transições por dipolo elétrico devem ocorrer entre estados com paridades opostas, visto que o operador dipolo elétrico é ímpar, conectando apenas estados de paridades distintas.

Existem diversas interações eletrônicas que podem ocorrer dentro dos íons terras-raras que são responsáveis pelos níveis de energia para uma mesma configuração eletrônica. Essas interações serão descritas neste capítulo. A soma dessas interações é responsável pelo hamiltoniano do sistema íon livre-matriz hospedeira que determina os níveis de energia para esse íon. O hamiltoniano pode ser expresso como [8]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) S_i \vec{L}_i \quad (2.1)$$

onde N corresponde a quantidade de elétrons na camada $4f^N$, Z^* é a carga nuclear efetiva, r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i , r_{ij} corresponde a distância entre dois elétrons i e j , L_i e S_i são momento angular e intrínseco do elétron respectivamente e $\zeta(r_i)$ representa a função acoplamento spin-órbita expressa por:

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m r_i c^2} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (2.2)$$

sendo $U(r_i)$ o potencial ao qual o elétron está se movendo. A interação spin-órbita surge a partir do acoplamento do momento dipolo magnético do spin com o campo magnético que o elétron sente por consequência do movimento relativo do núcleo [9].

A equação (2.1) expressa interações responsáveis pela formação dos níveis de energia dos íons terras-raras. Os dois primeiros termos dessa equação descrevem a energia cinética dos elétrons $4f$ e sua interação coulombiana com o núcleo, respectivamente. O termo seguinte representa a hamiltoniana da interação por repulsão coulombiana entre os elétrons. Os dois últimos termos descrevem a interação entre os momentos, orbital (\vec{S}_i) e intrínseco (\vec{L}_i), responsáveis pela formação do momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$), e por fim, a orientação entre o íon e o campo cristalino da matriz hospedeira.

De acordo com a teoria atômica, existem dois casos diferentes quando consideramos a interação de repulsão de Coulomb para elétrons (H_C) e a interação spin-órbita (H_{SO}). Sendo assim, para $H_C \gg H_{SO}$ temos o acoplamento Russel-Saunders, também conhecido como acoplamento LS , no qual a interação spin-órbita é tratada como uma pequena perturbação na estrutura dos níveis de energia. Para o caso $H_C \ll H_{SO}$ temos a interação $j - j$ [10]. O acoplamento $j - j$ acopla inicialmente os momentos angulares orbital e de spin monoelétrônicos, $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$, para depois obter o momento angular total, $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$.

Para os íons TR^{3+} os dois primeiros termos da hamiltoniana expressa pela equação (2.1) são esféricamente simétricos, ocasionando a não quebra da degenerescência dos níveis de energia dentro da configuração da subcamada $4f$ [11]. As interações responsáveis pela remoção da degenerescência dos níveis de energia da subcamada $4f$ são a interação residual (H_C) e a interação spin-órbita (H_{SO}), segundo e terceiro termo da equação (2.1). Dessa maneira, a interação residual quebra a degenerescência angular gerando estados com energias dependentes do momento angular orbital total (L) e do momento intrínseco total (S), mas não dependente do momento angular total (J). No caso da interação spin-órbita, há uma quebra na

degenerescência do momento angular total (J), gerando o desdobramento em J níveis dados por $|L - S| \leq J \leq |L + S|$.

Como para os íons terras-raras tanto H_C quanto H_{SO} possuem a mesma ordem de magnitude os níveis de energia são calculados por um acoplamento intermediário. Portanto, a hamiltoniana para os íons TR^{3+} pode ser reescrita como:

$$H = H_C + H_{SO} \quad (2.3)$$

Sendo assim, para se obter os níveis de energia dos íons TR^{3+} é necessário que sejam calculados os elementos da matriz expressa na equação (2.3) usando o acoplamento Russel-Saunders que será estudado mais adiante.

2.3 Espectroscopia dos íons terras-raras

Os estados de um átomo com apenas um elétron, são caracterizados por quatro números quânticos orbitais (n, l, m_l, m_s). O número quântico orbital principal n , sendo n números inteiros ($n = 1, 2, 3, \dots$), indica a probabilidade de se encontrar um elétron no raio da órbita n . Para cada valor de n temos o número quântico secundário l , que também pode assumir valores inteiros ($l = 1, 2, 3, \dots$). Esse valor é responsável por determinar o momento angular do elétron. Para cada valor de l temos o número quântico magnético m_l que pode assumir valores no intervalo $-l$ à $+l$ representando a orientação espacial do momento angular em relação à direção do campo externo ao qual se encontra alinhado. O número quântico m_s refere-se à orientação de spin.

É possível adotar uma notação para classificar o número quântico secundário relacionado ao subnível de energia do elétron, ou seja, as letras s, p, d, f se relacionam com os valores 0, 1, 2, 3, respectivamente, ou seja, $s = 0, p = 1, d = 2, f = 3$. Dessa maneira o estado de um átomo pode ser identificado usando a notação espectroscópica, por exemplo, $2P^2$ na representação de Dirac é expresso como $|2, 1, 2\rangle$ e na representação de Schroedinger por $\psi_{2,1,2}(r, \theta, \phi)$.

No caso com sistemas com mais de um elétron é necessário considerar as interações eletromagnéticas que podem ocorrer, sendo assim, o estado total do átomo

passa a ser representado por outros números quânticos L, M_L, S, M_S que são oriundos dos estados monoelétrônicos l, m_l, s, m_s .

2.3.1 Acoplamento de Russel- Saunders

Quando a interação entre o momento de dipolo magnético do spin de um elétron e o campo magnético interno de um átomo com um elétron não é forte, é possível adotar o acoplamento de Russell-Saunders, também conhecida como regra LS .

Nesse caso, o momento angular total de um átomo é expresso pela soma dos vetores momento angular orbital e intrínseco.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.4)$$

$$\vec{L} = \sum_i l_i \quad (2.5)$$

$$\vec{S} = \sum_i s_i \quad (2.6)$$

onde o momento angular orbital total L é obtido através do somatório dos momentos angulares individuais l_i dos elétrons assim como para o momento angular total de spin s_i .

As projeções de L na direção de z no campo externo são expressas por M_L .

$$M_L = -L, -L + 1, \dots, L - 1, L \quad (2.7)$$

ou seja, $(2L + 1)$ projeções.

Para S as projeções na mesma direção das projeções de L são expressas por M_S :

$$M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S \quad (2.8)$$

ou seja, $(2S + 1)$ projeções. O módulo J pode assumir valores no intervalo $|L - S| \leq J \leq |L + S|$.

O termo espectroscópico para o estado eletrônico total de um átomo / íon é expresso por:

$$^{2S+1}L_J \quad (2.9)$$

sendo $2S + 1$ a representação de multiplicidade de spin, ou seja, é o número de níveis associado com um determinado estado espectroscópico. Os estados do momento angular orbital total passam a ser representados pelas letras $L = S, P, D, F, \dots$ que equivalem a $L = 1, 2, 3, \dots$

2.3.2 Regra de Hund

As regras de Hund publicadas pelo físico Alemão Friedrich Hermann Hund são oriundas de várias observações experimentais e cálculos teóricos sobre espectros atômicos. De acordo com as regras de Hund é necessário estabelecer que:

- 1º - Para uma determinada configuração eletrônica, se dois ou mais termos tem o mesmo S , aquele com maior multiplicidade (maior valor de S) possui menor energia.
- 2º - Se dois ou mais termos possuem a mesma multiplicidade aquele com maior valor de L terá menor energia.
- 3º - Caso dois ou mais termos apresentam mesmo valor de L e de S , aquele com menor valor de J será de menor energia se os elétrons preencherem menos da metade da capacidade da subcamada eletrônica. Do mesmo modo, aquele com maior valor de J será de menor energia se a subcamada eletrônica estiver com mais da metade da capacidade total preenchida.

A interação coulombiana residual (interação elétron-elétron) originada pela interação elétrica dos íons opticamente ativos contribui para a quebra da degenerescência angular determinada pelo número quântico angular (L) e pelo spin (S) e produz um espectro de estados com energias que dependem de L e S , mas não de J . A interação spin-órbita acopla o momento angular de spin com o momento angular orbital, considerando a interação magnética que acopla o momento angular de spin de cada elétron opticamente ativo com seu próprio momento angular orbital [12, 13]. A interação spin-órbita é responsável por quebrar a degenerescência no momento angular total através do desdobramento dos termos LS em vários níveis J . Quando acontece a interação entre o íon TR e o campo cristalino, há o desdobramento de cada nível J em $2J + 1$ subníveis, ou seja, os níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes livres são degenerados com degenerescência $2J + 1$ [14].

No caso de materiais sólidos dopados com íons terras-raras há basicamente duas interações entre o material e os elétrons $4f$ dos íons. A interação estática devido ao campo cristalino produzido pela distribuição das cargas no sólido e a interação dinâmica entre os elétrons $4f$ e os fônons da rede provocada pelas vibrações dos íons em temperaturas diferentes de zero (interação elétron-fônon). A interação elétron-fônon é um dos fatores que determinam o tempo de vida dos estados excitados dos íons terras-raras [10]. Essas vibrações na rede podem gerar dois tipos de fônons: os fônons acústicos e os fônons ópticos.

Os fônons acústicos são responsáveis por modular o campo cristalino podendo induzir transições eletrônicas entre diferentes níveis do campo, denominados níveis Stark. As transições dos níveis cristalinos garantem a conservação de energia através da absorção ou emissão de um fônon. A separação entre níveis Stark é da ordem de centenas de cm^{-1} , sendo considerados de baixa energia. Para separações entre níveis multipletos, com separação em energia na ordem de milhares de cm^{-1} é necessário fônon de alta energia. Esses fônons são chamados de fônons ópticos. Eles são responsáveis pelo decaimento não radiativo dos estados excitados gerando a despopulação de um estado excitado de um íon terra-rara.

Para exemplificar como podemos determinar os níveis de energia dos íons terras raras, vamos determinar o estado fundamental dos íons Tm^{3+} e Er^{3+} . Os elétrons opticamente ativos se encontram na camada $4f$ com os números quânticos $n=4$, $l=3$, $m_l=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ e $m_s= +1/2$ (*spin up*) ou $-1/2$ (*spin down*). A tabela 2 mostra a combinação da ocupação eletrônica dos níveis de energia para os íons túlio e érbio.

Tabela 2- Determinação do estado fundamental dos íons Tm^{3+} e Er^{3+} .

| TR^{3+} | Configuração eletrônica | m_l | | | | | | S | L | J | $2S+1L_J$ | |
|------------------|-------------------------|-------|----|----|----|----|---|---|-----|---|-----------|---------------------|
| | | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | | | | | 3 |
| Tm^{3+} | $[\text{Xe}]4f^{12}$ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓ | ↓ | 1 | 5 | 6 | $^3\text{H}_6$ |
| Er^{3+} | $[\text{Xe}]4f^{11}$ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓↑ | ↓ | ↓ | ↓ | 3/2 | 6 | 15/2 | $^4\text{I}_{15/2}$ |

Fonte: Autora, 2018.

Analisando a tabela 2 podemos verificar que tanto as subcamadas do íon Tm^{3+} quanto as subcamadas do íon Er^{3+} estão preenchidas mais da metade. Sendo assim, o momento angular total corresponde aos estados de maior energia para ambos os íons, ou seja, $J = J_{MAX} = L_{MAX} + S_{MAX}$. Para o túlio $J = 1 + 5 = 6$ e seu estado fundamental é determinado pelo nível $^3\text{H}_6$, assim como para o érbio $J = 3/2 + 6 = 15/2$ e possui como estado fundamental o nível $^4\text{I}_{15/2}$. Os estados fundamentais dos demais íons terras raras foram determinados de forma análoga e representados na tabela 3, sendo possível observar a combinação de ocupação dos orbitais atômicos pelos elétrons nos íons terras raras trivalentes, assim como o momento angular orbital total, momento angular intrínseco total, a soma desses momentos angulares e o estado fundamental correspondente a cada um desses íons terras raras.

Tabela 3- Combinação de ocupação dos orbitais atômicos pelos elétrons, o momento angular orbital, intrínseco, a soma desses momentos angulares e o estado fundamental dos TRs³⁺.

| Íon TR ³⁺ | Elétrons 4f | S $\sum s$ | L $\sum l$ | J L+S ou L-S | Estado Fundamental (^{2S+1} L _J) |
|----------------------|------------------|---------------|---------------|--------------------|--|
| Sc ³⁺ | | 0 | 0 | 0 | ¹ S ₀ |
| Y ³⁺ | | 0 | 0 | 0 | ¹ S ₀ |
| La ³⁺ | | 0 | 0 | 0 | ¹ S ₀ |
| Ce ³⁺ | ↑ | 1/2 | 3 | 5/2 | ² F _{5/2} |
| Pr ³⁺ | ↑↑ | 1 | 5 | 4 | ³ H ₄ |
| Nd ³⁺ | ↑↑↑ | 3/2 | 6 | 9/2 | ⁴ I _{9/2} |
| Pm ³⁺ | ↑↑↑↑ | 2 | 6 | 4 | ⁵ I ₄ |
| Sm ³⁺ | ↑↑↑↑↑ | 5/2 | 5 | 5/2 | ⁶ H _{5/2} |
| Eu ³⁺ | ↑↑↑↑↑↑ | 3 | 3 | 0 | ⁷ F ₀ |
| Gd ³⁺ | ↑↑↑↑↑↑↑ | 7/2 | 0 | 7/2 | ⁸ S |
| Tb ³⁺ | ↑↓↑↑↑↑↑↑ | 6 | 3 | 6 | ⁷ F ₆ |
| Dy ³⁺ | ↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑ | 5/2 | 5 | 15/2 | ⁶ H _{15/2} |
| Ho ³⁺ | ↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑ | 2 | 6 | 8 | ⁵ I ₈ |
| Er ³⁺ | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑ | 3/2 | 6 | 15/2 | ⁴ I _{15/2} |
| Tm ³⁺ | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑ | 1 | 5 | 6 | ³ H ₆ |
| Yb ³⁺ | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑ | 1/2 | 3 | 7/2 | ² F _{7/2} |
| Lu ³⁺ | ↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓ | 0 | 0 | 0 | ¹ S ₀ |

Fonte: Autora, 2018.

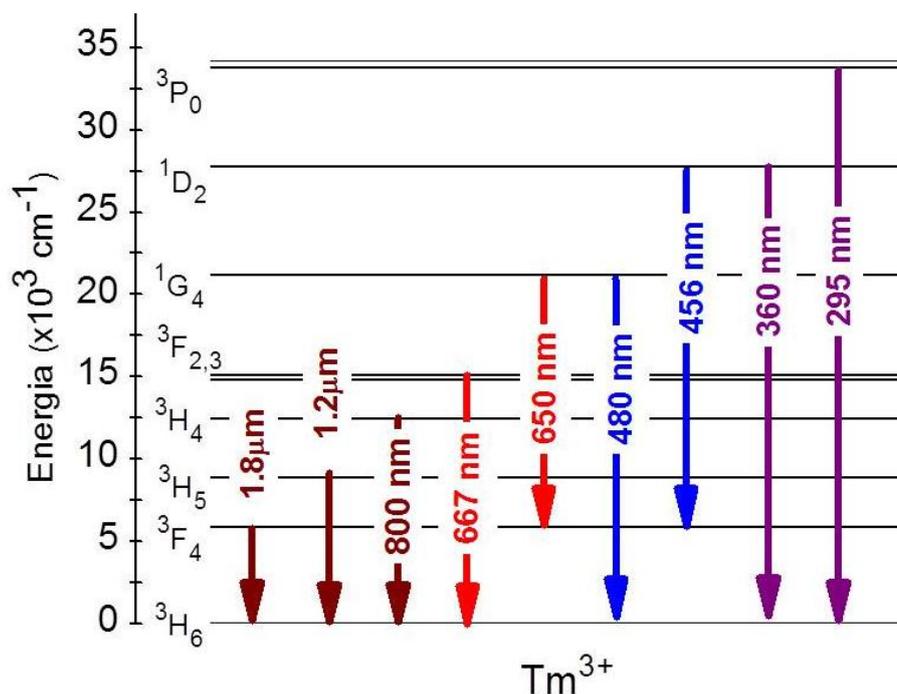
2.4 Íons de Túlio e Érbio

Nesta seção vamos apresentar um breve resumo sobre as características espectroscópicas dos íons TR que foram utilizados para realização dos trabalhos apresentados nesta tese de doutorado.

2.4.1 Íon Túlio: Tm^{3+}

O elemento químico túlio (Tm) foi descoberto pelo químico sueco Per Teodor Cleve em 1879. Após procurar algumas impurezas em óxido de outro elemento TR até então descoberto, a érbia (Er_2O_3), obteve dois elementos, um de coloração marrom e outro verde. A substância marrom era óxido de hólmio (Ho_2O_3) enquanto a de coloração verde foi denominado de óxido de túlio (Tm_2O_3). O túlio possui número atômico 69 e massa atômica correspondente a 168,93421 g/mol. A configuração eletrônica neutra do Tm apresenta 13 elétrons na camada 4f e sua configuração eletrônica, no estado neutro, é $[Xe]4f^{13} 6s^2$. Na natureza é encontrado no estado de oxidação trivalente (3+), sendo assim, perde três elétrons permanecendo apenas 12 elétrons na camada 4f. O diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} é mostrado na figura 4.

Figura 4- Diagrama simplificado de níveis de energia do íon túlio.



Fonte: Autora, 2021.

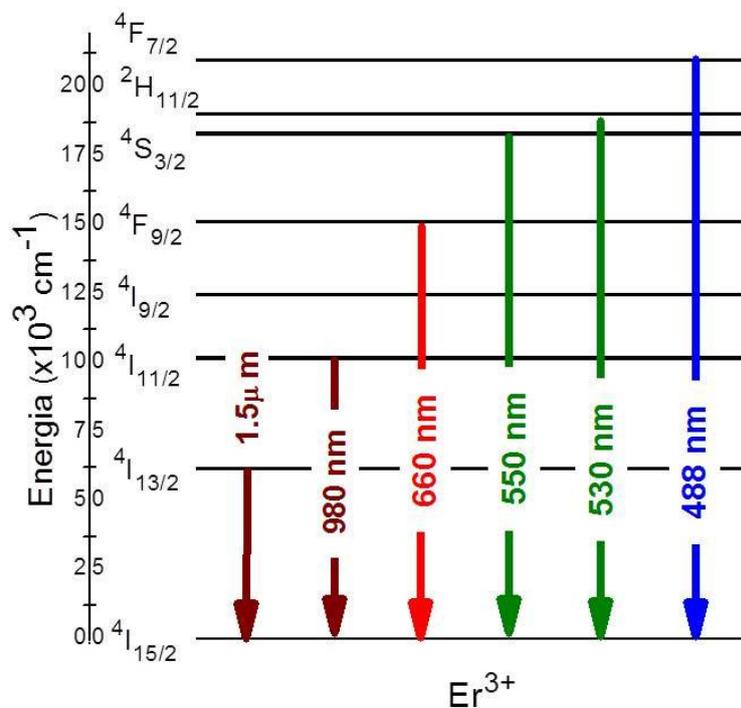
Na sua forma trivalente esse elemento possui como principal propriedade a possibilidade de emissão no infravermelho próximo em 800 nm devido a transição 3H_4

→³H₆. Além de importantes emissões na região do visível gerando emissões no azul em 456 nm e 480 nm devido as transições ¹D₂→³F₄ e ¹G₄→³H₆ respectivamente, e emissões no vermelho em 650 nm e 667 nm que são geradas devido as transições ¹G₄→³F₄ e ³F₂→³H₆. O túlio também possui emissões na região do ultravioleta em 360 nm proveniente da transição ¹D₂→³H₆ e 295 nm devido a transição eletrônica ³P₀→³H₆. Por possuir essas emissões características, o Tm³⁺ gera muito interesse para aplicações em amplificadores ópticos, *displays* coloridos, fabricação de LEDs como fonte de iluminação, aplicações biológicas, etc. [19-21].

2.4.2 Íon Érbio: Er³⁺

O elemento químico érbio (Er) foi descoberto por Carl Gustaf Mosander, que ao estudar o óxido de yttria, conseguiu encontrar um óxido de coloração rosada e outro branco que foram denominados érbia e térbia respectivamente. O érbio possui número atômico 68 e uma massa atômica correspondente a 167,259 g/mol. A figura 5 ilustra os níveis de energia para o íon érbio.

Figura 5- Diagrama simplificado de níveis de energia do íon érbio.



Fonte: Autora, 2021.

A configuração eletrônica do érbio no estado neutro é $[Xe] 4f^{12} 6s^2$. O érbio pode ser encontrado na sua forma bivalente (+2) e trivalente (3+) sendo este o estado mais estável. Os níveis de energia do érbio são bem próximos energeticamente favorecendo as transições não radiativas. Esse íon possui emissões características na região do visível no azul em 488 nm, no vermelho em 660 nm, no verde em 530 nm e 550 nm, além de emissão no infravermelho próximo em 980 nm e 1.5 μm gerados pelas transições energéticas $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente [15-18].

2.5 Transições radiativas

A maioria das transições ópticas que acontecem nos íons terras-raras observados na região visível ocorrem entre estados que pertencem a configuração $4f^n$. De acordo com a mecânica quântica as transições eletrônicas $4f - 4f$ são proibidas por dipolo elétrico, visto que fazem parte da mesma configuração, ou seja, para determinar as intensidades das transições tipo dipolo elétrico, é necessário funções de onda com paridades distintas, pois o operador dipolo elétrico é um operador ímpar, ligando apenas estados de paridades opostas [10].

Com o intuito de encontrar essas transições Judd [22] e Ofelt [23], trabalhando de forma independente, criaram um novo formalismo usando algumas simplificações para tratar teoricamente as intensidades espectrais das transições $4f - 4f$ via dipolo elétrico proibido. Judd e Ofelt conseguiram mostrar que a probabilidade de transições dipolo elétrico entre estados eletrônicos dos íons TRs podem ser expressos e calculados em termos de alguns parâmetros específicos do sistema íon-matriz hospedeira [24]. Em outras palavras, foi possível encontrar as transições entre os estados $4f$ dos íons terras-raras a partir de parâmetros que foram denominados como parâmetros Judd-Ofelt (Ω_λ), que podem ser encontrados a partir de dados experimentais.

A teoria de Judd-Ofelt é baseada em dados tanto experimentais quanto teóricos, ou seja, o tratamento quantitativo das intensidades das bandas de absorção relaciona uma quantidade determinada experimentalmente (F_{exp}), com um modelo teórico baseado no processo pelo qual a radiação pode ser absorvida (F_{teo}), gerando as equações responsáveis pelos parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$). Experimentalmente a força do

oscilador é diretamente proporcional à área sob a curva de absorção e pode ser expressa como:

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi N e^2} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.10)$$

onde c é a velocidade da luz, m e e são a massa e carga do elétron respectivamente, N corresponde a concentração do íon TR, $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção e a integral representa a área sob a curva de transição em função da frequência (ν) do fóton incidente.

Enquanto que a expressão teórica da força do oscilador é dada pela transição de dipolo elétrico induzido do estado fundamental $|j\rangle$ ao estado excitado $|i\rangle$ mais as contribuições do dipolo elétrico magnético e é dada por:

$$F_{teo} = \frac{8\pi^2 mc\nu}{3he^2(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{DE} + S_{DM} \right] \quad (2.11)$$

sendo n o índice de refração, J o número quântico do momento angular total do estado fundamental com degenerescência $(2J + 1)$, S_{DE} e S_{DM} correspondem ao dipolo elétrico e dipolo magnético respectivamente, podendo ser expressos como:

$$S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle j|U^{\lambda}|i\rangle|^2 \quad (2.12)$$

$$S_{DM} = \left(\frac{eh}{4\pi mc} \right)^2 |\langle j|L + 2S|i\rangle|^2 \quad (2.13)$$

onde Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$) são os parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt e U^{λ} são os elementos da matriz calculados através da aproximação intermediária de acoplamento para a transição $j \rightarrow i$.

Ao conhecer os parâmetros de Judd-Ofelt podemos encontrar outras características do sistema, tais como probabilidade de transição radiativa (W_{rad}) e tempo de vida radiativo (τ). A taxa de probabilidade radiativa (W_{rad}) é dada pela soma das taxas radiativas por dipolo elétrico e dipolo magnético.

$$W_{rad} = W_{rDE} + W_{rDM} \quad (2.14)$$

onde,

$$W_{radDE} = \frac{64\pi^4\lambda^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2e^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{\lambda}^2 \right] \quad (2.15)$$

e

$$W_{radDM} = \frac{64\pi^4\lambda^3}{3h(2J+1)} \left[n^3 \left(\frac{eh}{2mc} \right)^2 \|L + 2S\|^2 \right] \quad (2.16)$$

sendo λ o comprimento de onda da emissão e U_{λ} são elementos de matriz reduzidos.

Através das taxas radiativas podemos calcular o tempo de vida (τ_{rad}) radiativo do nível J . A medida de tempo de vida (valores experimentais) será melhor discutida no capítulo 3.

$$\tau_{rad} = W_{rad}^{-1} = \frac{1}{\sum_j (W_{rDE} + W_{rDM})} \quad (2.17)$$

2.6 Transições não radiativas

Ao excitar um sistema de seu estado fundamental para um estado excitado de maior energia ele tende a voltar ao estado fundamental ou estado de menor energia. Entretanto, nem todas as transições entre o estado metaestável e o estado inferior, ou fundamental, ocorrem com emissão de fótons, podendo ocorrer de forma não radiativa e na presença dos processos de transferência de energia causando uma supressão de luminescência. Os principais processos não radiativos são relaxação por multifônons e transferência de energia por relaxação cruzada. Nesta seção serão discutidos esses processos não radiativos.

2.6.1 Relaxação por multifônons

O processo de decaimento não radiativo por multifônons consiste em um mecanismo que resulta da interação de um íon isolado com os fônons da rede, não dependendo da concentração dos íons dopantes e de impurezas presentes na matriz hospedeira [25]. A relaxação por multifônons influencia a população dos estados excitados dos íons terras-raras, pois uma de suas consequências direta é a redução do tempo de vida dos níveis emissores. Esse processo trata-se da absorção e emissão de fônons, pacotes de energia vibracional em matrizes, enquanto que a transição radiativa envolve absorção e emissão de fótons, quanta de radiação eletromagnética [26].

A literatura mostra que há uma dependência entre a taxa de decaimento por multifônons (w_{mp}) e a diferença de energia entre o nível excitado i e o nível mais baixo j , participantes da relaxação [27,28]. Essa relação pode ser descrita pela equação exponencial:

$$W_{mp} = ce^{-\alpha\Delta E_{ij}} \quad (2.18)$$

onde,

$$c = c[n(T) + 1]^p \quad (2.19)$$

de modo que α e c são constantes dependentes da matriz hospedeira utilizada, ΔE a diferença de energia entre os níveis envolvidos no processo de relaxação, $n(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modelo de fônon efetivo e p é o número de fônons necessários para alcançar o “gap” de energia ΔE .

$$n(T) = \frac{1}{e^{(\hbar\omega/K_B T)} - 1} \quad (2.20)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia máxima de fônon para um dado modo vibracional e é dependente da matriz, K_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta.

O valor para o número de fônons (p) também pode ser encontrado através da relação do gap de energia da energia máxima de fônon da matriz hospedeira e pode ser expresso como:

$$p = \frac{\Delta E_{ij}}{\hbar\omega} \quad (2.21)$$

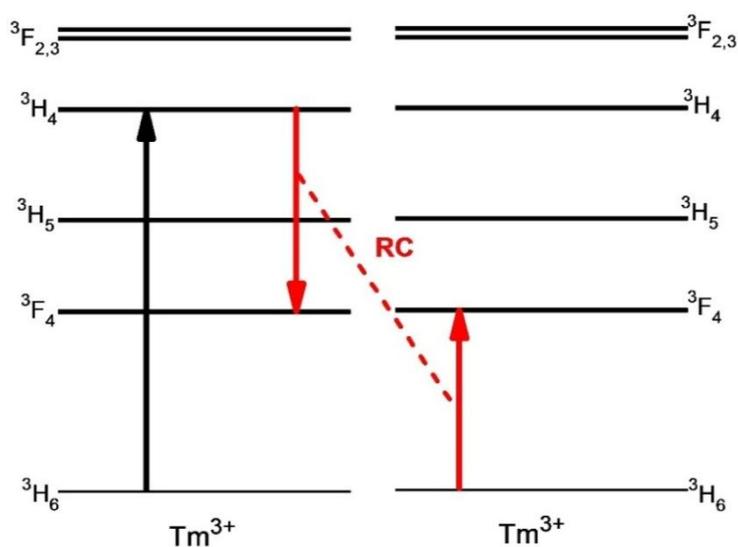
2.6.2 Relaxação cruzada

Os processos de transição radiativa e não radiativa descritos até agora, preocuparam-se com um único íon TR presente na rede. Quando a concentração de íons terras-raras em uma matriz é relativamente baixa, os íons são distribuídos na matriz de forma a existir uma distância significativa entre eles para que consigam interagir entre si. Entretanto, com o aumento da concentração ou agrupamento desses íons, a distância entre eles diminui e começam a ocorrer interações íon-íon. Quando a concentração dos íons de mesma natureza aumenta na matriz, geralmente é observada uma diminuição no tempo de vida do nível emissor. Essa diminuição ocorre devido ao processo de transferências de energia não radiativa gerando uma supressão (em inglês, *quenching*)

na luminescência devido a concentração de íons ativos na matriz, ou seja, esse processo depende da concentração de íons da mesma espécie presentes da matriz.

O processo de relaxação cruzada (RC) é uma forma de transferência de energia entre íons, no qual a energia de um doador (D) no estado excitado é transferida para um íon receptor (A) vizinho, promovendo o íon receptor para um estado de energia mais elevado, enquanto que o íon doador decai para um estado de menor energia. Neste processo o íon receptor pode estar tanto no estado fundamental quanto em um estado excitado. A relaxação cruzada requer apenas que os íons, tanto doador quanto receptor, possuam dois níveis de energia com aproximadamente o mesmo “gap” de energia. Além disso, esse efeito acontece entre um único tipo de íon terra-rara, ou seja, o tipo de doador e receptor sendo íons idênticos e independentes. É necessário que os íons envolvidos possuam dois pares de níveis de energia igualmente espaçados, quando os “gaps” de energia são compatíveis dizemos que a transferência de energia é ressonante. No caso de existir uma diferença entre os gaps de energia, pode haver uma compensação dessa energia através da absorção e emissão de fônons para completar o processo [26]. A RC pode ser observada no íon Túlio, por exemplo, como mostra a figura 6.

Figura 6- Diagrama simplificado de níveis de energia mostrando o processo de relaxação cruzada (RC) entre íons de Tm^{3+} .



Fonte: Autora, 2020.

É possível observar uma interação entre o nível excitado ${}^3\text{H}_4$ de um íon do Tm^{3+} com o estado fundamental ${}^3\text{H}_6$ de um íon vizinho. O íon excitado transfere parte de sua energia para o íon do estado fundamental, deixando ambos em um estado intermediário ${}^3\text{F}_4$ [${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$].

2.7 Conversão ascendente de frequência

A conversão ascendente de frequência (CAF) é um processo responsável por gerar radiação com fótons de energia maior do que as dos fótons da fonte de excitação, em outras palavras, as emissões geradas produzem comprimentos de ondas menores do que o comprimento de onda da fonte de bombeamento ($\lambda_{Em} < \lambda_{Exc}$) [29, 30].

Existem alguns processos que podem gerar CAF em materiais sólidos dopados com íons terras-raras. Quando um mesmo tipo de íon age como doador e receptor absorvendo e emitindo os fótons gerados pela interação entre o íon e o campo, podemos ter CAF por absorção de estado excitado, também conhecido como AEE (do inglês, “*Excited State Absorption*”), e CAF por absorção simultânea de dois fótons [31]. No caso do envolvimento de mais de um íon, a distribuição dos íons dentro da matriz permite a troca de energia entre eles fazendo com que esses mecanismos sejam bastante dependentes da concentração. Sendo assim, temos os processos cooperativos como CAF por transferência de energia, CAF por luminescência cooperativa e CAF por sensibilização cooperativa. A energia emitida durante o processo de troca de energia pode ser na forma de fótons ou fônons. Para um processo mais eficiente é necessário que haja mais emissões de fótons do que de fônons. Essa eficiência pode ser expressa por:

$$\eta = \frac{P_{em}}{(P_{abs})^n} \quad (2.22)$$

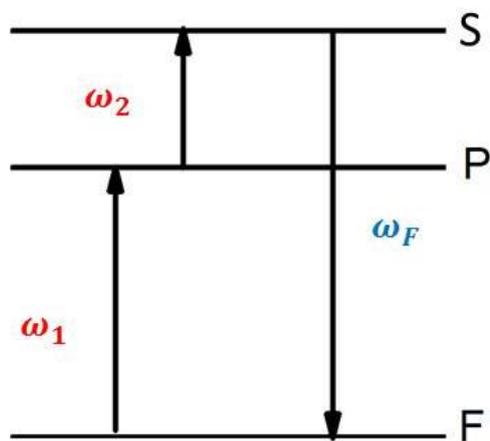
onde P_{em} é a potência emitida pelos fótons, P_{abs} corresponde à potência dos fótons absorvidos e n é o número de fótons absorvidos.

Os processos de CAF observados nesta tese são: absorção de estado excitado, absorção sequencial de dois fótons e transferência de energia. Sendo assim, nas próximas seções serão apresentadas algumas considerações sobre tais processos.

2.7.1 CAF por absorção de estados excitados (AEE)

Absorção do estado excitado é um processo que envolve um único íon em um estado excitado absorvendo energia de fótons da fonte de bombeamento promovendo-o para um estado de energia mais elevado. Inicialmente, com o íon no estado fundamental (F), ocorre absorção de frequência ω_1 promovendo o íon para um nível mais elevado (P). No nível superior (P) o íon absorve uma frequência ω_2 e é promovido para o nível ainda mais elevado (S). Nesse nível, o íon decai para o estado fundamental emitindo fluorescência por CAF com uma frequência ω_F maior que as frequências ω_1 e ω_2 , como mostra a figura 7. Embora na Figura 7, observe-se a absorção ressonante nos dois passos da excitação do nível emissor, o mecanismo mais comum é com a participação de fônons da matriz hospedeira [32].

Figura 7- Processo de absorção de estado excitado (AEE).



Fonte: Autora, 2020.

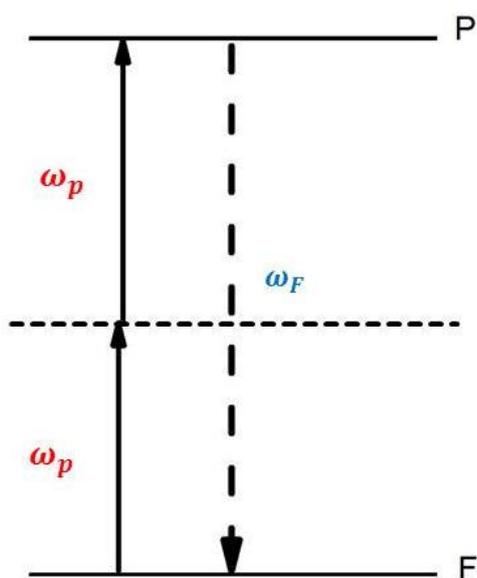
2.7.2 CAF por absorção simultânea de dois fótons

CAF por absorção simultânea de dois fótons é um processo que também envolve um único íon. Nesse caso, ainda no estado fundamental (F) o íon absorve simultaneamente dois fótons da fonte de bombeamento com frequência ω_p , sendo

promovido até o estado excitado (P) de onde decai emitindo fluorescência por CAF. A figura 8 mostra esse processo. A absorção simultânea de dois fótons possibilita a excitação de estados de energia mais altos, sendo válido ressaltar que cada fóton individualmente não possui energia suficiente para completar a transição.

A absorção simultânea de dois fótons é um processo não linear de terceira ordem, ou seja, exige campos ópticos de alta intensidade para poder ser observado experimentalmente. A geração de CAF através da absorção simultânea de dois fótons não é muito utilizada devido à baixa eficiência desse processo, por possuir, de um modo geral, uma seção de choque de absorção muito baixa por se tratar de dois fótons [33].

Figura 8- Processo de absorção simultânea de dois fótons.



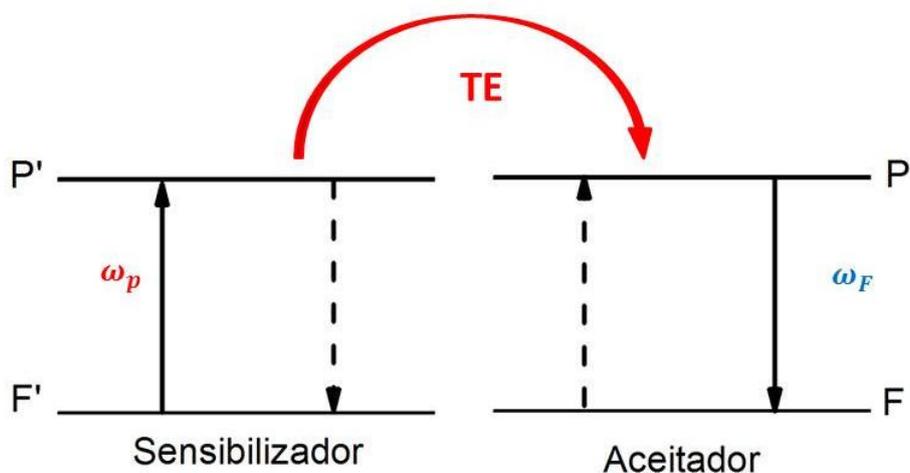
Fonte: Autora, 2020.

2.7.3 CAF por transferência de energia

No processo de transferência de energia (TE) há a participação de dois ou mais íons. Um íon chamado de sensibilizador ou doador é responsável por absorver os fótons da fonte de excitação e transferir sua energia de excitação para outro íon, denominado aceitador [34]. No caso do íon aceitador encontrar-se no estado fundamental, ele será promovido para um estado excitado, entretanto, se o íon aceitador já estiver em um

estado excitado, ele poderá ser promovido para um estado excitado de maior energia, podendo decair radiativamente emitindo fluorescência por CAF. A transferência de energia pode ser classificada como ressonante e não-ressonante. No mecanismo de TE ressonante um íon sensibilizador excitado decai do seu estado excitado P' para o estado fundamental F' transferindo ressonantemente sua energia para um íon aceitador que é promovido do estado fundamental F para o estado excitado P. A figura 9 mostra o mecanismo de transferência de energia ressonante.

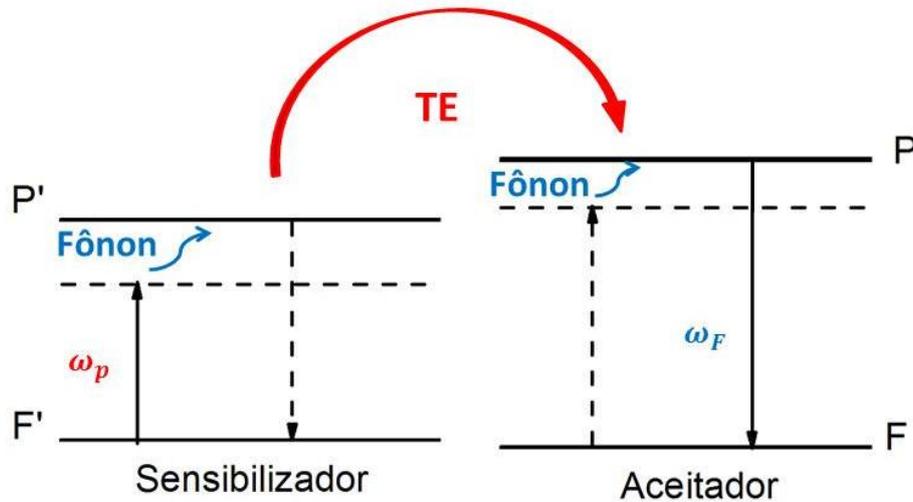
Figura 9- Processo de transferência de energia ressonante.



Fonte: Autora, 2020.

A TE não-ressonante ocorre quando há uma diferença no valor da energia do nível de transição do íon aceitador e sensibilizador. Deste modo, a transferência de energia torna-se possível através da participação de fônons, como pode ser observado na figura 10. O processo de TE pode acontecer tanto entre íons de espécies diferentes como também podem ocorrer entre íons de mesma espécie, sendo válido ressaltar que ambos os casos foram observados nesse trabalho. Por se tratar de um processo que depende da interação entre dois ou mais íons, há uma forte dependência na concentração desses íons na matriz. Análogo ao processo de CAF por absorção sequencial de fótons, o processo de TE também requer um estado metaestável.

Figura 10- Processo de transferência de energia não-ressonante.

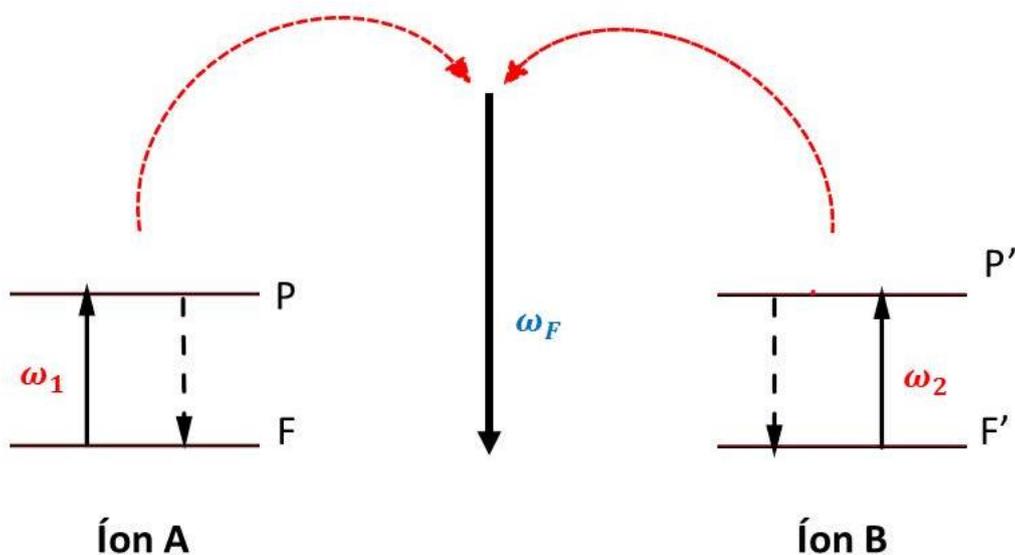


Fonte: Autora, 2020.

2.7.4 CAF por luminescência cooperativa

O processo de CAF por luminescência cooperativa foi observado pela primeira vez por Nakazawa e Shionoya em 1970, ao estudar cristais de YbPO_4 dopados com íons de Yb^{3+} [35]. Nesse processo temos a participação de dois íons, A e B, inicialmente ambos no estado excitado P e P' respectivamente, como mostra a figura 11. Os íons decaem simultaneamente para seus estados fundamentais emitindo luminescência cooperativa através de um único fóton com energia maior do que a energia da transição de cada um dos íons isolados [36]. O processo de CAF por luminescência cooperativa pode ocorrer entre íons de mesma espécie e entre espécies diferentes. Como esse processo é dependente da interação coulombiana entre os íons, a sua eficiência é dependente da distância entre os íons, portanto é dependente de suas concentrações.

Figura 11- Processo CAF por luminescência cooperativa.

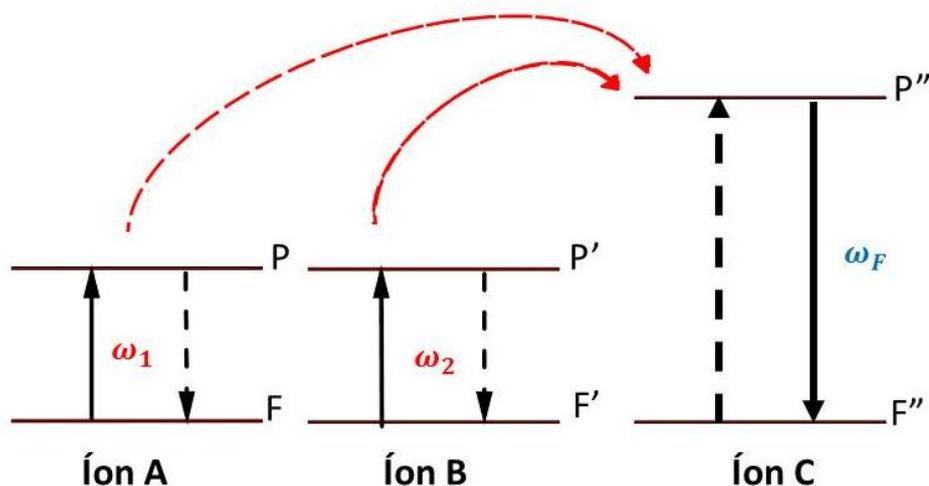


Fonte: Autora, 2020.

2.7.5 CAF por sensibilização cooperativa

O processo de CAF por sensibilização cooperativa consiste na transferência de energia simultânea de dois íons A e B que se encontram inicialmente no estado excitado P e P', para um terceiro íon C. O íon C é promovido para um estado de maior energia de onde pode decair radiativamente para o estado fundamental emitindo fluorescência por CAF [36]. Esse processo pode ocorrer entre íons da mesma espécie ou não. O fóton gerado por C deve possuir energia igual à soma das energias dos fótons absorvidos por A e B, não violando a conservação de energia. Esse processo pode ser observado na figura 12.

Figura 12- Processo CAF por sensibilização cooperativa.



Fonte: Autora, 2020.

2.8 Estrutura de sólidos amorfos

As propriedades físicas e químicas dos sólidos dependem basicamente do tipo de ligação molecular envolvida na sua formação. De um modo geral, existem duas formas de classificar a matéria sólida. De um lado há os sólidos com estrutura ordenada e periódica, denominados sólidos cristalinos. Enquanto do outro lado há aqueles cuja os arranjos atômicos são aleatórios e sem simetria ou ordenação de longo alcance, são os chamados sólidos amorfos. Nos sólidos cristalinos há uma estrutura ordenada em todo o material. Contudo, nos sólidos amorfos a ordem local é ditada pela estrutura das ligações moleculares. Essa classificação é baseada na ordem de longo alcance do material. Os cristais são exemplos de ordem de longo alcance. Os sólidos amorfos são bons exemplos de material amorfo e possuem ordem de curto alcance devido à falta de periodicidade em sua rede.

Os sólidos utilizados como matrizes hospedeiras são responsáveis por alocar os íons dopantes e essa combinação deve aprimorar a eficiência luminosa desses materiais quando utilizados em aplicações ópticas. A matriz deve ser quimicamente estável para que não haja perda de suas características durante o estudo e manipulação do material [11]. Ela deve ser opticamente transparente [12], ou seja, deve ser transparente sobre

grande parte da região do espectro de luz incluindo o infravermelho, assim como, deve possuir baixa energia de fônon, proporcionando menor probabilidade de decaimentos não radiativos [13,14].

As matrizes hospedeiras mais utilizadas para a fabricação de dispositivos fotônicos são cristais [15-17] e vidros [18-20]. Dessa forma, os vidros têm se destacado bastante devido à versatilidade intrínseca em suas propriedades ópticas e estruturais, além de fácil fabricação e seu custo-benefício. Através da manipulação química desses materiais é possível obter vidros que interagem com o espectro de radiação eletromagnética, desde a região de micro-ondas até raios γ [21]. Os vidros são sólidos bastante usados para fabricação de fibras ópticas podendo ser usadas para transmissão de informações através de feixes de luz [22], podendo também ser usado como meio ativo para laser no estado sólido [23,24].

Para as aplicações ópticas, como as citadas acima, é necessário que o vidro seja transparente em determinadas faixas do espectro eletromagnético, ou seja, no espectro energético do elétron em um vidro há uma região proibida que separa as bandas de valência e de condução, que conhecemos como “*gap*” de energia. Nesses materiais, para ocorrer a absorção óptica, a radiação da fonte de bombeamento deve possuir energia suficiente para excitar o elétron da banda de valência para a banda de condução através do “*gap*”. Caso a energia não seja suficiente, o salto do elétron para a banda proibida não acontece, e então dizemos que o vidro é transparente na região do comprimento de onda usado na fonte bombeamento.

2.8.1 Vidros: Um breve histórico

Os vidros possuem relevância tanto para aplicações tecnológicas quanto para o cotidiano. Inicialmente, antes de serem produzidos pelo homem, os vidros naturais eram formados por rochas fundidas que foram submetidas a um rápido resfriamento. Na idade da Pedra o vidro era utilizado para confeccionar instrumentos de corte tanto para uso doméstico quanto para caça e defesa. Ao passar do tempo, com o controle do fogo e o advento de fornos para obter altas temperaturas e controle de combustão, o homem passou a fabricar vidro para uso em utensílios de decoração, sendo utilizados para enfeitar catedrais, igrejas, palácios com grandes vitrais decorados [37]. Somente a partir do século XVIII iniciou o desenvolvimento de vidros para aplicações tecnológicas. A

tabela 4 mostra alguns destaques sobre os estudos e desenvolvimento de vidros para uso em pesquisas.

Tabela 4- Principais estudos e desenvolvimento de vidros para aplicações tecnológicas.

| Data | Estudos e desenvolvimento |
|------|---|
| 1765 | Início da produção do vidro cristal. |
| 1800 | Revolução industrial inaugura nova era de fabricação de vidros. Matérias primas sintéticas são utilizadas. Vidros com propriedades controladas são disponíveis. |
| 1840 | Siemens desenvolve um forno do tipo tanque para produção de vidro em grande escala. Produção de recipientes e vidros planos. |
| 1881 | Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, como o microscópio. |
| 1932 | Zachariasen publica trabalho sobre a hipótese de rede aleatória e as regras para a formação de vidros. |
| 1960 | Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros baseado no controle de cristalização através da taxa de resfriamento. |
| 1970 | A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, utilizando técnicas de deposição de vapor químico. |

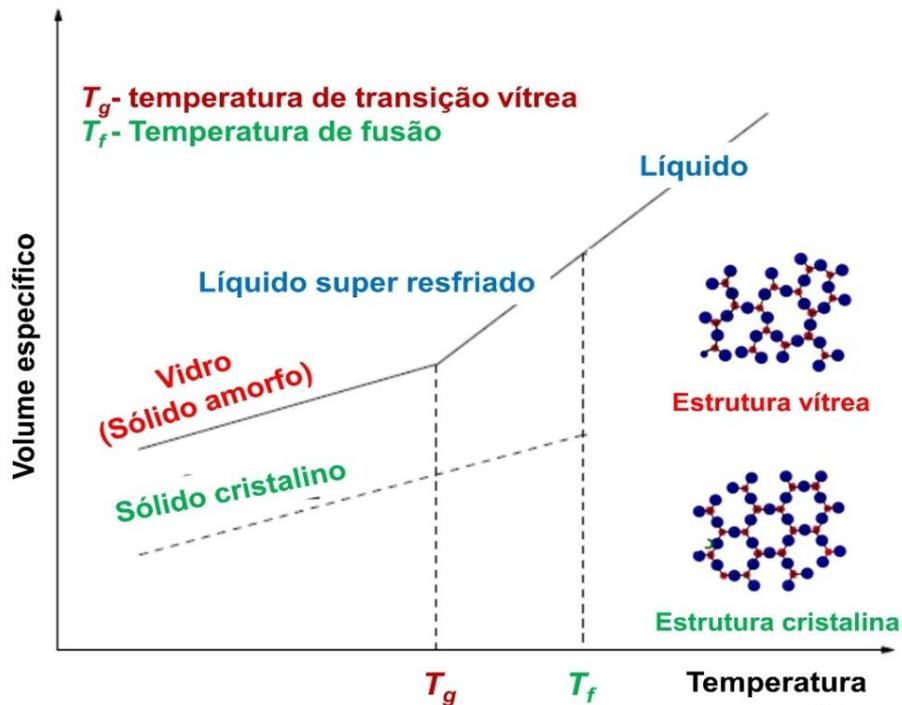
Fonte: Adaptado de ALVES, 2001[37].

2.8.2 Definição de vidro

Na literatura há várias definições para explicar o que é o vidro. A primeira definição de vidro foi dada por Faraday, para ele o vidro era um material “mais aparentado a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” [38]. As primeiras definições foram baseadas no fenômeno de viscosidade dos sólidos devido à forma de preparação do vidro através da técnica de fusão-resfriamento. Baseado no conceito de viscosidade, um sólido é um material rígido com viscosidade acima de 10^{15} P. Sendo assim, um vidro consiste em um produto inorgânico fundido que atinge uma condição rígida através do resfriamento, sem alcançar a cristalização [39]. Considerando aspectos de produção e estrutural, podemos inferir que o vidro é um sólido amorfo, não cristalino, com ausência de ordem a longo alcance e periodicidade que possui o fenômeno de transição vítrea [40, 41].

A formação do vidro acontece devido ao resfriamento de uma massa em fusão, que sofre um aumento progressivo da viscosidade durante todo o período de resfriamento. Com o aumento da viscosidade, as moléculas movem-se lentamente não conseguindo formar a estrutura de um sólido cristalino, mantendo a mesma estrutura desordenada que possuíam no estado líquido. Durante o resfriamento do líquido há o aumento da viscosidade do mesmo, no qual em um determinado intervalo de temperatura há um momento em não há mais difusão e as moléculas alcançam a solidificação, entretanto sem haver a cristalização do material. O intervalo de temperatura no qual ocorre este fenômeno é conhecido como temperatura de transição vítrea (T_g). Podemos observar na figura 13 a temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão para um sólido amorfo e um sólido cristalino.

Figura 13- Diagrama V-T usada para definir a transição vítrea e estrutura de sólidos cristalino e amorfo.



Fonte: Adaptado de IDALGO, 2009 [42].

Atualmente existe uma grande variedade de vidros utilizados como matrizes hospedeiras, tal como, sílica (SiO_2) [43], fluoretos [44], teluritos [18], óxidos [45], entre

outros. No presente trabalho foram utilizadas amostras de três tipos de matrizes vítreas: telurito, aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e fluorogermanato, que serão melhor discutidas no próximo capítulo.

Referências Bibliográficas

- [1] FILHO, P. C. S., SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectiva, *Química Nova* 37, N. 4, 753-760, 2014.
- [2] WEEKS, M.E.; Discovery of the Elements, 6th ed., *Journal of Chemical Education: Easton*, 1956.
- [3] MARTINS, T S. M., ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. *Química nova*. Vol. 28, 111, 2005.
- [4] COTTON, S.; Lanthanide and Actinide Chemistry, Wiley: Chichester, 2006.
- [5] TERRA, I. A. A. Tese de doutorado: *Investigação espectroscópica e estudo de conversão de energia em vidros e nanocristais co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺*. São Carlos, 2013.
- [6] DIEKE, G.H.; CROSSWHITE, H. M.; DUNN, B. Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Journal of the Optical Society of America*, vol. 51, 1961.
- [7] GASIOROWICZ, S. *Física Quântica*. Editora: Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- [8] BECKER, P.C. OLSSON, N.A. SIMPSON, J.R. Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology, *Academic Press*, San Diego, USA, 1999.
- [9] SILVA, O.L. Dissertação de mestrado: *Vidros oxifluoretos dopados com íons terras-raras para aplicação fotônica*. Maceió, 2010.
- [10] HÜFNER, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. New York: *Academic Press*. 1978.
- [11] SANTOS, P. V. Tese de doutorado: *Efeitos térmicos sobre conversão ascendente de energia em vidros especiais dopados com íons terras-raras*. Maceió, 2003.
- [12] EISBERG R., RESNICK R., *Física Quântica*, Ed. Campus, 1979.
- [13] ASHCROFT N. W., MERMI N. D., *Solid State Physics*, Cengage Learning, 1976.

- [14] DIEKE, G. H.; HEROUX, L. Absorption Spectra, Zeeman effects, and magnetic properties of neodymium salts. *Physical Review* 5, Vol. 103, 1956.
- [15] AMORIM, H.T., et al., Infrared to visible up-conversion Fluorescence spectroscopy in Er³⁺-doped chalcogenide glass. *Journal of Luminescence* 78, 271-277, 1998.
- [16] KUMAR, K.U., et al., Two Photon Thermal Sensing in Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Nanocrystalline NaNbO₃. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13 (10), 6841-6845, 2013.
- [17] SOARES, A.C.C., REGO-FILHO, F.G. , BUENO, L.A., GOUVEIA-NETO , A.S. Energy-transfer Er³⁺ to Eu³⁺ and frequency upconversion visible emission in PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass. *Chemical Physics Letter*, 706, 367–370, 2018.
- [18] RIVERA, V.A.G., et al., White light generation via up-conversion and blue tone in Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺-doped zinc-tellurite glasses. *Optical materials* 67, 25-31, 2017.
- [19] CAMARGO, A.S.S.D., et al., Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Tm³⁺ ions in gallium lanthanum sulfide glass. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14. 9495, 2002.
- [20] TAMAOKA, T. et al., Fabrication and blue upconversion characteristics of Tm-doped tellurite fiber for S-band amplifier, *Journal of Alloys and Compounds* 408, 848-851, 2006.
- [21] SILVA, W. F., et al., Color tunability with temperature and pump intensity in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation. *Journal of Chemical Physics* 133, 034507, 2010.
- [22] JUDD, B.R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 127(3): p. 750-&, 1962.
- [23] OFELT, G.S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Journal of Chemical Physics*, 37(3): 511, 1962.
- [24] WEBER, M. J. Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth ions in Y₂O₃. *Physical Review*, 171, N.2, 1968.

- [25] DIGONNET, M. J. F., *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, 2 ed., New York: Marcel Dekker, 2001.
- [26] RISEBERG, L.A., MOOS, H. W. Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals. *Physical Review*, 174(2): 429, 1968.
- [27] WEBER, M.J., Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate. *Physical Review B*, 8(1): 54-64, 1973.
- [28] SIMPSON, D. A., *Tese de doutorado: Spectroscopy of Thulium Doped Silica Glass*. Victoria University: Australia, 2003.
- [29] ABBAS, M.M., T. Kostiuk, and K.W. Ogilvie, Infrared upconversion for astronomical applications. *Applied Optics*, 15(4): 961-970, 1976.
- [30] AUZEL, F. *Chemical. Reviews*, 104, 139, 2004.
- [31] GOUVEIA-NETO, A. S. Light emission properties of lanthanide doped novel optical glasses for application in photonic devices; in: *New research on optical materials*. p 185-216. Sherman J. Litchitika (Ed.). Nova Science Publishers, Inc. New York. 255, 2007.
- [32] AUZEL, F. Multiphono-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions, *Phys. Rev. B* 13, 2809, 1976.
- [33] SCHEPS, R. Upconversion laser processes, *Progress in Quantum Electronics*, 20, 4, 271, 1996.
- [34] MINISCALCO, W. J. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. In M. J. F. Digonet, editor, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers: 2nd Ed, revised and Expanded*. Marcek Dekker Inc., NY, 2001.
- [35] NAKAZAWA, E., SHIONOYA, S. Cooperative Luminescence in YbPO₄. *Physical Review Letters*, 25, 1710, 1970.
- [36] AUZEL, F. E., Material and devices using double-pumped phosphors with energy transfer, *Proc. IEEE* 61, 758, 1973.

- [37] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos Temáticos-Química Nova na Escola, São Paulo, 9-19, 2001.
- [38] FARADAY, M. The bakerian lecture: on the manufacture of glass for optical purposes. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 120, 1-57, Dec. 1829.
- [39] BRILL, R. H. A note on the scientist's definition of glass. *The Journal of Glass Studies*, 4, 127-138, 1962.
- [40] ZARZYCKI, J. *Glasses and Vitreous State*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [41] GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195, 158-164, July 1995.
- [42] IDALGO, H. Tese de doutorado: *Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos*. Faculdade de Engenharia, UNESP, Ilha Solteira, 2009.
- [43] TERRA, I. A. A. et al. Analysis of energy transfer processes in Yb³⁺-Tb³⁺ co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Applied Physics* 110, 083108, 2011.
- [44] YANG, X. L. WANG, W.C. LIU, Y. ZHANG Q.Y. Energy transfer and 1.8 μm emission in Er³⁺/Tm³⁺ co-doped fluorogermanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 9 475, 144–150, 2017.
- [45] LEDEMI, Y. et al. Multicolor up conversion emission and color tunability in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ triply doped heavy metal oxide glasses. *Optical Materials* 33, 1916–1920, 2011.

CAPÍTULO 3

3 Materiais e métodos

Neste capítulo abordaremos a descrição das técnicas experimentais de caracterização das amostras estudadas no presente trabalho, tais como medida de absorção, emissão e tempo de vida. Em seguida será discutido sobre a matriz hospedeira utilizada nas amostras detalhando cada uma das matrizes vítreas escolhidas para nossos estudos, sendo elas telurito, aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e fluorogermanato. Por fim, detalharemos o aparato experimental utilizado para a realização das medidas.

3.1 Técnicas experimentais de caracterização das amostras

3.1.1 Medida de absorção

A medida de absorção permite verificar qual a faixa de comprimento de onda que determinado material possui maior afinidade de absorção, mostrando os possíveis comprimentos de onda de excitação para o material analisado, auxiliando na escolha da fonte de bombeio mais eficiente. O espectro de absorção é caracterizado pela quantidade de luz absorvida pelo material, ou seja, pela absorbância, também conhecida como densidade óptica, que corresponde à redução na quantidade de fótons que atravessam um material.

A relação entre a intensidade da luz de entrada, ou seja, a intensidade da luz incidente menos as perdas de reflexão na superfície, para a espessura de uma amostra é expressa pela lei empírica de Beer- Lambert [1]. A intensidade (I) de um feixe de bombeamento depois de atravessar um caminho óptico de espessura dx é dada pela relação:

$$dI = -\alpha_a I dx \quad (3.1)$$

onde α_a é o coeficiente de absorção do material analisado e é dado em cm^{-1} .

Integrando a equação (3.1) podemos obter

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha_a x) \quad (3.2)$$

A absorvância pode ser definida como [2]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.3)$$

Podemos encontrar a relação entre a absorvância e o coeficiente de absorção a partir das equações (3.2) e (3.3), onde temos:

$$\log[\exp(\alpha_a x)] = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.4)$$

$$A = \log[\exp(\alpha_a x)] \quad (3.5)$$

A relação expressa pela equação (3.5) é muito utilizada para interpretar resultados associados à absorção, como a seção de choque de absorção (σ_A) e emissão (σ_E) para uma determinada transição.

3.1.2 Medida de luminescência

O espectro de luminescência é responsável por mostrar a intensidade das emissões em função do comprimento de onda da emissão, a partir de um determinado comprimento de onda de excitação.

Ao excitar um elétron ele é promovido para um estado de maior energia. Após certo intervalo de tempo, denominado tempo de vida, essa energia absorvida é liberada fazendo o elétron decair para um estado de energia menor emitindo radiação luminescente ou emitindo fônons para a rede [3]. De um modo geral, a luminescência consiste basicamente na emissão de luz de um sistema que é excitado por alguma forma de energia [1].

A luminescência é formalmente dividida em categorias, e essa classificação depende do modo de excitação. O fenômeno de fotoluminescência, por exemplo, acontece devido a absorção de fótons que levam as espécies para estados eletrônicos excitados [4]. Existem outros tipos de luminescência, tal como radioluminescência, termoluminescência, bioluminescência, eletroluminescência, entre outros fenômenos. Para os nossos estudos vamos restringir a discussão à fotoluminescência e como ela é

formalmente dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado.

A fluorescência corresponde a emissão de luz a partir de um estado excitado singleto, sem mudança na orientação de spin do elétron excitado. Desta forma, o retorno ao estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente via emissão de um fóton com uma taxa de emissão na ordem de 10^{-9} s [5]. Sendo assim, a emissão de fluorescência ocorre simultaneamente com a absorção da radiação e cessando imediatamente ao interromper a radiação [6]. No caso da fosforescência, ocorre a emissão de luz a partir de um estado tripleto, no qual o elétron excitado muda a orientação de spin ficando emparelhado com o elétron que permaneceu no estado fundamental. Assim, as transições para o estado fundamental são proibidas, podendo ser observadas devido ao acoplamento spin-órbita, e as taxas de emissão são mais lentas compreendendo o intervalo de milissegundo-segundos (10^{-3} - 10^{-9} s $^{-1}$) [5]. Deste modo, a fosforescência estabelece um atraso entre a absorção da radiação e o tempo para atingir a intensidade total podendo persistir por algum tempo após a remoção da excitação [6].

Como a fotoluminescência ocorre após o material absorver luz, podemos considerar que uma intensidade I_0 entra no material e a intensidade I sai do material. A intensidade emitida I_{Em} deve ser proporcional a intensidade absorvida. Sendo assim:

$$I_{Em} = \eta (I_0 - I) \quad (3.6)$$

onde as intensidades I_{Em} , I_0 e I são dadas em fótons por segundo e η é denominado eficiência quântica ou eficiência luminescente [1].

3.1.3 Tempo de vida

Com a fluorescência resolvida no tempo é possível obter o tempo que uma molécula permanece no estado excitado, ou seja, o seu tempo de vida. Compreender a dinâmica de estados excitados é de fundamental importância para se obter informações sobre a interação entre íons presentes em uma matriz hospedeira, sendo possível explicar reações moleculares, como processos de transferência de energia, além de dar informações sobre tamanho, forma e mobilidade das moléculas [7]. Durante a medida de tempo de vida as amostras são excitadas por um pulso de luz e a resposta da

fluorescência é apresentada como uma função dependente do tempo, sendo a fonte de excitação uma lâmpada de flash ou um laser. A taxa de variação da população $n_i(t)$ de um determinado estado (i) pode ser expresso como:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = - (w_{rad} + w_{Nrad})n_i(t) \quad (3.7)$$

onde qual w_{rad} corresponde à taxa de decaimento radiativa e w_{Nrad} corresponde a taxa de decaimento não radiativa que envolve perda de energia por multifônons, transferência de energia entre outros processos [8].

Sabendo que o tempo de vida é dado por:

$$\tau = (w_{rad} + w_{Nrad})^{-1} \quad (3.8)$$

Considerando que após um determinado intervalo de tempo, suficiente para o sistema atingir o estado estacionário, a excitação seja bloqueada, $E(t) = 0$, podemos obter uma expressão para a população $n_i(t)$. Sendo assim, integrando a equação (3.7) encontramos um decaimento exponencial da população excitada, como:

$$n_i(t) = n_i(0)exp(-t/\tau) \quad (3.9)$$

onde $n_i(0)$ corresponde a população do nível i no momento inicial do bloqueio da excitação.

Como a intensidade de luminescência $I_i(t)$ é proporcional à população presente nesse nível $n_i(t)$, podemos expressá-la como sendo:

$$I_i(t) = I_i(0)exp(-t/\tau) \quad (3.10)$$

sendo $I_i(0)$ a intensidade da luminescência no tempo zero.

3.2 Matrizes vítreas

3.2.1 Vidros teluritos

Um dos conjuntos de amostras utilizado em nosso estudo foi o de vidro telurito (TL). Os teluritos fazem parte da categoria de vidros óxidos e em temperaturas mais elevadas, a forma mais estável do telurito é o TeO_2 , que se funde a aproximadamente

733°C [9]. Os vidros TL recebem esse nome devido à grande quantidade de telúrio na sua composição. Deste modo, os vidros geralmente apresentam o telurito na forma TeO_2 por possuir alta estabilidade a temperaturas elevadas. Outras propriedades interessantes em vidros a base de telurito que habilitam o uso desse material para aplicações ópticas são a baixa energia de fônon, baixa temperatura de fusão, alto índice de refração, blindagem elétrica e estabilidade térmica e química [10].

A composição molar da matriz vítrea de telurito utilizada nesse trabalho foi a matriz $60\text{TeO}_2-10\text{GeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5$. As amostras foram dopadas com óxidos terras-raras com alto grau de pureza (99,9999%), com as concentrações de Tm^{3+} (0.5, 1.0, 1.5, 2.0) e Er^{3+} (0.5, 1.0, 1.5, 2.0) com a composição em mol% variando conforme a tabela 5. Os vidros baseados em TeO_2 apresentam uma baixa atenuação óptica na região de 400 nm a 5 μm , e como possui um índice de refração alto (>2.0), há a possibilidade de altas taxas de decaimento radiativo [11]. Essa matriz possui uma alta solubilidade, permitindo a dopagem de altas concentrações de íons terras-raras. Consiste em uma matriz não higroscópica, ou seja, não absorve umidade do ambiente, além de possuir estabilidade térmica contra a cristalização e uma energia de fônon máxima de $\sim 800\text{ cm}^{-1}$. A espessura das amostras utilizadas neste trabalho variou entre 1 e 2mm.

Tabela 5- Concentração das amostras vítreas de telurito em mol% dopados com Tm^{3+} e Er^{3+} .

| | $60\text{TeO}_2-10\text{GeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ | |
|------------------|--|---|
| | Tm^{3+} (mol%) | Er^{3+} (mol%) |
| Amostra 1 | 1.0 | 0.0 |
| Amostra 2 | 1.0 | 0.5 |
| Amostra 3 | 1.0 | 1.0 |
| Amostra 4 | 1.0 | 1.5 |
| Amostra 5 | 1.0 | 2.0 |
| Amostra 6 | 0.0 | 1.0 |
| Amostra 7 | 0.5 | 1.0 |
| Amostra 8 | 1.5 | 1.0 |
| Amostra 9 | 2.0 | 1.0 |

Fonte: Autora, 2021.

3.2.2 Vidros de aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS)

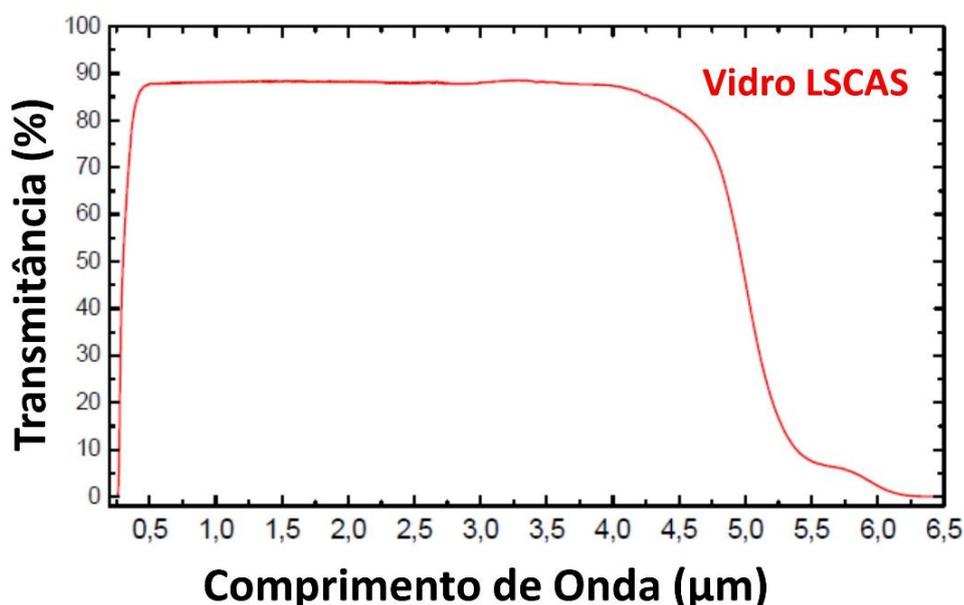
Até o início da década dos anos 50 a literatura sobre vidros aluminato de cálcio era escassa. Contudo, com o tempo esse sistema vítreo despertou a atenção de pesquisadores que viram a possibilidade de aprimorar a estrutura desse vidro buscando métodos alternativos de produção. Historicamente, há trabalhos com o sistema vítreo aluminato de cálcio ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) datados de 1909, em que era possível obter uma quantidade pequena de vidro [37]. Entretanto, apenas aproximadamente na metade do século XX foi observado a introdução de quantidades de SiO_2 no sistema binário para aumentar o intervalo de vitrificação e a formação de matrizes com maior estabilidade vítrea sem prejudicar a transmitância no infravermelho [12, 13].

A transmitância na região do infravermelho dos vidros, de um modo geral é reduzida pela absorção de água, mais especificamente de radicais OH^- . Um dos desafios enfrentado pelos pesquisadores para a fabricação desses vidros era eliminar a banda de absorção na região entre 2,7 e 3,8 μm devido aos radicais livres OH^- . Desta forma, iniciou-se investigações para a formação de vidros no sistema aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica. Buscando a produção de matrizes vítreas com composições mais estáveis, trabalhos mostraram a necessidade de usar óxidos de cálcio para alcançar a vitrificação [14]. Outros óxidos como Li_2O , MgO , BaO , ZnO , K_2O , BeO_2 ou B_2O_5 podem também ser usados na estrutura para obter o vidro, com a condição para ocorrer a vitrificação de que a proporção de oxigênio em relação aos formadores de rede (Al^{3+} e Si^{4+}) esteja entre 2,3 e 2,6. Com a adição de pequenas quantidades de sílica ou óxidos na composição dos vidros, aumenta a região de formação de vidro no diagrama de fase, sem afetar significativamente a transmitância no infravermelho.

A composição das amostras vítreas de aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e isento de hidroxila (do inglês Low Silica Aluminosilicato-LSCAS) utilizadas neste trabalho corresponde a composição $(41.5-x) \text{Al}_2\text{O}_3 - (47.4) \text{CaO} - (7.0) \text{SiO}_2 - (4.1) \text{MgO}$, onde $x = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ e 5.0 são as concentrações em peso% de Tm_2O_3 . O vidro LSCAS foi preparado com reagentes com pureza de 99,9999%, no qual foram derretidos em 1500°C em cadinhos de grafite sob condições de vácuo. Depois de duas horas fundindo, a mistura foi resfriada até alcançar a temperatura ambiente. Como a condição de fabricação das amostras é em ambiente a

vácuo, há a geração de matrizes vítreas livres de radicais OH^- , reduzindo a perda de energia por decaimento por multifônons [15]. Essas matrizes possuem uma energia de fônon de $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a uma energia de fônon baixa quando comparada com outros vidros como silicato ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) e fosfatos ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) o que diminui a probabilidade de perda de energia por decaimento não-radiativo. A matriz vítrea LSCAS possui transmitância desde o ultravioleta até $\sim 5.0 \mu\text{m}$ do espectro eletromagnético, como mostra a figura 14.

Figura 14- Espectro de transmissão do vidro LSCAS não dopado.



Fonte: UDO, 2008 [42].

Nesse caso, a banda de absorção óptica da hidroxila OH^- em $2,8 \mu\text{m}$ não está presente, pois as amostras foram preparadas em ambiente controlado (vácuo). A matriz LSCAS possui grande potencial para ser usada em diodos emissores de luz (LEDs), devido à otimização das propriedades térmicas, ópticas e mecânicas, os vidros LSCAS possuem resistência do choque térmico de 339 w/m , aproximado ao vidro silicato que corresponde a 358 w/m e maior que a dos fluoretos de 86 w/m [16-18]. Desta forma é possível afirmar que a matriz LSCAS possui capacidade de suportar grandes variações de temperatura.

3.2.3 Vidros fluorogermanatos

Outro conjunto de amostras estudado foi o vidro fluorogermanato com a composição de 70%PbGeO₃:15%PbF₂:15%CdF₂, onde é utilizado o metagermanato de chumbo (PbGeO₃) como a substância formadora do vidro e fluoreto de chumbo (PbF₂) e fluoreto de cádmio (CdF₂) como substâncias modificadoras [19]. As amostras de fluorogermanato utilizadas neste trabalho são monodopadas com Tm³⁺, ou seja, possuem apenas íons de túlio em sua composição, no qual as variações das concentrações correspondem a 0.05, 1.0 e 2.0 mol % do íon túlio. Na síntese das amostras vítreas foram usados reagentes de alta pureza (99,999%).

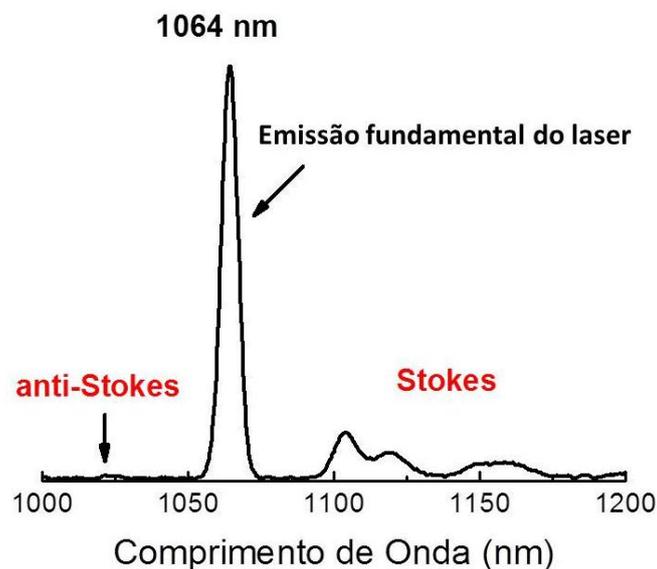
As matrizes de fluorogermanato apresentam boa qualidade óptica e baixa atenuação óptica na região de 0.4 µm-5.0 µm, além de exibir uma energia de fônon relativamente baixa de ~800 cm⁻¹, como foi discutido nas subseções anteriores. Os vidros de fluorogermanato também apresentam alta solubilidade, permitindo incorporar grandes concentrações de íons terras-raras em sua composição, além de serem não higroscópicos e possuir alta estabilidade térmica, impedindo a cristalização do material [20, 21].

3.3 Aparato experimental

Em nossas investigações foram realizadas medidas de absorção, excitação, tempo de vida e luminescência. Para a medida de absorção foi utilizado o espectrofotômetro (UV/VIS/IVP) Perken Elmer modelo LAMBDA 1050, o qual possui um alcance de operação entre 175 e 3300 nm. O equipamento usado para a medida do tempo de vida e excitação foi um espectrofluorímetro Horiba modelo Nanolog, composto por dois detectores, sendo um responsável por detectar fluorescência na região do visível entre 185 nm e 850 nm e o outro detecta fluorescência do visível ao infravermelho próximo que se estende de 300nm até 2400 nm. O espectrofluorímetro possui 3 grades que se dividem de 200 nm até 700 nm, 500nm até 1700 nm e 750nm até 2400 nm. O equipamento também é composto por uma lâmpada de xenônio de banda larga intensa de 450 W para excitação do ultravioleta ao infravermelho próximo, além de possuir um monocromador IHR320 Horiba.

Utilizamos fontes de excitação no infravermelho próximo e exploramos o processo de espalhamento Raman estimulado (do inglês Stimulated Raman Scattering-SRS) gerado em uma fibra óptica [22]. O sinal dos Stokes gerados na fibra é utilizado como fonte de excitação de múltiplos comprimentos de onda para os íons terras-raras investigados neste trabalho. O efeito Raman foi observado pela primeira vez em 1928 pelo físico C. V. Raman [23]. De um modo geral, esse efeito ocorre quando ao incidir um feixe de luz monocromático sobre um material, essa radiação colide com as moléculas do material sofrendo um espalhamento. Parte da radiação é espalhada de forma elástica, ou seja, possui a mesma frequência da radiação do feixe incidente, e outra parte é espalhada inelásticamente com outra frequência, indicando que parte da energia é absorvida pelas moléculas do material. A radiação espalhada é composta pelas linhas Stokes e anti-Stokes, como mostra a figura 15. As linhas Stokes aparecem nas regiões de comprimentos de onda maiores que a linha da emissão do laser, enquanto as linhas anti-Stokes aparecem nas regiões de comprimentos de onda menores.

Figura 15- Espectro do processo de espalhamento Raman estimulado gerado por um laser operando em 1064 nm com identificação das linhas stokes e anti-Stokes.



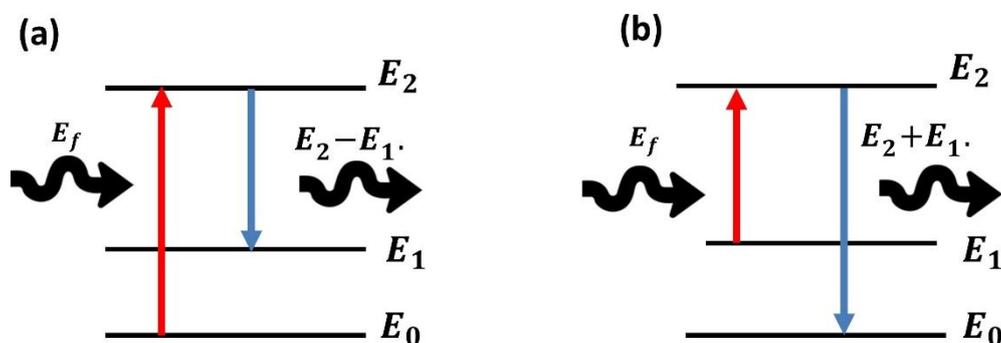
Fonte: Autora, 2020.

Quando um fóton incide com uma energia E_f muito maior que a energia do estado excitado E_I , ao incidir sobre os átomos o fóton pode levá-lo a um estado excitado

com energia E_2 . Esses estados excitados são instáveis e o átomo decai para estados de menor energia. Após decair, o átomo fica no estado vibracional E_1 , por exemplo, e o fóton é reemitido com uma energia equivalente a $E_2 - E_1$, como mostra a figura 16 (a). O átomo e sua vibração roubam energia do fóton, esse tipo de espalhamento Raman consiste em um processo denominado Stokes. Em outras palavras, o espalhamento Stokes acontece quando a energia do fóton incidente diminui gerando uma vibração da molécula e alterando a sua frequência de vibração.

Existe a probabilidade da molécula se encontrar em um estado vibracional E_1 , por exemplo, quando o fóton incidir sobre ela, levando-a para um nível mais energético E_2 , conforme a figura 16 (b). Desse nível E_2 , a molécula decai para o estado fundamental emitindo um fóton com energia $E_2 + E_1$ produzindo fótons com energia maior do que os fótons da fonte de radiação. Nesse caso, a energia do fóton aumenta roubando a energia de vibração da molécula gerando o processo chamado anti-Stokes.

Figura 16- Esquema simplificado do espalhamento Raman (a) Stokes e (b) anti-Stokes para uma molécula.

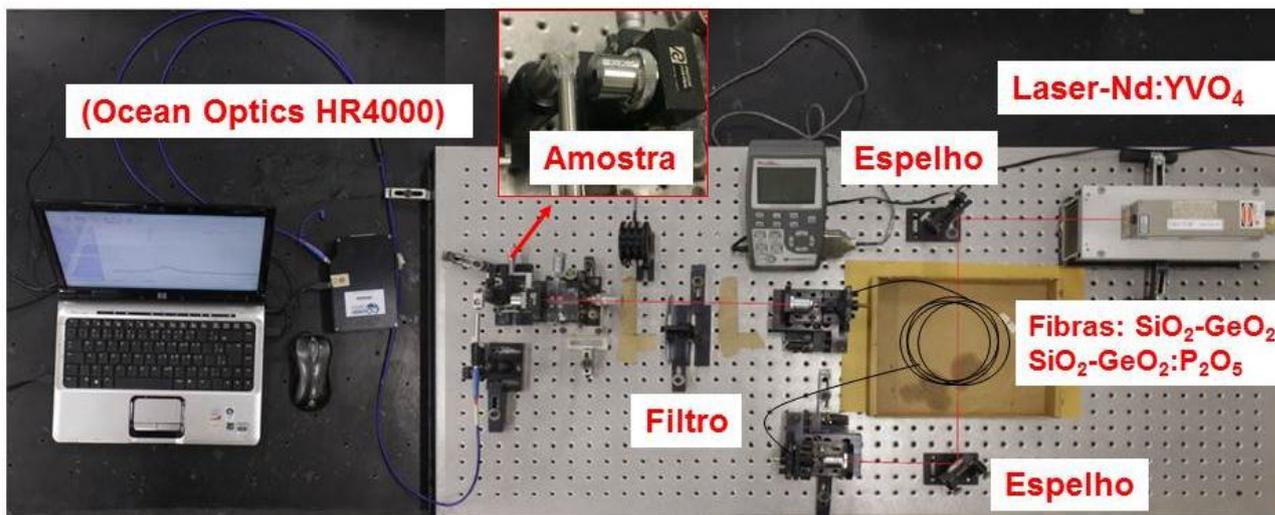


Fonte: Autora, 2020.

Como foi mencionado, o feixe de um laser pode ser usado para gerar o processo de espalhamento Raman estimulado. Em nossas investigações a fonte de radiação utilizada foi um laser Q-switched Nd:YVO₄, Vector 1064-3000-30, operando em 1.064 μm e alcançando uma potência máxima de 3.00W com duração de pulso no alcance de 9-20 ns, além de operar com taxas de repetições em torno de 12.5 a 13.5

kHz, resultando em potências máximas de 5 kW a 10 kW. O aparato experimental utilizado pode ser observado na figura 17.

Figura 17- Sistema de excitação (Laser + Fibra óptica) utilizado para estudo de luminescência.



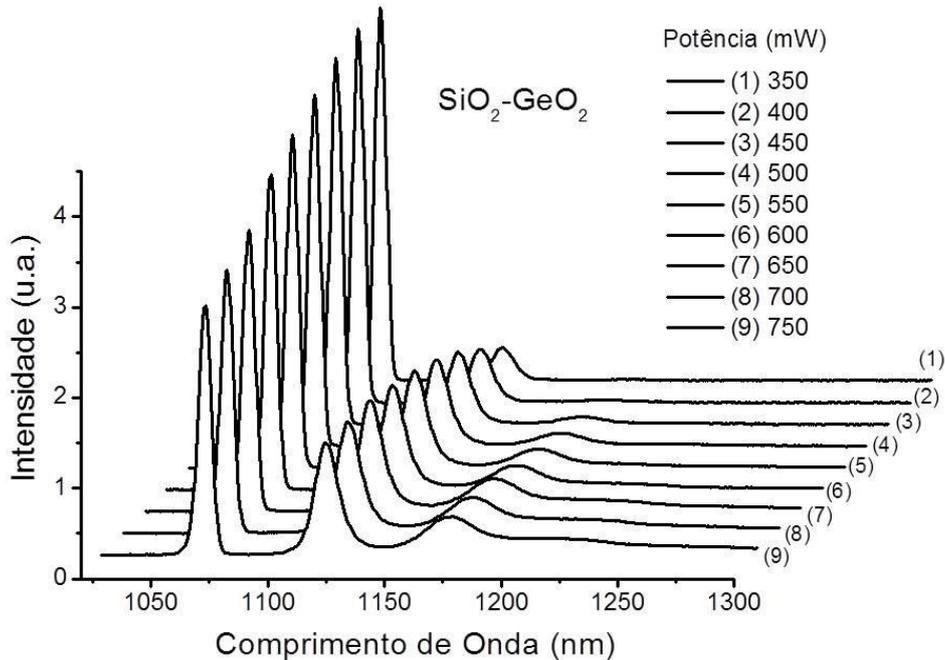
Fonte: Autora, 2020.

Para desenvolver as pesquisas foram utilizadas duas fibras ópticas distintas: uma fibra óptica de sílica ($\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$) para a investigação das amostras de telurito codopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e uma fibra óptica de sílica+fosfato ($\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$) para as investigações das amostras vítreas de LSCAS e fluorogermanato monodopadas com Tm^{3+} . A troca da fibra foi realizada para melhorar a eficiência do processo de excitação aumentando a quantidade de Stokes gerados pelo espalhamento Raman Estimulado na fibra óptica. A potência de excitação que chegava às amostras era controlada por um filtro de densidade neutra, conforme observado na figura 17.

O feixe de bombeamento foi injetado primeiramente em uma fibra óptica de sílica ($\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$) de 5 metros de comprimento e com o diâmetro de aproximadamente $10.0 \mu\text{m}$. O feixe do laser foi focalizado na fibra óptica com o auxílio de lentes objetivas, de modo que uma eficiência de acoplamento típica de aproximadamente 30% foi obtida durante a realização das medidas. Para a caracterização da fibra foi utilizado o espectrômetro IHR-320 Horiba equipado com um fotodetector PbS para uma região espectral de $1.0\text{-}2.8 \mu\text{m}$ em conjunto com um amplificador lock-in. A figura 18 mostra o

comportamento do sinal de saída da fibra variando a potência do laser de 350 a 750 mW.

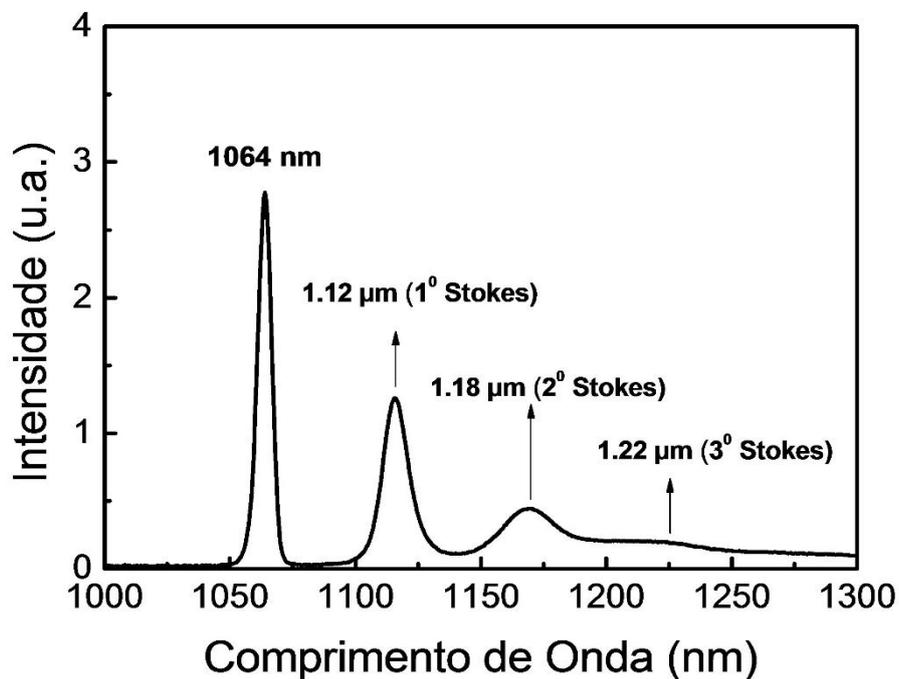
Figura 18- Espectro de saída da fibra SiO₂-GeO₂ em função da potência de excitação.



Fonte: Autora, 2020.

O sinal observado na saída da fibra corresponde às emissões do laser em 1.064 μm e as emissões dos Stokes gerados pelo espalhamento Raman estimulado em torno de 1.12, 1.18 e 1.22 μm , como pode ser observado na figura 19. A quantidade de emissões Stokes observadas e a quantidade de energia de cada emissão dependem tanto da potência acoplada na fibra quanto do comprimento da mesma [22]. Sendo assim, foi possível calcular a quantidade de potência distribuída entre os Stokes gerados em ambas as fibras ópticas utilizadas, considerando a potência de excitação acoplada na fibra. Ao acoplar uma potência de 500 mW na fibra, conseguimos gerar uma potência de saída da fibra de 150 mW. A Potência foi distribuída em 56% (1.064 μm), 27% (1° Stokes), 8% (2° Stokes) e 9% (3° Stokes), correspondendo a 84, 41, 12 e 13,5 mW respectivamente.

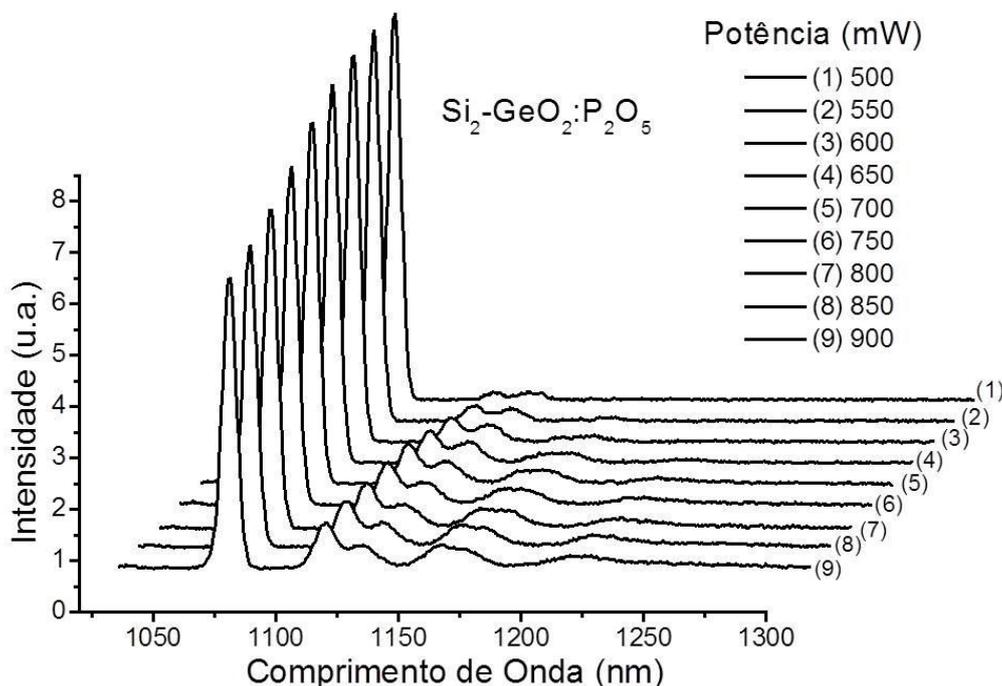
Figura 19- Espectro de saída da fibra SiO₂-GeO₂ contendo a emissão fundamental em 1064 nm e os Stokes gerados pelo Espalhamento Ramam Estimulado.



Fonte: Autora, 2020.

Posteriormente foram realizadas medidas com uma fibra óptica de sílica e fosfato (SiO₂-GeO₂:P₂O₅) para a investigação das amostras vítreas LSCAS e fluorogermanato monodopadas com Tm³⁺. A fibra SiO₂-GeO₂:P₂O₅ possui 17 metros de comprimento e diâmetro de aproximadamente 10.0 μm. Nesta fibra foi possível observar o comportamento do sinal de saída da fibra variando a potência do laser de 500 a 900 mW, conforme observado na figura 20.

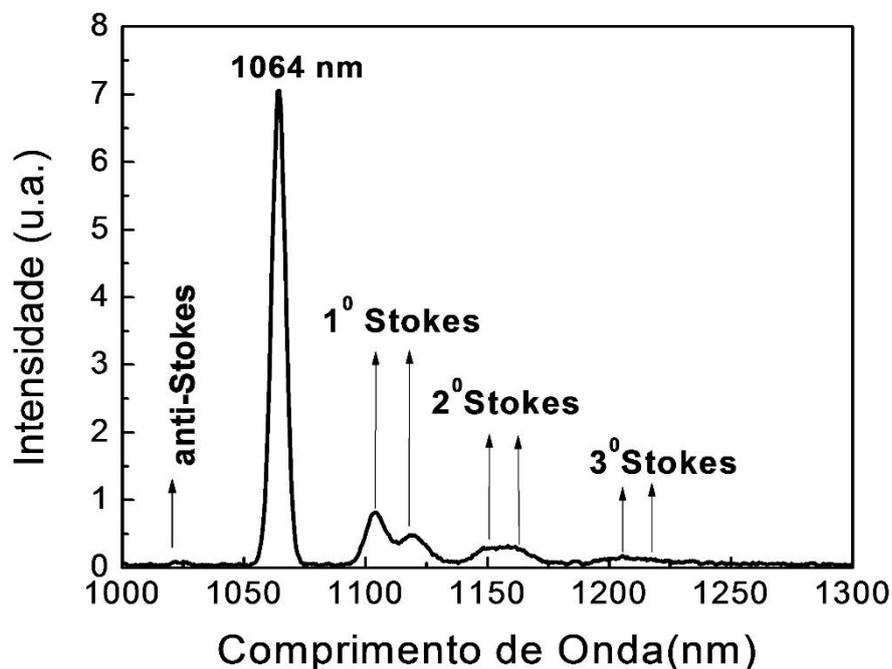
Figura 20- Espectro de saída da fibra $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$ em função da potência de excitação.



Fonte: Autora, 2020.

A figura 21 mostra o sinal observado na saída da fibra de sílica+fosfato. O sinal de saída da fibra mostra a emissão do laser em $1.064 \mu\text{m}$, as emissões dos Stokes gerados pelo espalhamento Raman estimulado em 1.10 e $1.12 \mu\text{m}$ (1ª banda de Stokes), 1.15 e $1.17 \mu\text{m}$ (2ª banda de Stokes) e 1.20 e $1.22 \mu\text{m}$ (3ª banda de Stokes), assim como é possível observar também uma linha anti-Stokes em torno de $1.023 \mu\text{m}$. Como podemos observar cada banda possui dois picos devido às curvas de ganho do SRS em conjunto com a sílica e o fosfato. Quando analisamos a fibra de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$, acoplando uma potência de 700 mW , conseguimos gerar uma potência média de saída da fibra de até 315 mW . A Potência de saída foi distribuída em 208.5 mW (66.2%) para a emissão fundamental do laser, 57.6 mW (18,3%) para a 1ª banda de Stokes, 27.4 mW (8,7%) para a 2ª banda de Stokes e 17.4 mW (5,5%) para a 3ª banda de Stokes. Também observamos a geração de uma emissão anti-stokes, mas sua contribuição para os resultados encontrados pode ser negligenciada, pois não interferem no processo de excitação dos íons terras-raras estudados neste trabalho.

Figura 21- Espectro de saída da fibra $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$ contendo a emissão fundamental em 1064 nm e os Stokes gerados pelo Espalhamento Raman Estimulado.



Fonte: Autora, 2020.

A luminescência emitida pela amostra era coletada através de um cabo de fibra óptica bifurcado, com uma ponta apontando para a amostra e outra conectada ao espectrômetro *Ocean Optics HR4000*. A luminescência coletada era enviada, em tempo real, para um computador pessoal. Para o tratamento e análise dos espectros de luminescência era utilizado o software *Spectra Suíte (Ocean Optics)*, que fornece a intensidade da emissão em função do comprimento de onda. O programa *Origin 8.0* foi usado para tratar os resultados de intensidade de emissão em relação ao comprimento de onda, da potência de excitação e da concentração dos íons dopantes na matriz. Os resultados foram convertidos para o formato (.txt) em um bloco de notas, para poder ser usado pelo software *Spectra Lux* desenvolvido pelo grupo RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interface), com o objetivo de gerar coordenadas de cores a partir do espectro de emissão de cada amostra. O Software calcula a integral das áreas correspondentes às emissões presentes nos espectros, sendo possível verificar a cor emitida pelas amostras estudadas através do diagrama de cromaticidade. No diagrama de cromaticidade é possível observar os comprimentos de onda do espectro visível, sendo que as bordas apresentam as cores primárias do sistema RGB e no interior

são encontradas tonalidades obtidas pela combinação das cores vermelho, verde e azul. Com o auxílio do site <http://www.bruceindbloom.com> [24] foi possível calcular a temperatura de cor das amostras através das coordenadas obtidas pelo software *Spectra Lux*. Esses resultados serão apresentados e discutidos nos próximos capítulos.

Referências Bibliográficas

- [1] SOLÉ, J. G., BAUSÁ, L. E., JAQUE, D. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. Wiley, Inglaterra, 2005.
- [2] SILVA, W. F. Tese de doutorado: *Controle óptico e térmico das propriedades ópticas e mecânicas de materiais fotônicos*. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2011.
- [3] GURNEY, R. W., MOOT, N. F. Luminescence in solids, *Transactions of the Faraday Society*, 35, 69-73, 1939.
- [4] VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [5] LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Baltimore, USA, 2006.
- [6] MURTHY, K. V. R., VIRK, H. S. *Luminescence Phenomena: An Introduction*. Defect and Diffusion Forum, 347, 1–34, 2013.
- [7] NAKAEMA, M. K. K.; SANCHES, R. Fluorometria no domínio da frequência. *Química Nova*, São Paulo, 22, 3, 412-416, 1999.
- [8] BECKER, P.C. OLSSON, N.A. SIMPSON, J.R. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology*, Academic Press, San Diego, USA, 1999.
- [9] EL-MALLAWANY, R. et. al. *Tellurite Glass Smart Materials: Applications in Optics and Beyond*, Springer, 2018.
- [10] DOS SANTOS, P. V. et al. Blue cooperative luminescence in Yb³⁺-doped tellurite glasses excited at 1.064 μm. *The Journal of chemical physics* 116, 6772-6776, 2002.
- [11] SHEPHERD, E. J.; RANKIN, G. A.; WRIGHT, F. E. The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia. *American Journal of science* 28, 293-333, 1909.
- [12] STANWORTH, J. E. On the structure of glass. *Journal of society of glass technology* 32, 154- 172, 1948.

- [13] SUN, K. H. Aluminate glass. *Glass industry* 30, Ed. 4, 199-232, 1949.
- [14] ONODA Jr, G. Y; BROWN, S. D. Low-silica glasses based on calcium aluminates. *Journal of ceramic society* 53, 311-316, 1970.
- [15] SAMPAIO, J.A., GAMA, S., BAESSO, M.L., CATUNDA T. Fluorescence quantum efficiency of Er^{3+} in low silica calcium aluminate glasses determined by mode-mismatched thermal lens spectrometry. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 1594–1602, 2005.
- [16] UDO, P.T. Tese de doutorado: *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio*. Maringá, 2008.
- [17] BAESSO, M. L. et al. Nd_2O_3 doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 85, 8112, 1999.
- [18] PECORARO, E. et al. Spectroscopic properties of water free Nd_2O_3 -doped low silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 277, 73-81, 2000.
- [19] BUENO, L.A. Dissertação de Mestrado: *Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanato*. UNESP-Araraquara, 1999.
- [20] BAYYA, S. S. et al. Germanate glass as a window for high energy laser systems. *Optical Express* 14, 11687, 2006.
- [21] XU, R. R. Spectroscopic properties of 1.8 μm emission of thulium ions in germanate glass. *Applied Physics B*, 102, 109–116, 2011.
- [22] MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Vogel – Análise Química Quantitativa*. Ed. 6, Rio de Janeiro-RJ: LTC, ISBN 85-216-1311-3, 2002.
- [23] STOLEN, R. H., IPEEN, E. P. Raman gain in glass optical waveguides. *Applied Physics Letters* 22, 276, 1973.
- [24] Disponível em <http://www.brucelindbloom.com>.

CAPÍTULO 4

4 Geração de luz branca por CAF em vidros de telurito dopados com Tm^{3+} e Er^{3+}

4.1 Introdução

A conversão de radiação infravermelha em luz visível em sólidos dopados com íons terras-raras se tornou foco de diversas pesquisas desde trabalhos como o de Auzel, onde foram investigados vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} para aplicações em lasers [1]. As pesquisas com vidros dopados com íons TR despertam interesse devido às diversas aplicações desses materiais como na fabricação de dispositivos fotônicos, tal como nano-sensores e *displays* coloridos [2, 3]. Com o Nobel da física em 2014 para a criação do LED azul, a fabricação de LEDs utilizando esses materiais dopados com íons TR³⁺ teve um crescimento considerável [4]. Como já mencionado no capítulo 1, uma das técnicas para obter luz branca é baseada na combinação de um luminóforo dopado com íons terras-raras e um semicondutor que emite luz na região azul. Essa técnica apresenta algumas deficiências, tais como a falta da componente vermelha e alta temperatura de cor. Assim, novos materiais estão sendo desenvolvidos para aprimorar a geração de luz branca gerando todas as componentes espectrais necessárias para alcançar esse objetivo. Nesse contexto propomos um fósforo vítreo à base de telurito dopado com Tm^{3+} e Er^{3+} , com o objetivo de gerar luz branca e luminescência no infravermelho próximo.

A geração de luz visível em sistemas dopados com íons TR pode ocorrer de vários modos, como por conversão ascendente de frequência, explorando diferentes mecanismos de excitação, tal como absorção multifotônica, transferência de energia ressonante e por assistência de fônons, entre outros já discutidos no capítulo 2. Contudo, fontes de lasers comercialmente acessíveis são mais desejados para serem utilizados como fontes de excitação. Em trabalhos anteriores publicados pelo nosso grupo de pesquisa, observamos a geração de uma emissão intensa em $\lambda = 800$ nm por conversão

ascendente de frequência em amostras vítreas de fluorgermanato dopadas com túlio excitadas em 1.319 μm [5]. Em outro trabalho investigamos o processo de conversão ascendente de frequência e transferência de energia entre os íons $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ em vidros de telurito também excitados em 1.319 μm [6].

Nessa perspectiva, com esse estudo propomos melhorar a eficiência da conversão ascendente de frequência e da transferência de energia em amostras vítreas de telurito dopadas com Tm^{3+} e Er^{3+} , através de uma nova excitação. O comprimento de onda de excitação usado até então, acessava a banda de absorção do túlio na região de 1.3 μm [6]. Para tornar a excitação mais eficiente o nosso objetivo era acessar a banda de absorção do Tm na região de 1.2 μm , correspondente ao nível $^3\text{H}_5$. Para isso, utilizamos um laser comercialmente acessível operando em 1.064 em conjunto com uma fibra óptica de sílica ($\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$), gerando emissões Stokes devido ao espalhamento Raman estimulado que ocorrem no interior da fibra (veja a seção 3.3), cujas emissões compreendem a banda de absorção $^3\text{H}_5$ do Tm^{3+} , utilizando múltiplos comprimentos de onda como excitação do nosso sistema.

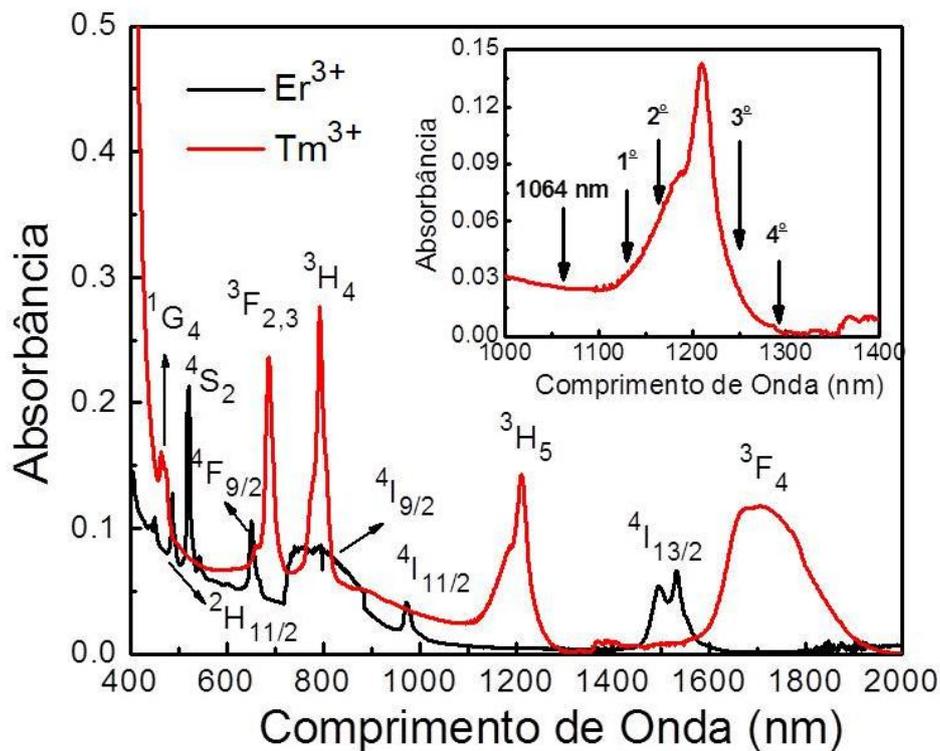
4.2 Resultados e discussão

Discutiremos nesta seção a análise espectroscópica das amostras vítreas dopadas com os íons Tm^{3+} e Er^{3+} excitadas por múltiplos comprimentos de onda gerados por emissões Stokes que ocorrem no interior da fibra óptica $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$. Analisaremos os espectros de absorção e de luminescência das amostras com o objetivo de estudar a geração de luminescência e melhor compreender o processo de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Er^{3+} . Estudaremos a intensidade da emissão em função do comprimento de onda de excitação, da concentração dos íons terras-raras e da potência de excitação. Demonstraremos os níveis de energia desses íons para a identificação das transições correspondentes a cada emissão observada, assim como o tempo de vida para as bandas de emissão do íon túlio. Posteriormente apresentaremos a luminescência gerada pela matriz vítrea de telurito dopada com Tm^{3+} e Er^{3+} , em função tanto da concentração dos íons quanto da potência de excitação, representada em um diagrama de cromaticidade CIE-1931, assim como a temperatura de cor referente a cada amostra investigada no trabalho.

4.2.1 Espectro de absorção

O espectro de absorção das amostras de 1.0 mol% Tm^{3+} e 1.0 mol% Er^{3+} apresenta as bandas de absorção características desses íons e suas respectivas transições e está representado na figura 22. De acordo com o espectro de absorção a banda $^3\text{H}_5$ (Tm^{3+}) em torno de 1.2 μm compreende tanto a emissão do laser quanto as emissões dos Stokes gerados na fibra óptica, ou seja, essa região de absorção por coincidir com os Stokes torna tanto o processo de conversão ascendente de frequência quanto o processo de transferência de energia mais eficiente. Esse resultado indica que os íons de Tm^{3+} são excitados tanto pela emissão do laser quanto pelas emissões Stokes geradas na fibra óptica devido ao Espalhamento Raman Estimulado, ou seja, os íons são excitados por multicomprimentos de ondas.

Figura 22- Espectro de absorção das amostras monodopadas de Tm^{3+} e Er^{3+} . Inset: Posição das emissões do laser e dos Stokes em relação à banda de absorção do Tm^{3+} .

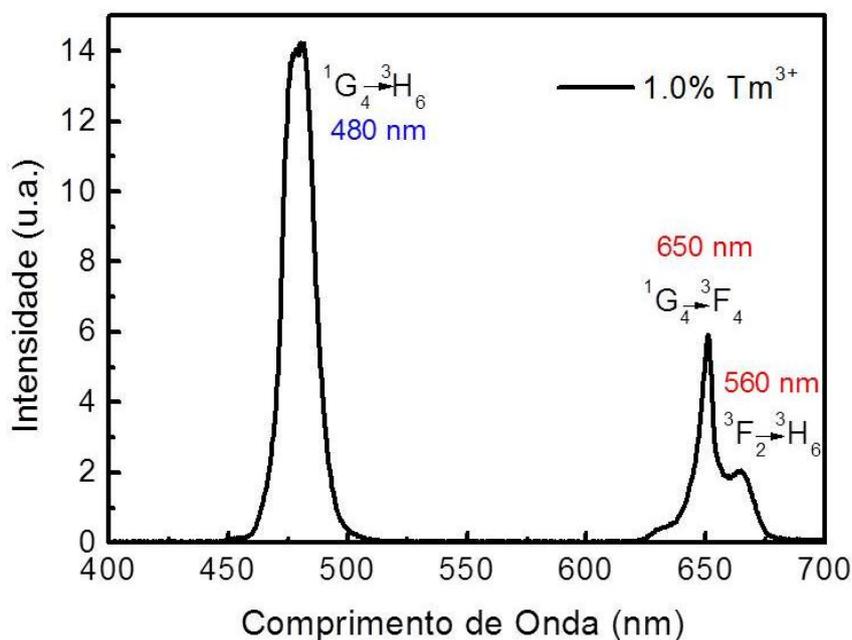


Fonte: Autora. 2019.

4.2.2 Espectro de luminescência

Em nossas medidas investigamos amostras com diferentes concentrações dos íons terras-raras Tm^{3+} e Er^{3+} . A análise dos espectros das amostras monodopadas com Tm^{3+} e Er^{3+} foi realizada a fim de identificar as transições radiativas características de cada íon terra-rara. Essa análise individual é necessária para conseguir identificar e diferenciar as emissões características dos íons Tm^{3+} e Er^{3+} nas amostras dopadas. Deste modo é possível relacionar a emissão com seus respectivos íons. Os espectros de emissão, por conversão ascendente de frequência, para as amostras de 1.0 mol% Tm^{3+} e 1.0 mol% Er^{3+} excitadas por múltiplos comprimentos de onda podem ser observadas nas figuras 23 e 24, respectivamente.

Figura 23- Espectro de emissão, por conversão ascendente de frequência, do vidro telurito dopado com 1.0 mol% Tm^{3+} excitada com uma potência de saída da fibra de 160 mW.

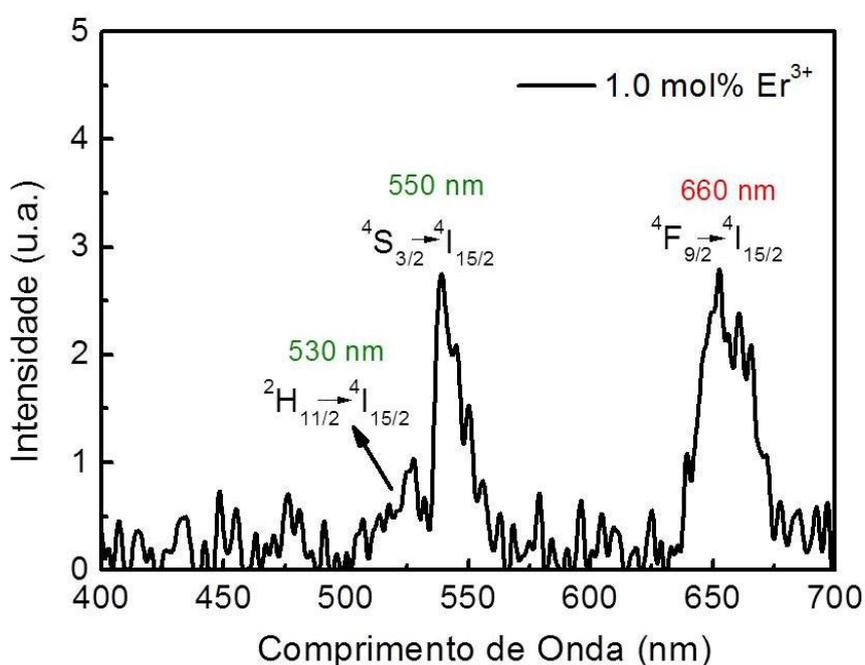


Fonte: Autora. 2019.

O espectro de emissão, por conversão ascendente, para uma amostra monodopada com 1.0 mol% de Tm^{3+} sujeita a uma potência de excitação de 160 mW, exibe três emissões na região do visível e uma na região do infravermelho próximo (que

não é mostrado na figura 23, pois o interesse aqui é a região espectral visível). Observamos emissões em $\lambda = 480$ nm na região do azul relacionada à transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, em $\lambda = 650$ nm e $\lambda = 660$ nm ambas as emissões na região do vermelho correspondentes as transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente, e em $\lambda = 800$ nm no infravermelho próximo devido à transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$.

Figura 24- Espectro de emissão, por conversão ascendente de frequência, do vidro telurito dopado com 1.0 mol% Er^{3+} excitada com uma potência de saída da fibra de 160 mW.

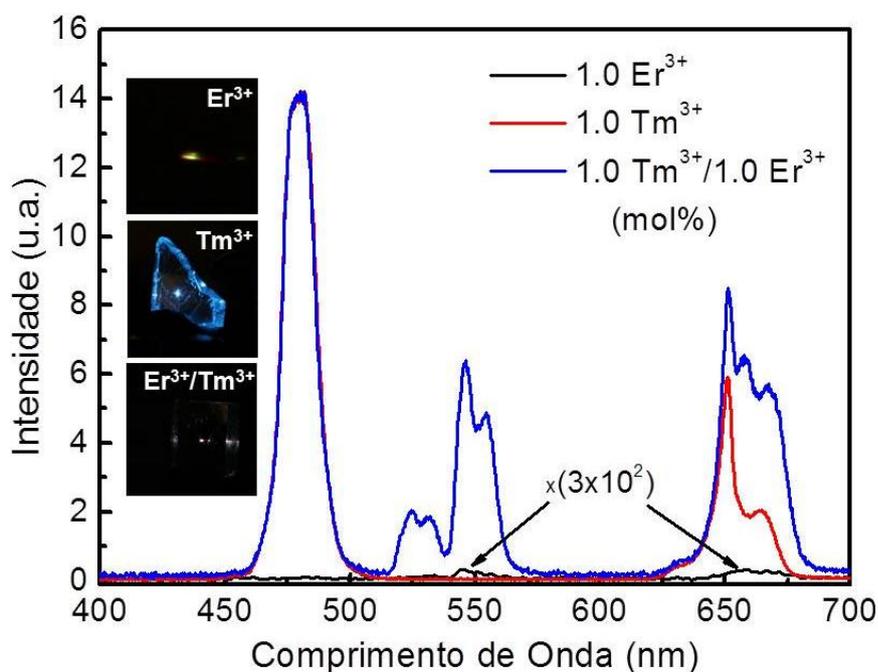


Fonte: Autora. 2019.

Para a amostra monodopada com 1.0 mol% de Er^{3+} observamos três emissões na região do visível e uma na região do infravermelho próximo (que não é mostrado na figura 24, pois nosso interesse é a região espectral no visível). As emissões em $\lambda = 530$ nm e $\lambda = 550$ nm, correspondente a região verde do espectro, relacionadas às transições $^3H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, a emissão na região do vermelho em $\lambda = 660$ nm correspondente a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e a emissão na região do infravermelho próximo em $\lambda = 980$ nm relacionada a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Na figura 25 foram plotados os espectros das amostras monodopadas (Tm^{3+} e Er^{3+}) e uma amostra codopada com 1.0 $\text{Tm}^{3+}/1.0 \text{Er}^{3+}$ (mol%) com o objetivo de observar e comparar a eficiência da fonte de excitação para cada uma das amostras com os íons isolados (monodopados) e qual o comportamento das emissões nas amostras compostas pelos dois íons. Ambas as amostras foram excitadas com uma potência de 160 mW.

Figura 25- Espectro de emissão por CAF para as amostras monodopadas (Tm^{3+} e Er^{3+}) e codopada ($\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) excitadas com uma potência de saída da fibra de 160 mW.



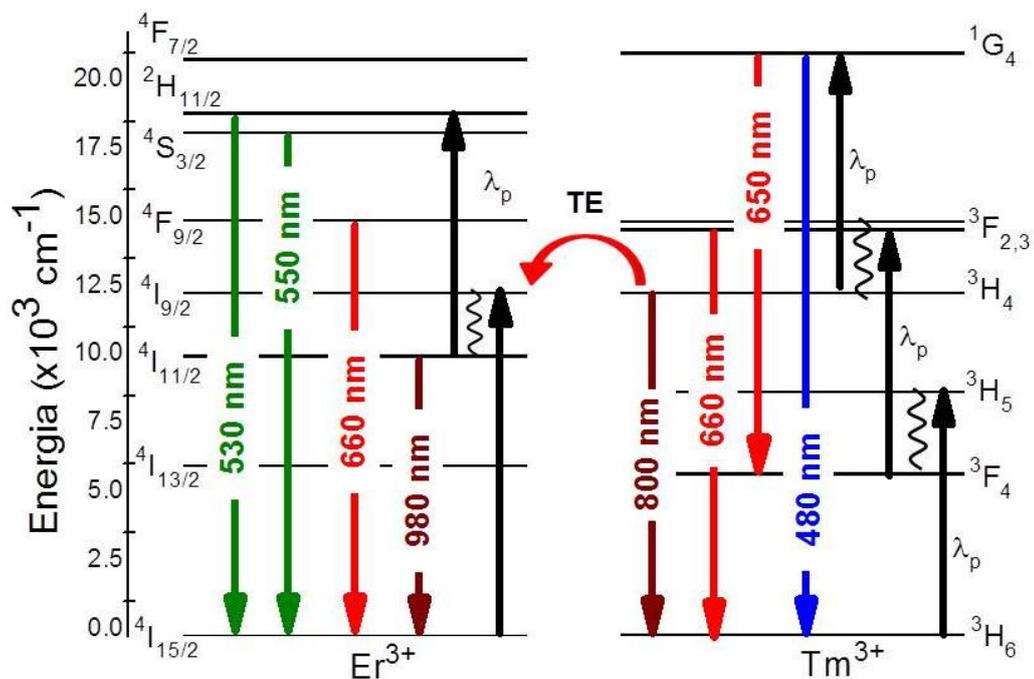
Fonte: Autora. 2019.

Na amostra monodopada de érbio é difícil observar as emissões tanto no visível quanto no infravermelho próximo devido à baixa intensidade dessas emissões. Entretanto, para a amostra monodopada de túlio as emissões em $\lambda = 480 \text{ nm}$ e $\lambda = 650 \text{ nm}$, correspondentes às regiões do azul e vermelho respectivamente, podem ser observadas facilmente. Portanto, podemos concluir que a fonte de excitação utilizada é mais eficiente para excitar os íons de Tm^{3+} do que para os íons de Er^{3+} . Ao analisar a amostra codopada com 1.0 $\text{Tm}^{3+}/1.0 \text{Er}^{3+}$ podemos visualizar as emissões do Er^{3+} em $\lambda = 530 \text{ nm}$ e $\lambda = 550 \text{ nm}$ no verde e em $\lambda = 660 \text{ nm}$ na região do vermelho,

comprovando a participação do túlio no processo de excitação por conversão ascendente de frequência dos níveis de emissão do érbio, pois a intensidade das emissões na região do verde e do vermelho oriundas do íon Er^{3+} na amostra codopada possuem duas ordens de magnitude maior do que a amostra monodopada. No espectro também é possível observar fotos das amostras monodopadas e da amostra codopada com $1.0 \text{ Tm}^{3+}/1.0 \text{ Er}^{3+}$ tiradas durante as medidas.

O mecanismo de excitação para os íons túlio e érbio pode ser representado pelo diagrama de níveis de energia onde é possível observar a transferência de energia do Tm^{3+} para o Er^{3+} , conforme mostra a figura 26.

Figura 26- Diagrama de níveis de energia simplificado para os íons Tm^{3+} e Er^{3+} .



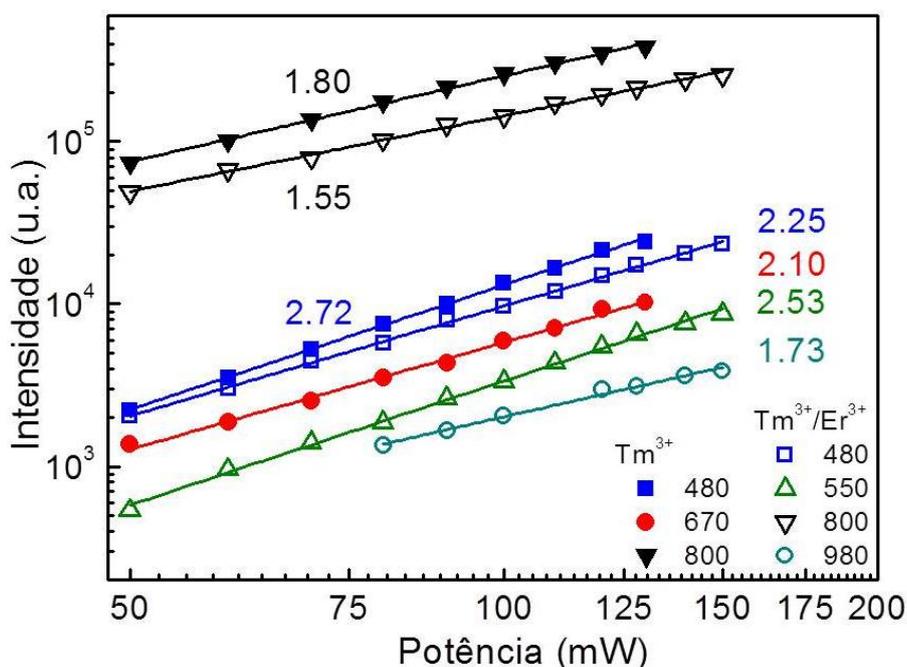
Fonte: Autora. 2019.

O mecanismo de excitação é acompanhado por uma transferência de energia $\text{Tm}^{3+} [{}^3\text{F}_4] + \text{Er}^{3+} [{}^4\text{I}_{15/2}] \rightarrow \text{Tm}^{3+} [{}^3\text{H}_6] + \text{Er}^{3+} [{}^4\text{I}_{9/2}]$. A população presente no nível ${}^4\text{I}_{9/2}$ decai por multifônons para o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ provocando uma emissão em $\lambda = 980 \text{ nm}$, no infravermelho próximo. Do nível ${}^4\text{I}_{9/2}$ há uma absorção de fótons do estado excitado,

devido às emissões Stokes geradas pelo espalhamento Raman estimulado. Esses fótons passam então a popular os níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$, sendo responsáveis pela emissão no visível do íon érbio referentes às emissões $\lambda = 530 \text{ nm}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$ e $\lambda = 660 \text{ nm}$, respectivamente.

Ao analisar a intensidade das emissões em função da potência de saída da fibra óptica (Lei de potência) geramos gráfico log-log, como ilustra a figura 27, apresentando uma diminuição no valor do slope para as emissões do túlio das amostras codopadas quando comparadas com as emissões da amostra monodopada com túlio, o que reforça a proposta de transferência de energia do Tm^{3+} para o Er^{3+} .

Figura 27- Lei de potência para as emissões no visível e infravermelho próximo para a amostra monodopada com Tm^{3+} e codopada com Tm^{3+} e Er^{3+} .



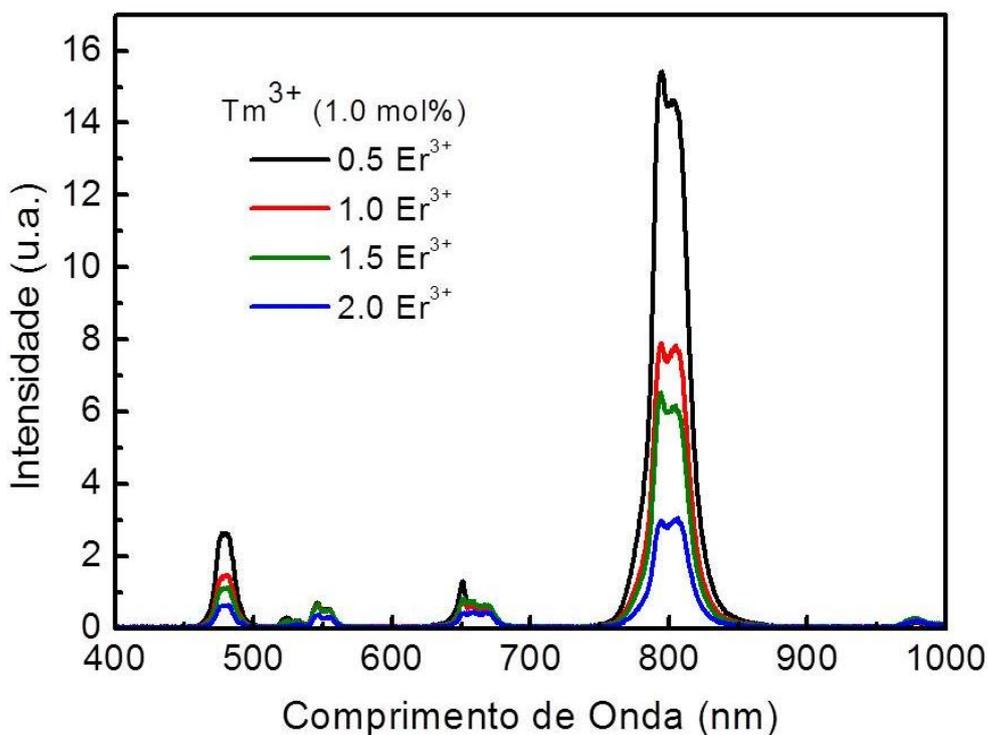
Fonte: Autora. 2019.

O mecanismo de excitação por CAF, proposto no diagrama de níveis de energia simplificado, foi realizado com a participação de bombeamento de dois fótons para as emissões em $\lambda = 980 \text{ nm}$, referente ao íon Er^{3+} e $\lambda = 800 \text{ nm}$, referente ao íon Tm^{3+} . Do mesmo modo, foram necessários três fótons para as emissões no azul e

vermelho do Er^{3+} em $\lambda = 530, 550$ e 600 nm , respectivamente, e as emissões no verde e vermelho do Tm^{3+} em $\lambda = 480$ e 650 nm .

Outra análise investigada neste trabalho corresponde à dependência da fluorescência no visível e no infravermelho próximo em função da concentração dos íons Tm^{3+} e Er^{3+} na matriz vítrea. Para isso, analisamos um conjunto com amostras no qual temos a concentração de túlio fixa em 1.0 mol% enquanto a concentração de érbio varia em 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0 mol%, como pode ser observado na figura 28.

Figura 28- Espectro de emissão, por conversão ascendente de frequência, para as amostras dopadas com Tm^{3+} e Er^{3+} com concentração de Tm^{3+} fixa e Er^{3+} variando.

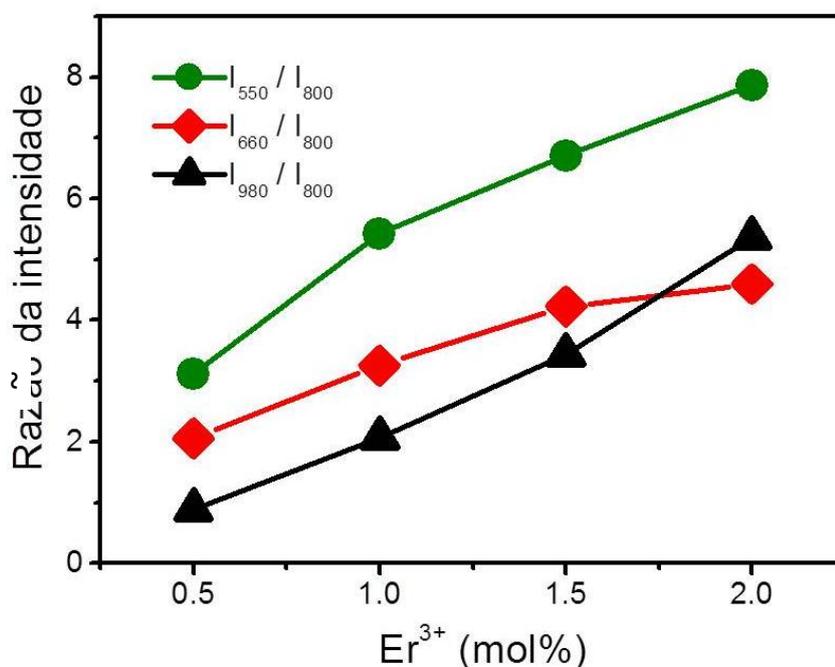


Fonte: Autora. 2019.

O espectro exibe as principais bandas de emissão na região do visível e infravermelho próximo, sendo possível observar as emissões referentes ao Er^{3+} no verde ($\lambda = 530, 550 \text{ nm}$), vermelho ($\lambda = 660 \text{ nm}$) e infravermelho próximo ($\lambda = 980 \text{ nm}$). Os resultados mostram que a intensidade das emissões referente ao íon túlio

no azul ($\lambda = 480 \text{ nm}$), vermelho ($\lambda = 650 \text{ nm}$) e no infravermelho próximo ($\lambda = 800 \text{ nm}$) diminuem com o aumento da concentração de Er^{3+} , corroborando com a transferência de energia proposta entre o Tm^{3+} e Er^{3+} e com a absorção de estados excitados dos fótons gerados pelo espalhamento Raman estimulado. A Figura 29 exibe a dependência da razão entre as emissões no visível referentes ao érbio e a emissão no infravermelho próximo do túlio em $\lambda = 800 \text{ nm}$, onde observamos o aumento na razão com o aumento da concentração de érbio.

Figura 29- Razão da intensidade das emissões no espectro visível do érbio e da emissão $\lambda = 800 \text{ nm}$ do túlio, para concentração de Tm^{3+} fixa e Er^{3+} variando.



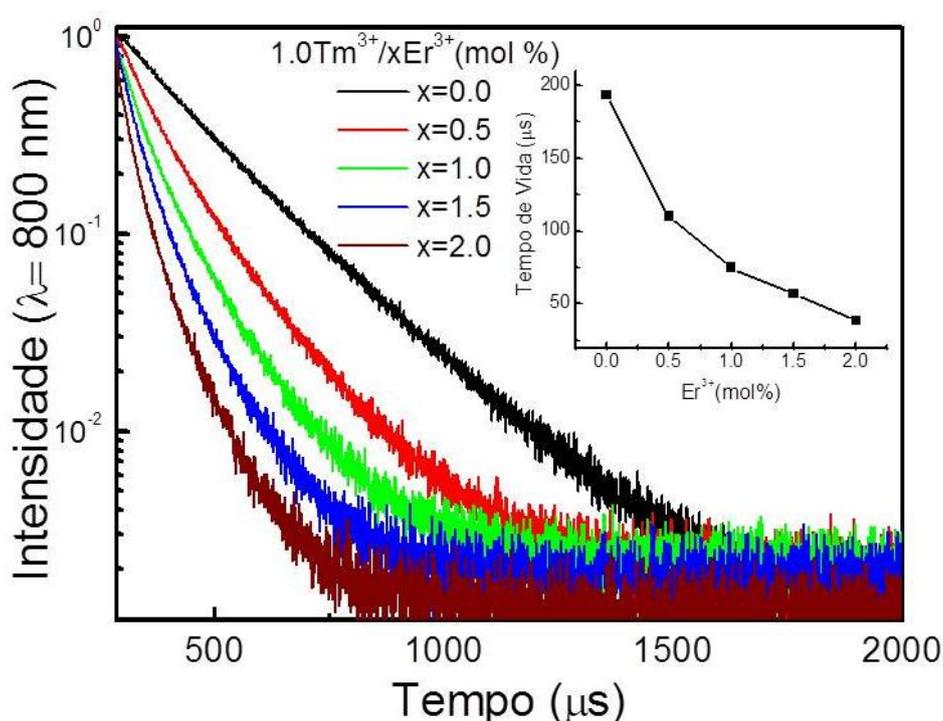
Fonte: Autora. 2019.

4.2.3 Medida de tempo de vida

Para compreender a dinâmica da população dos estados excitados do túlio realizamos a medida de tempo de vida para dois níveis de energia, observando as emissões em torno de $\lambda = 650 \text{ nm}$ e $\lambda = 800 \text{ nm}$, excitando os níveis $^1\text{G}_4$ e $^3\text{H}_4$ com $\lambda = 466 \text{ nm}$, que são responsáveis pelas emissões no vermelho e infravermelho

próximo respectivamente. De acordo com a figura 30 podemos observar o tempo de vida do nível 3H_4 , oriundo da transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ em torno de $\lambda = 800 \text{ nm}$, para um conjunto de amostras no qual a concentração de Tm^{3+} é fixa em 1.0 mol%, enquanto que a concentração de Er^{3+} varia em 0.0 mol%, 0.5 mol%, 1.0 mol%, 1.5 mol% e 2.0 mol%.

Figura 30 – Decaimento temporal da fluorescência em $\lambda = 800 \text{ nm}$ referente a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ excitada em $\lambda = 466 \text{ nm}$.



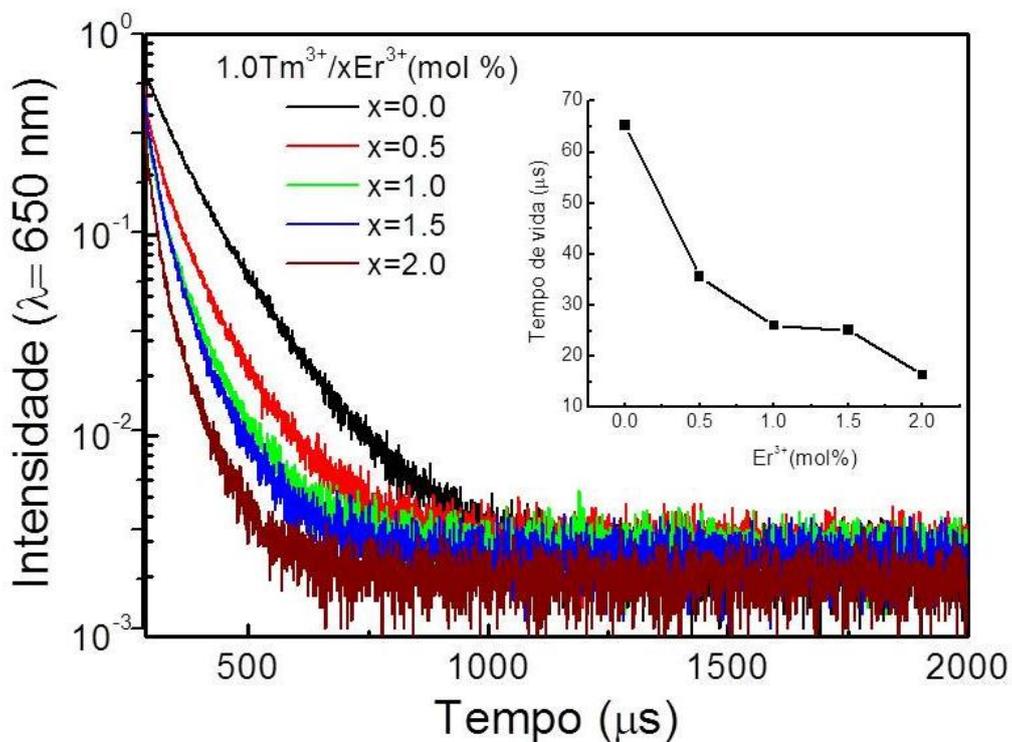
Fonte: Autora, 2020.

A partir dos resultados observamos que com o aumento da concentração de érbio nas amostras vítreas, há uma redução no tempo de vida no nível 3H_6 referente ao Tm^{3+} , indicando um decaimento na população desse nível com o passar do tempo de vida reforçando a proposta do mecanismo de excitação e o processo de transferência de energia proposto no diagrama de níveis de energia da figura 26.

Uma análise similar foi realizada para o mesmo conjunto de amostra, entretanto observando o nível 1G_4 correspondente a transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, em torno de $\lambda = 650 \text{ nm}$. Na figura 31 podemos observar que também há uma redução no tempo de

vida no nível 1G_4 quando temos um aumento na concentração de Er^{3+} na matriz vítrea de telurito. Os valores do tempo de vida obtidos para as amostras tanto para o nível 3H_4 ($\lambda = 800 \text{ nm}$) quanto para o nível 1G_4 ($\lambda = 650 \text{ nm}$) foram calculados através do método de integração da curva normalizada, que consiste em normalizar o eixo y, ou seja, tirar o mínimo levando a curva para a posição zero do eixo y e calculando a área através da integração da curva. Os resultados podem ser observados na tabela 6.

Figura 31 – Decaimento temporal da fluorescência em $\lambda = 650 \text{ nm}$ referente a transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ excitada em $\lambda = 466 \text{ nm}$.



Fonte: Autora. 2020.

Tabela 6- Tempo de vida para os níveis 3H_4 ($\lambda = 800 \text{ nm}$) e 1G_4 ($\lambda = 650 \text{ nm}$) excitados em $\lambda = 466 \text{ nm}$.

| Concentração (mol%) | $\tau_{650} (\mu S)$ | $\tau_{800} (\mu S)$ |
|--|----------------------|----------------------|
| 1.0Tm ³⁺ /0.0Er ³⁺ | 65.2 | 193.2 |
| 1.0Tm ³⁺ /0.5Er ³⁺ | 35.6 | 110.0 |
| 1.0Tm ³⁺ /1.0Er ³⁺ | 26.0 | 74.8 |
| 1.0Tm ³⁺ /1.5Er ³⁺ | 25.1 | 56.9 |
| 1.0Tm ³⁺ /2.0Er ³⁺ | 16.3 | 38.2 |

Fonte: Autora, 2019.

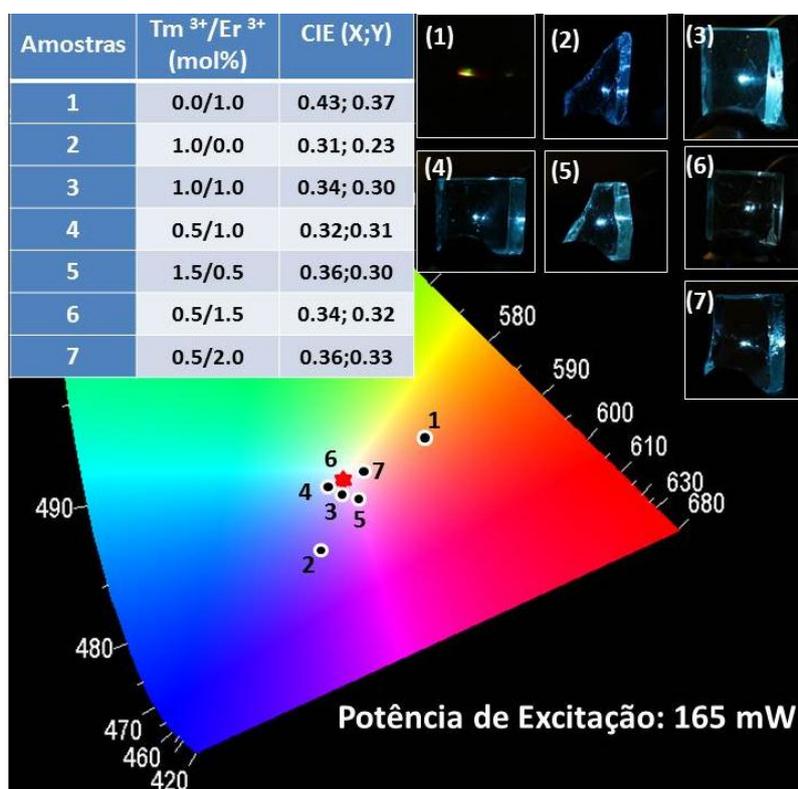
4.2.4 Diagrama de cromaticidade CIE-1931

A luminescência total gerada pelos vidros telurito investigados neste trabalho é dada pela combinação da luminescência dos íons Tm³⁺ e Er³⁺ e deve ser considerada tanto a concentração desses íons na matriz hospedeira quanto à potência de excitação que chega às amostras. Com os resultados obtidos é possível calcular as coordenadas X, Y e Z, denominadas coeficientes tricromáticos, que estão diretamente relacionadas com a tonalidade de cada amostra. Os coeficientes tricromáticos geram um mapa, o diagrama de cromaticidade CIE-1931, também conhecido como diagrama de cores. Sendo assim, conhecendo os valores X, Y e Z de uma radiação eletromagnética é possível encontrar a posição dessa coordenada no diagrama de cromaticidade. O uso do diagrama de cores é eficaz para auxiliar na escolha da melhor combinação espectral gerando um melhor índice de reprodução de cor que se aproxime da luminescência que se deseja alcançar, como por exemplo, a luz branca de baixa temperatura proporcionando a fabricação de materiais sólidos dopados com íons TR³⁺ para serem usados na fabricação de W-LEDs.

Para esta análise do diagrama de cores foram usadas sete amostras das quinze amostras investigadas neste trabalho, sendo duas monodopadas com 1.0 mol% de Tm³⁺ e 1.0 mol% Er³⁺ e as demais amostras codopadas com concentrações 1.0 Tm³⁺/1.0 Er³⁺, 0.5 Tm³⁺/1.0 Er³⁺, 1.5 Tm³⁺/0.5 Er³⁺, 0.5 Tm³⁺/1.5 Er³⁺ e 0.5 Tm³⁺/2.0 Er³⁺, no qual

foram excitadas com uma potência de 165 mW, conforme mostra a figura 32. A figura 32 também mostra as coordenadas X e Y e as imagens das amostras analisadas. Como podemos observar as amostras residem em uma região do diagrama de cromaticidade considerado como branco verdadeiro, região correspondente as coordenadas X=Y=Z= 0.3333 [7]. Desta forma, é possível observar que a transferência de energia do Tm^{3+} para o Er^{3+} é responsável pela geração da componente de luz verde na luminescência das amostras codopadas, visto que as amostras monodopadas não compreendem a região do branco verdadeiro e que as amostras se deslocam para essa região devido à variação da concentração dos íons nas amostras.

Figura 32- Diagrama de Cromaticidade CIE-1931 em função da concentração.

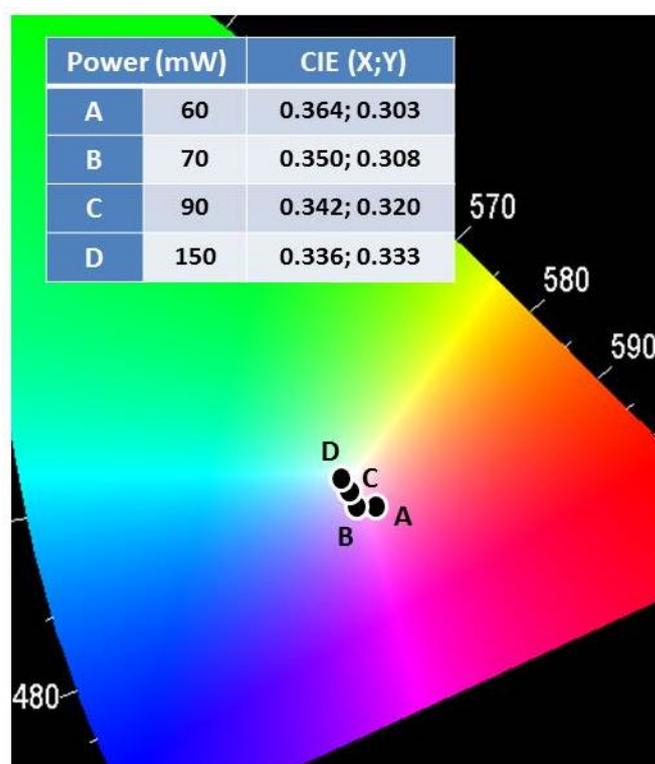


Fonte: Autora, 2019.

A partir dos resultados obtidos observamos uma alteração na luminescência emitida por uma amostra quando a potência de excitação era variada. Sendo assim, analisando a amostra com concentração 0.5 $Tm^{3+}/1.0 Er^{3+}$ (mol%) com a potência

variando de 60 mW até 150 mW, como mostra a figura 33, obtivemos um deslocamento da posição da amostra no diagrama de cores, ou seja, uma variação na tonalidade da amostra. Podemos concluir então que a potência de excitação e a concentração dos íons nas matrizes vítreas influenciam nas coordenadas do diagrama de cores.

Figura 33- Diagrama de Cromaticidade CIE-1931 em função da potência de excitação para a amostra com concentração 0.5 Tm³⁺/1.0 Er³⁺ (mol%).



Fonte: Autora, 2019.

Existe uma relação entre a cor emitida por um material e sua temperatura, ou seja, aumentando a temperatura de um corpo a sua coloração se desloca para frequências mais elevadas. Nesse contexto, um corpo negro absorve toda a radiação que nele incide, assim como irradia quando é aquecido [8, 9]. Essa radiação emitida por um corpo negro pode ser observada no diagrama de cromaticidade e essa região é denominada locus planckiano. Sendo assim, a temperatura de cor está relacionada com a radiação emitida por um corpo negro.

Com as coordenadas encontradas no diagrama de cromaticidade é possível obter-se a temperatura de cor de cada amostra investigada. Para isso foi utilizado o site <http://www.brucelindbloom.com>, onde foi preciso apenas coordenadas X e Y para determinar a temperatura de cor. A tabelas 7 mostra a temperatura de cor relacionada a emissão de luz das amostras vítreas em função da concentração das amostras. Como é possível observar, conseguimos alcançar temperaturas de cor que variam entre 4000-6000 k que é um intervalo considerado o padrão de temperatura de cor para o branco ideal, próximo a temperatura de cor da luz do sol.

Tabela 7- Temperatura de cor da luminescência das amostras vítreas em função da concentração excitadas com potência de 165 mW.

| Tm^{3+}/Er^{3+} (mol%) | CIE (X; Y) | CCT (K) |
|--------------------------|------------|---------|
| 0.0/1.0 | 0.43; 0.37 | 2750 |
| 1.0/0.0 | 0.31; 0.23 | 7770 |
| 1.0/1.0 | 0.34; 0.30 | 5050 |
| 0.5/1.0 | 0.32; 0.31 | 5850 |
| 1.5/0.5 | 0.36; 0.30 | 4005 |
| 0.5/1.5 | 0.34; 0.32 | 5060 |
| 0.5/2.0 | 0.36; 0.33 | 4165 |

Fonte: Autora, 2019.

4.3 Conclusões

O estudo espectroscópico das amostras com matriz vítrea de telurito monodopada e codopadas com Tm^{3+} e Er^{3+} foi realizado e a emissão de luz e o processo de transferência de energia entre o túlio e érbio foram demonstrados. As características luminescentes das amostras foram examinadas sob uma excitação explorando as emissões Stokes geradas devido ao espalhamento Raman estimulado em uma fibra óptica bombeada em 1.064 μm , no qual a luminescência foi analisada em função da concentração de íons dopantes e da potência de excitação.

Luminescência na região do azul, verde e vermelho devido à conversão ascendente de frequência, excitadas por absorção de estados excitados e absorção do estado fundamental nos íons de túlio, promoveram a geração de luz branca com coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE-1931 que residem à região considerada como branco verdadeiro. Os resultados também mostraram que as amostras investigadas neste trabalho possuem uma temperatura de cor no intervalo de 4000–5850 K, que compreendem a temperatura de cor da luz do dia natural.

Referências bibliográficas

- [1] AUZEL, F.E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer. *Proceedings of the IEEE*. 61, 758–786, 1973.
- [2] DOWNING, E.; HESSELINK L.; RALSTON, J. ; . MACFARLANE, R. A three-color, solid-state, three-dimensional display. *Science* 273, 1185–1189, 1996.
- [3] BETTINELLI, M. Bright colours ahead. *Nature Nanotechnology* 10, 203–204, 2015.
- [4] PEREIRA, A.F. et al. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped NaNbO_3 nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers. *Sensors and Actuators B-Chemical* 13, 65–71, 2015.
- [5] GOUVEIA-NETO, A.S.; VERMELHO, M.V.D.; GOUVEIA, E.A.; BUENO, L.A.; JACINTO, C. 1.319 μm excited intense 800 nm frequency upconversion emission in Tm^{3+} doped fluorogermanate glass. *Applied Physics Letters* 107, 211103-1 - 211103-211104, 2015.
- [6] GOUVEIA-NETO, A.S.; VERMELHO, M.V.D.; JACINTO, C. Vis–NIR luminescence emission via energy-transfer in $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ codoped glass under 1.319 μm excitation. *Journal of Luminescence* 172, 275–278, 2016.
- [7] GUAN, X. et al. white light upconversion emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tridoped oxyfluoride glass. *Applied Optics and Photonics China*. 967403-967403-7, 2015.
- [8] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos. Núcleos e partículas*. Elsevier ed. Ltda. Rio de Janeiro, 1979.
- [9] SCHANDA, J.; DANYI, M. Correlated color-temperature calculations in the CIE 1976 Chromaticity Diagram. *Color research and applications*. 2, 4., 161-163, 1977.

CAPÍTULO 5

5 Geração de luz UV-VIS-IVP por CAF em vidros de LSCAS dopado com Tm^{3+}

5.1 Introdução

Nos últimos anos houve um crescimento nas pesquisas voltadas para a conversão de radiação infravermelha em luz visível explorando o processo de conversão ascendente de frequência (CAF) em materiais no estado sólido dopados com íons TR^{3+} . Na literatura existem diversos trabalhos demonstrando a geração tanto de luz ultravioleta quanto visível através da conversão ascendente de frequência em matrizes dopadas com Tm^{3+} e outro íon sensibilizador, na maioria das vezes o Yb^{3+} ou Er^{3+} [1-4], que são usados para tornar mais eficiente o processo de excitação por meio do mecanismo de transferência de energia. Na maioria dos trabalhos o íon sensibilizador é excitado de forma eficiente por fontes de bombeamento comercialmente acessíveis e assume o papel de íon doador para o processo de transferência de energia. Entretanto, pouco tem sido investigado sobre a geração de luz ultravioleta, visível e infravermelho próximo, por conversão ascendente de frequência, em materiais monodopados com túlio devido à baixa eficiência da emissão desse sistema.

Nesse contexto, é preciso uma fonte de excitação eficiente para geração de radiação por CAF principalmente na região do ultravioleta, assim como uma matriz hospedeira com propriedades que contribuam para a geração dessa luminescência. Sendo assim, utilizamos o vidro de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e isento de hidroxila, do inglês Low Silica Calcium Aluminossilicato (LSCAS), devido suas excelentes propriedades térmicas e mecânicas [5,6].

No capítulo 4, foi observada a geração de luminescência por CAF em amostras vítreas de telurito dopadas com Tm^{3+}/Er^{3+} quando excitadas por multicomprimentos de ondas gerados em uma fibra óptica devido ao espalhamento Raman estimulado [7]. Os resultados mostraram que essa fonte de excitação foi bastante eficiente para os íons de

Tm^{3+} . Como a maioria dos sistemas monodopados com íons terras-raras mostram-se ineficientes na geração de CAF, a nossa nova proposta seria aproveitar a fonte de excitação, já discutida anteriormente no capítulo 3, para obter a geração de luminescência no UV-VIS-IVP por CAF em amostras monodopadas com Tm^{3+} através de um mecanismo de excitação mais eficiente explorando as emissões Stokes devido ao espalhamento Raman estimulado geradas em uma fibra óptica bombeada em 1.064 μm . Para essa nova investigação, utilizamos uma fibra de sílica e fosfato ($SiO_2-GeO_2: P_2O_5$) com objetivo de tornar o processo de excitação mais eficiente produzindo uma quantidade maior de Stokes gerados na fibra sílica+fosfato. Os resultados serão discutidos neste capítulo.

5.2 Resultados e discussão

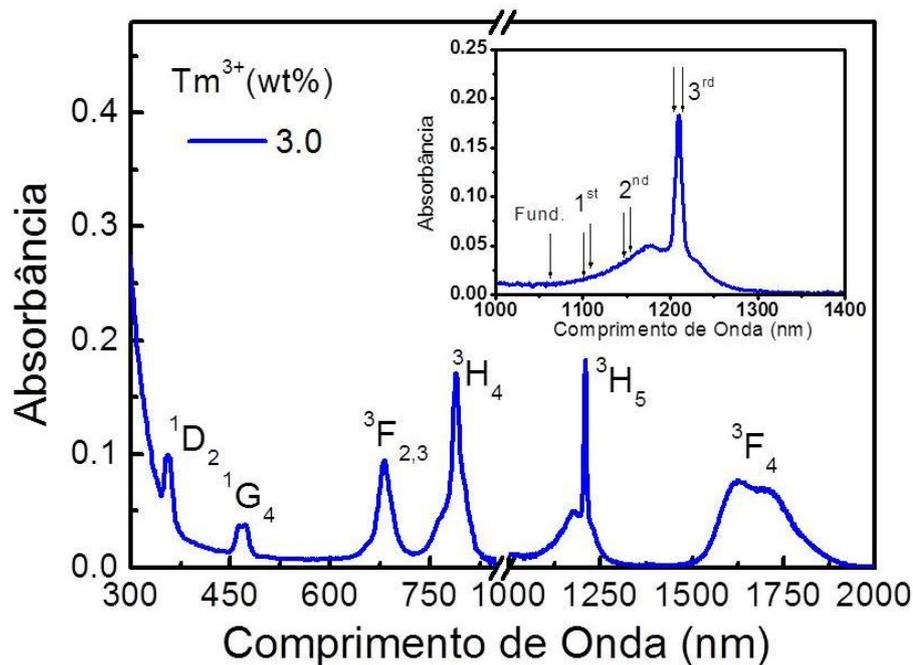
Discutiremos nesta seção a geração de luz UV-Vis-IVP produzidas em amostras vítreas de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica monodopadas com Tm_2O_3 . Analisaremos a dependência da intensidade da fluorescência das amostras em função da concentração dos íons de túlio. A seguir, serão demonstrados os níveis de energia para observar as transições responsáveis pelas emissões do Tm^{3+} , assim como para compreender o mecanismo de interação entre os íons presentes na matriz hospedeira. Será apresentado o comportamento da intensidade das emissões em função da potência de excitação. Por fim, a análise da luminescência das amostras, em função da concentração e da potência de excitação, será apresentada no diagrama de cromaticidade CIE-1931.

5.2.1 Espectros de absorção

Para o estudo espectroscópico dos íons Tm^{3+} na matriz vítrea LSCAS foi realizada a medida de absorção óptica. O espectro de absorção da matriz dopada com 3.0 wt% foi registrado na região do ultravioleta até o infravermelho. Por questões de aparência do gráfico, o espectro foi selecionado na região entre $\lambda = 850$ nm e $\lambda = 1000$ nm para eliminação dos ruídos nos espectros referentes à mudança de detector do espectrofotômetro durante a medida das amostras. Na figura 35 são apresentadas as transições a partir do estado fundamental 3H_6 para os estados excitados correspondentes as bandas de absorção do Tm^{3+} : 1D_2 , 1G_4 , $^3F_{2,3}$, 3H_4 , 3H_5 , 3F_4 , respectivamente. Na figura 34 também é possível observar a posição dos Stokes gerados na fibra SiO_2-GeO_2 :

P_2O_5 em relação a banda de absorção 3H_5 do Tm^{3+} . Os Stokes gerados na fibra compreendem a banda de absorção 3H_5 do túlio, mostrando a eficiência do mecanismo de excitação por multicomprimento de onda.

Figura 34- Espectros de absorção óptica da amostra vítrea de LSCAS dopada com 3.0 wt%. Posição dos Stokes gerados na fibra $SiO_2-GeO_2: P_2O_5$ em relação a banda de absorção 3H_5 .



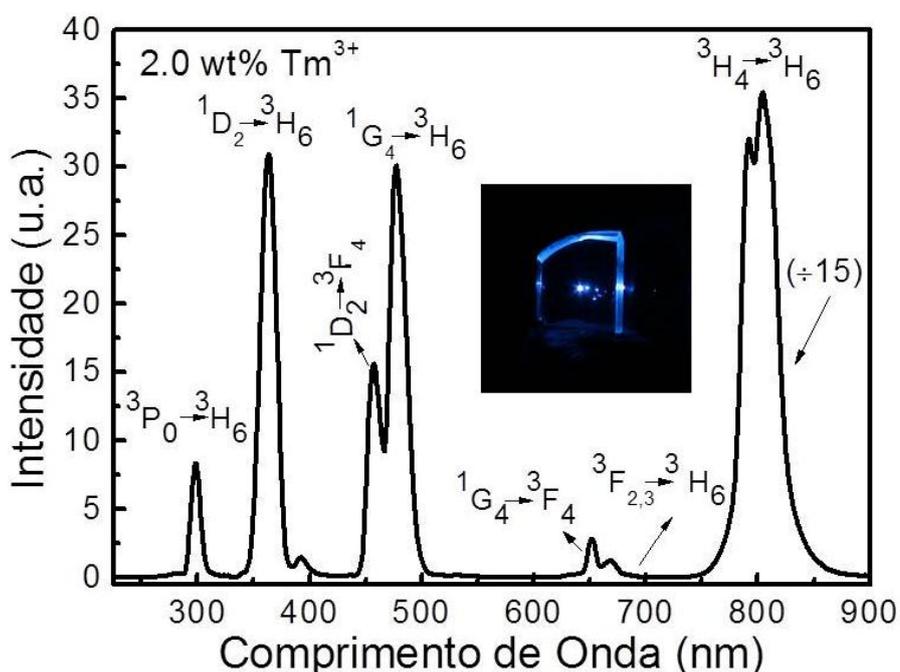
Fonte: Autora, 2020.

5.2.2 Espectros de luminescência

Foram realizadas medidas de luminescência na matriz LSCAS dopada com concentrações de Tm_2O_3 que variam em 0.5, 1.0, 2.0 e 3.0 wt% com o objetivo de observar as emissões do íon túlio na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. A figura 35 apresenta o espectro de emissão, por conversão ascendente de frequência, da amostra monodopada com 2.0 wt% de Tm^{3+} sob uma potência de excitação de 290 mW. O espectro de emissão da matriz monodopada exibe bandas em torno de $\lambda = 295, 360, 456, 480, 650, 667$ e 800 nm, que são atribuídas as transições $^3P_0-^3H_6$ (295 nm), $^1D_2-^3H_6$ (360 nm), $^1D_2-^3F_4$ (456 nm), $^1G_4-^3H_6$ (480 nm), $^1G_4-^3F_4$ (650 nm), $^3F_2-^3H_6$ (667 nm) e $^3H_4-^3H_6$ (800 nm) respectivamente. Devemos ressaltar que a

emissão no infravermelho próximo em $\lambda = 800$ nm é quinze vezes maior do que as emissões na região do ultravioleta e visível, por isso foi necessário uma redução por um fator de quinze, como mostra a figura 35, onde podemos também observar uma imagem da amostra durante a realização das medidas.

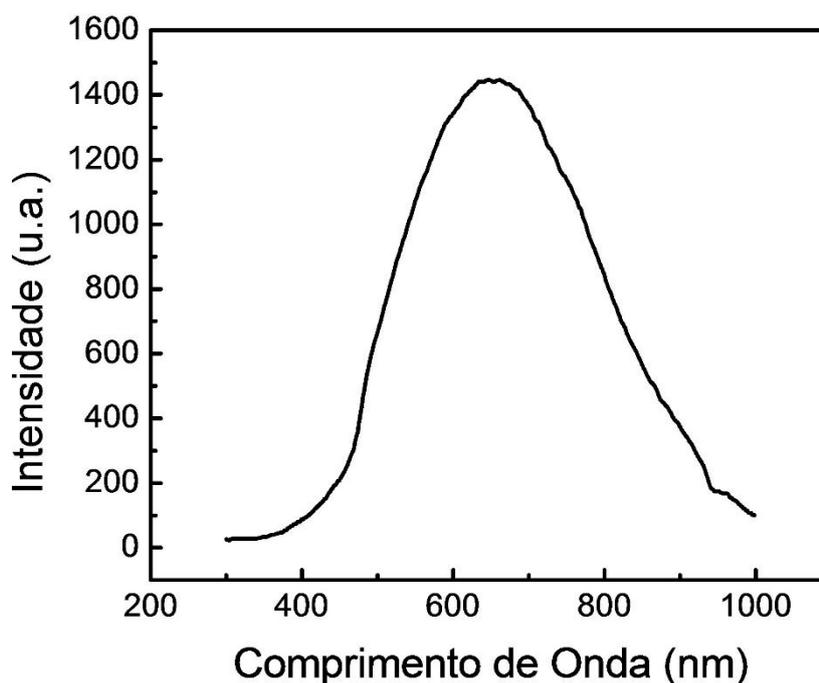
Figura 35- Espectros de emissão, por conversão ascendente de frequência, do vidro LSCAS dopado com 2.0 wt% de Tm_2O_3 excitado com uma potência de 290 mW.



Fonte: Autora, 2020.

Todos os espectros de emissão para as amostras de LSCAS dopadas com Tm^{3+} foram corrigidos em relação a uma curva de resposta do detector fornecido pelo fabricante do equipamento, o espectrofotômetro com detector CCD da *Ocean optics*. (HR 4000). Houve a necessidade de realizar a interpolação nos gráficos para gerar uma reconstituição aproximada da real intensidade das emissões nas regiões UV e IVP. Podemos observar a curva de interpolação na figura 36. Os pontos menores da curva afetam os espectros de emissão aumentando a intensidade dos pontos que correspondem a essa região.

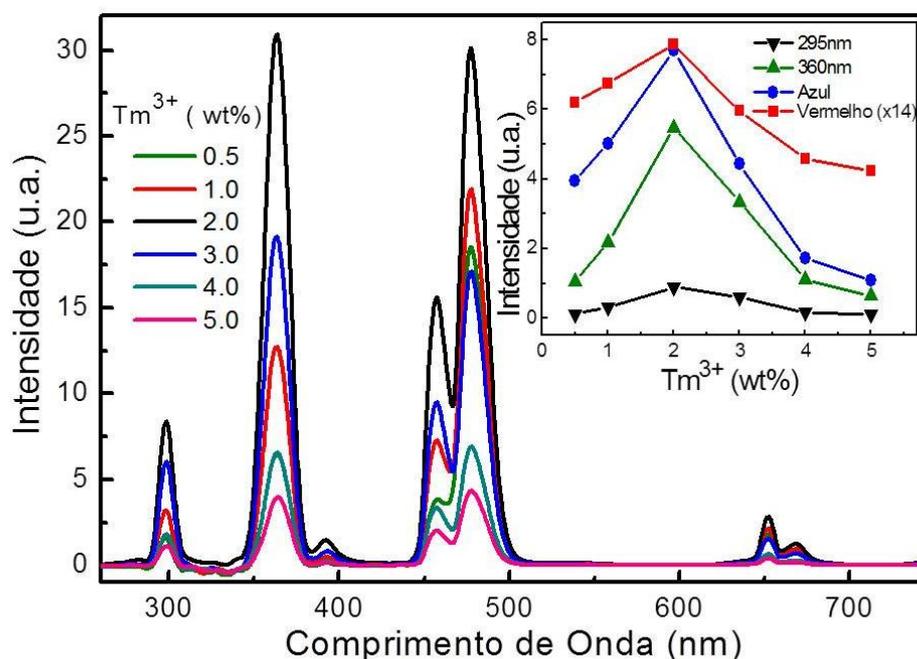
Figura 36- Curva de interpolação usada nos espectros de emissão.



Fonte: Autora, 2020.

Investigamos a evolução da intensidade das emissões por CAF em função da concentração dos íons de túlio, como pode ser observado na figura 37. De acordo com os dados do *inset* observamos que as emissões nas regiões do ultravioleta ($\lambda = 295$ e 360 nm) e do visível ($\lambda = 480$ e 660 nm) aumentam com o aumento da concentração do túlio devido basicamente ao número de íons emitidos, alcançando a concentração máxima de 2.0 wt%, e para concentrações maiores a intensidade tende a diminuir. Ou seja, para altas concentrações a intensidade das emissões começa a diminuir. Esse comportamento pode ser atribuído ao mecanismo de RC responsável por diminuir a população dos níveis dos estados excitados e causando a supressão da luminescência das amostras. O *inset* indica que a emissão no vermelho em $\lambda = 667$ nm diminui com a concentração de Tm^{3+} de forma mais lenta quando comparada com outras emissões. Esse comportamento ocorre, pois o nível $^3F_{2,3}$ responsável pela emissão $\lambda = 667$ nm, não é afetado diretamente pelas rotas de RC do Tm^{3+} , conforme pode ser observado no diagrama de níveis de energia, que será discutido adiante.

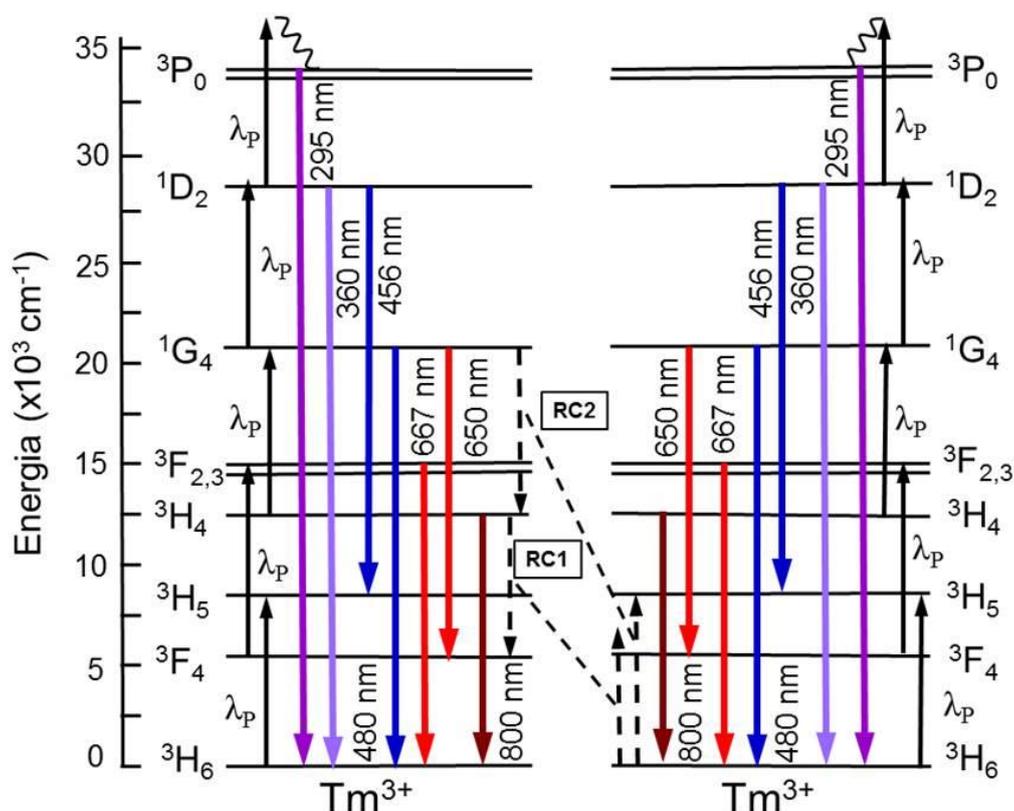
Figura 37- Intensidade das emissões, por CAF, em função da concentração do íon Tm_2O_3 para uma potência de excitação de 290 mW.



Fonte: Autora, 2020.

O processo de RC e a interação entre os íons de túlio presentes na matriz vítrea de LSCAS assim como o processo de excitação dos íons de Tm^{3+} podem ser descritos no diagrama de níveis de energia presente na figura 38. O mecanismo de excitação explora a absorção eficiente das emissões Stokes geradas devido ao espalhamento Raman estimulado em uma fibra óptica de sílica e fosfato, processo descrito no Capítulo 3. A excitação parte do estado fundamental 3H_6 para o estado excitado 3H_5 , há um decaimento por fônons para o nível 3F_4 seguida pela absorção sequencial de fótons do bombeamento conectando o nível $^3F_{2,3}$ responsável pela emissão na região do vermelho em $\lambda = 667$ nm, com os níveis 3H_4 e 1G_4 gerando emissões em $\lambda = 800$ nm (infravermelho próximo), $\lambda = 480$ nm (azul) e $\lambda = 650$ nm (vermelho). O processo de excitação do túlio em $\lambda = 1.2$ μm mostra-se bastante eficiente, pois é capaz de popular os níveis de energia 3P_0 e 1D_2 , responsáveis pelas emissões na região do ultravioleta em $\lambda = 290$ nm (3P_0 - 3H_6) e $\lambda = 360$ nm (1D_2 - 3H_6), respectivamente.

Figura 38- Diagrama simplificado de níveis de energia das amostras monodopadas com Tm_2O_3 excitadas pelas emissões Stokes.



Fonte: Autora, 2020.

Como podemos observar na figura 38, faixas de comprimentos de onda menores, como $\lambda = 290 \text{ nm}$, derivam de um processo de absorção de cinco fótons da fonte de bombeamento, o que requer um processo de excitação bastante eficiente, principalmente por se tratar de amostras monodopadas, no qual não há nenhum íon sensibilizador para auxiliar no mecanismo de excitação. Essa eficiência na excitação ocorre devido às emissões Stokes gerados pelo espalhamento Raman estimulado cobrir ressonantemente a banda de absorção 3H_5 do Tm^{3+} , e embora a excitação do sistema seja função das emissões Stokes, é possível observar que a emissão fundamental do laser em $\lambda = 1.064\mu\text{m}$ consegue se sobrepôr a banda de absorção 3H_5 auxiliando nos processos de absorção do estado excitado e absorção do estado fundamental tornando-se uma forma bastante eficiente para popular os níveis mais energéticos, como os responsáveis pela emissão no ultravioleta, por exemplo.

Outro fator que contribui para a emissão intensa na região do ultravioleta observada neste trabalho é a janela de transmitância da matriz LSCAS. A maioria dos vidros utilizados como matrizes hospedeiras, tal como telurito e fosfato, por exemplo, absorvem toda a radiação com comprimentos menores do que $\lambda = 400$ nm, suprimindo então todas as emissões na região do ultravioleta dos íons dopantes. Entretanto, para a matriz vítrea LSCAS essa supressão ocorre entre um intervalo de $\lambda = 250$ e 300 nm. Desta maneira, as características da matriz vítrea utilizada neste trabalho fortalecem a geração de luminescência nas regiões de $\lambda = 290$ nm e $\lambda = 360$ nm.

Na figura 38 também podemos observar duas vias de RC entre pares de íons de Tm^{3+} . A primeira rota de relaxação cruzada pode ser observada em $^3H_4, ^3H_6 - ^3F_4, ^3F_4$ (RC1), enquanto a segunda via ocorre $^1G_4, ^3H_6 - ^3H_4, ^3H_5$ (RC2). A RC1 é a principal rota para despovoar o nível 3H_4 , enquanto a RC2 é responsável pela despopulação do nível 1G_4 . Desta maneira, podemos mostrar que há uma diminuição na intensidade das emissões no ultravioleta e no azul para altas concentrações de túlio [6, 8]. A intensidade da emissão na região do vermelho gerada no nível 1G_4 em $\lambda = 650$ nm também diminui devido a RC2, enquanto a emissão na região do vermelho gerada a partir do nível $^3F_{2,3}$ em $\lambda = 667$ nm sofre uma menor sensibilidade à perda de população do que o nível 3H_4 , de onde parte a RC1.

No processo de conversão ascendente de frequência, a intensidade de emissão I_{CAF} depende da intensidade de excitação I_{Exc} de modo que:

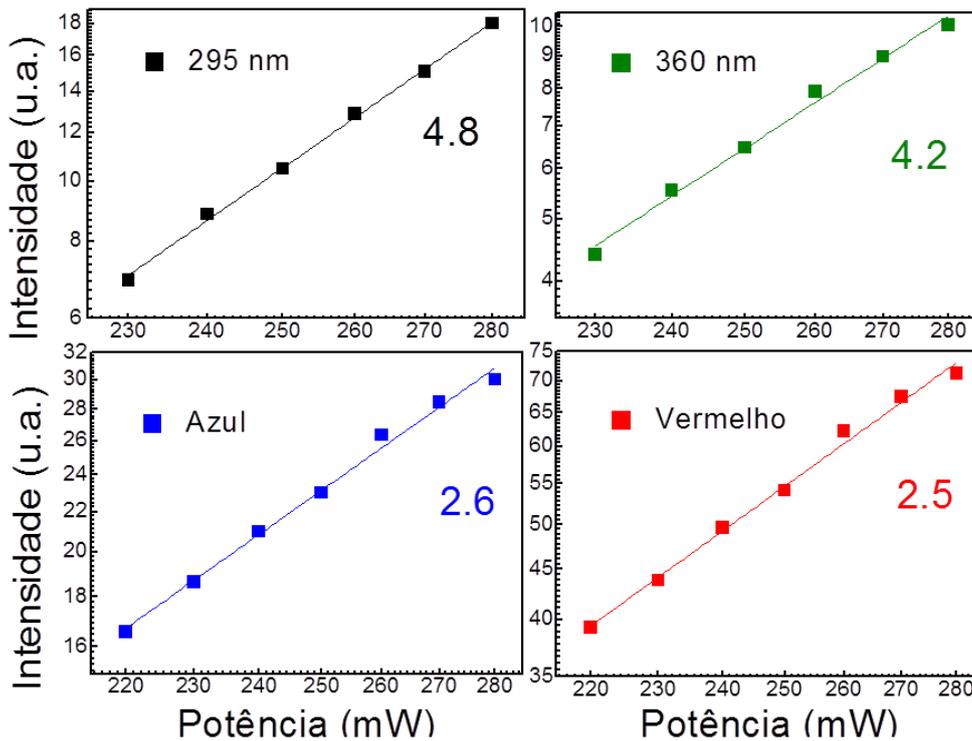
$$I_{CAF} \propto I_{Exc}^n \quad (5.1)$$

onde $n = 2, 3, 4, \dots$, corresponde ao número de fótons absorvidos por fótons emitidos na excitação por CAF [9].

As medidas da intensidade da emissão, por CAF, foram realizadas para a amostra de 2wt% de Tm_2O_3 em função da potência de excitação. Os resultados foram plotados em um gráfico log-log apresentado na figura 39. Nesse gráfico são obtidos os valores de n para as emissões no UV em $\lambda = 295$ e 360 nm, no azul $\lambda = 480$ nm e para emissões no vermelho em $\lambda = 650$ e 667 nm, através do ajuste dos dados. Os resultados revelaram que houve a participação de cinco fótons de excitação no processo de geração de CAF para emissão em $\lambda = 295$ nm, quatro fótons para a emissão em

$\lambda = 360$ nm e a participação de três fótons para as emissões em $\lambda = 480$ e 660 nm. Devemos ressaltar que o valor de n pode apresentar um número fracionado devido aos processos de transferência de energia assistido por fônons ou por efeitos de saturação.

Figura 39- Gráfico log-log das intensidades de emissão de 2wt% de Tm_2O_3 em função da potência de excitação.



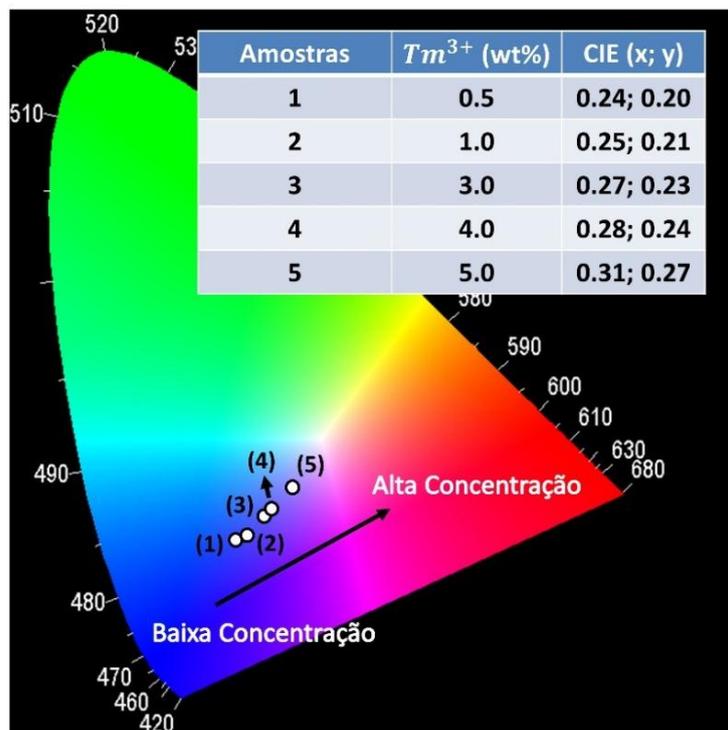
Fonte: Autora, 2020.

Como é possível observar na figura 39, não houve saturação da intensidade do sinal, conseqüentemente o motivo de n não ser um valor inteiro é devido à participação de fônons no processo. A emissão no vermelho mostra um valor intermediário, visto que a emissão no vermelho deriva de dois mecanismos distintos. Uma das transições ocorre com a absorção sequencial de três fótons ($^1\text{G}_4 - ^3\text{F}_4$), enquanto a segunda transição requer a participação de dois fótons ($^3\text{F}_2 - ^3\text{H}_6$).

5.2.3 Diagrama de cromaticidade CIE-1931

A luminescência total emitida pelas amostras de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica monodopadas com íon trivalente de túlio foram analisadas e as coordenadas de cromaticidade foram calculadas tanto em função da concentração dos íons de Tm_2O_3 quanto em função da potência de excitação. O resultado pode ser observado na figura 40 que apresenta o diagrama de cromaticidade CIE-1931 para a variação na concentração das amostras para uma potência de excitação de 160 mW.

Figura 40- Diagrama de cromaticidade em função da concentração de Tm^{3+} .



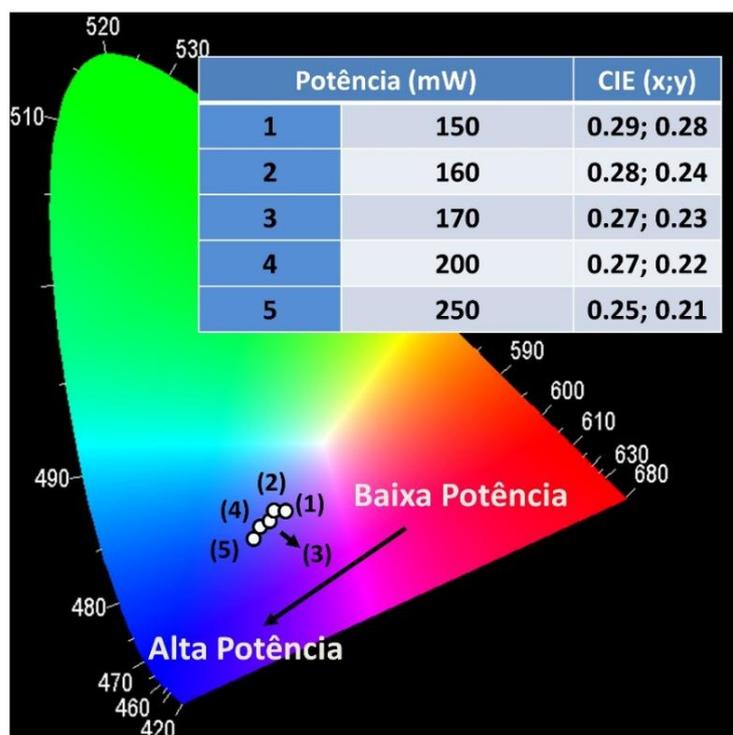
Fonte: Autora, 2020.

Os resultados mostram que há uma variação na tonalidade das amostras quando há o aumento na concentração dos íons de túlio. As amostras residem à região do azul, emissão característica do Tm^{3+} , e com o aumento da concentração a tonalidade das amostras se deslocam para o centro do diagrama de cores, percorrendo em sentido a região magenta, como mostra a seta na figura 40. Esse deslocamento pode ser explicado

pela variação na intensidade das emissões na região espectral do vermelho e do azul, sendo que a combinação dessas duas componentes é responsável pela geração da tonalidade magenta.

A sintonização de cores também pode ocorrer quando a potência de excitação que chega à amostra é variada. Desta forma analisando a amostra com concentração 4.0 wt% Tm^{3+} com a potência variando de 150 até 250 mW, conforme mostra a figura 41, observamos uma variação na posição da amostra no diagrama de cromaticidade gerando uma alteração na sua tonalidade. Quanto maior é a potência, mais a amostra se desloca para a região do azul. Essa variação ocorre porque a potência de excitação que chega até a amostra também altera a intensidade das emissões na região espectral do vermelho e do azul do Tm^{3+} . Assim, a luminescência total emitida pela amostra, gerada pela combinação das componentes azul e vermelha, é alterada e essa variação pode ser observada no diagrama de cromaticidade, conforme mostra a figura 41.

Figura 41- Diagrama de Cromaticidade CIE-1931 em função da potência de excitação para a amostra com concentração 4.0 wt% Tm^{3+} .



Fonte: Autora, 2020.

5.3 Conclusões

Em resumo, a geração de luminescência com alta intensidade na região espectral UV, assim como luminescência na região espectral visível e IVP gerados por CAF em vidros de aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica monodopados com Tm_2O_3 foram observadas. A origem das emissões eficientes foi atribuída a diversos processos incluindo a combinação das excelentes propriedades da matriz LSCAS e o processo de excitação devido à eficiência das emissões Stokes gerados em uma fibra óptica de sílica e fosfato ($SiO_2-GeO_2: P_2O_5$) bombeada em $\lambda = 1.064 \mu m$.

Esse mecanismo promoveu uma excitação ressonante com a banda de absorção do túlio 3H_5 , tornando possível a população de níveis de energia mais energéticos e permitindo a geração de luminescência no ultravioleta, que demanda a participação de cinco ou mais fótons de excitação. Os resultados também mostraram que as amostras investigadas neste trabalho apresentam uma sintonização no diagrama de cromaticidade CIE-1931 em função da concentração dos íons de túlio e da potência de excitação.

Referências bibliográficas

- [1] PEREIRA, A.F. et al. 2. Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaNbO₃ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 13, 65–71, 2015.
- [2] GUAN, X. et al. White light upconversion emissions in Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ tridoped oxyfluoride glass. *Applied Optics and Photonics China*. 967403-967403-7, 2015.
- [3] GOUVEIA-NETO, A.S.; VERMELHO, M.V.D.; JACINTO, C. Vis–NIR luminescence emission via energy-transfer in Tm³⁺/Er³⁺ and Tm³⁺/Nd³⁺ codoped glass under 1.319 μm excitation. *Journal of Luminescence* 172, 275–278, 2016.
- [4] YEH, D. C. et al. Energy transfer between Er³⁺ and Tm³⁺ ions in a barium fluoride–thorium fluoride glass. *Physical Review B* 39, 80, 1989.
- [5] SAMPAIO, J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M. L.; CATUNDA, T. Fluorescence quantum efficiency of Er³⁺ in low silica calcium aluminate glasses determined by mode-mismatched thermal lens spectrometry. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 1594–1602, 2005.
- [6] JACINTO, C.; VERMELHO, M. V. D.; GOUVEIA, E. A.; de ARAUJO, M. T. Pump-power-controlled luminescence switching in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped water-free low silica calcium aluminosilicate glasses. *Applied Physics Letters*. 91, 071102, 2007.
- [7] TRINDADE, C. M. et al. White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency upconversion in Tm³⁺/Er³⁺-codoped glass. *Journal of Solid State Chemistry*, 255, 13-16, 2017.
- [8] OLIVEIRA, S. L. High fluorescence quantum efficiency of 1.8 μm emission in Tm-doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry. *Applied Physics Letters*. 84, 359, 2004.
- [9] POLLNAU, M. et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Physical Review B*, 61, 3337, 2000.

CAPÍTULO 6

6 Geração de luz sintonizável do vermelho ao magenta por conversão ascendente de frequência em vidro de fluorogermanato dopado com Tm^{3+}

6.1 Introdução

A interação da luz com um material no estado sólido dopado com íons terras-raras produz diversos efeitos. Um desses efeitos é o processo não linear de conversão ascendente de frequência (CAF) que através da conversão de radiação no infravermelho (IV) em luz visível multicolorida, tem sido o interesse de diversas pesquisas devido as aplicações tecnológicas em displays coloridos, sensores de diagnóstico médico, lasers e amplificadores no estado sólido, entre outros [1-3].

Nesse contexto, temos o objetivo de gerar luz visível capaz de varrer o diagrama de cromaticidade CIE-1931. Como podemos observar na literatura, materiais dopados com Tm^{3+} tem sido explorado como fontes de geração de luminescência UV, azul, vermelho e IVP por CAF por meio de excitação no infravermelho próximo gerados por lasers comercialmente acessíveis [4-6]. Na maioria dos trabalhos as matrizes são dopadas com túlio e utilizam o Yb^{3+} como íon sensibilizador para acessar os níveis de energia responsáveis pelas emissões na região visível do espectro [7-8]. A seção de choque de absorção do Yb^{3+} em torno de 980 nm aumenta a eficiência dos íons de túlio melhorando o mecanismo de excitação do Tm^{3+} devido ao processo de transferência de energia dos íons de itérbio para o túlio, pois o Tm^{3+} não pode receber, de forma eficiente, a energia dessa excitação, em torno de 10.200 cm^{-1} , devido à baixa seção de choque de absorção para esse comprimento de onda de excitação. Contudo, foram observadas intensas emissões em $\lambda = 800\text{nm}$ e no azul, por conversão ascendente de frequência, em vidros de fluorogermanato dopados com Tm^{3+} sob uma excitação de $1.319\text{ }\mu\text{m}$ [9], assim como emissões UV- VIS-IVP, por CAF, em vidros de

aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e isento de hidroxila (LSCAS) monodopados com Tm^{3+} sob uma excitação de múltiplos comprimentos de onda gerados pelo espalhamento Raman estimulado em uma fibra óptica, conforme discutido no capítulo 5.

A geração de luminescência sintonizável do azul até magenta, por CAF, foi recentemente proposta em nanocristais de YF_3 dopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} [10]. A aplicação da luz magenta não se restringe apenas na utilização dessa luminescência para fabricação de dispositivos fotônicos como displays coloridos e LEDS, a luz de coloração magenta pode ser utilizada na multiplicação e crescimento de plantas [11,12]. As clorofilas a e b são moléculas que absorvem entre $\lambda = 400$ e 450 nm e $\lambda = 450$ e 480 nm , respectivamente, ou seja, a luminescência magenta excita ambos os tipos de clorofila, auxiliando no processo de fotossíntese.

Como conseguimos mostrar nos capítulos anteriores (Capítulos 4 e 5) a eficiência do mecanismo de excitação para os íons de Tm^{3+} explorando o espalhamento Raman estimulado gerado em uma fibra óptica, neste capítulo propomos a geração de luminescência magenta por CAF em amostras vítreas de fluorogermanato monodopadas com Tm^{3+} . Para essa investigação usamos a fibra de sílica e fosfato acoplada ao laser operando em $1.064\ \mu\text{m}$, mecanismo discutido anteriormente no capítulo 3. Os resultados foram analisados em função tanto da concentração do íon túlio quanto da potência de excitação e serão discutidos neste capítulo.

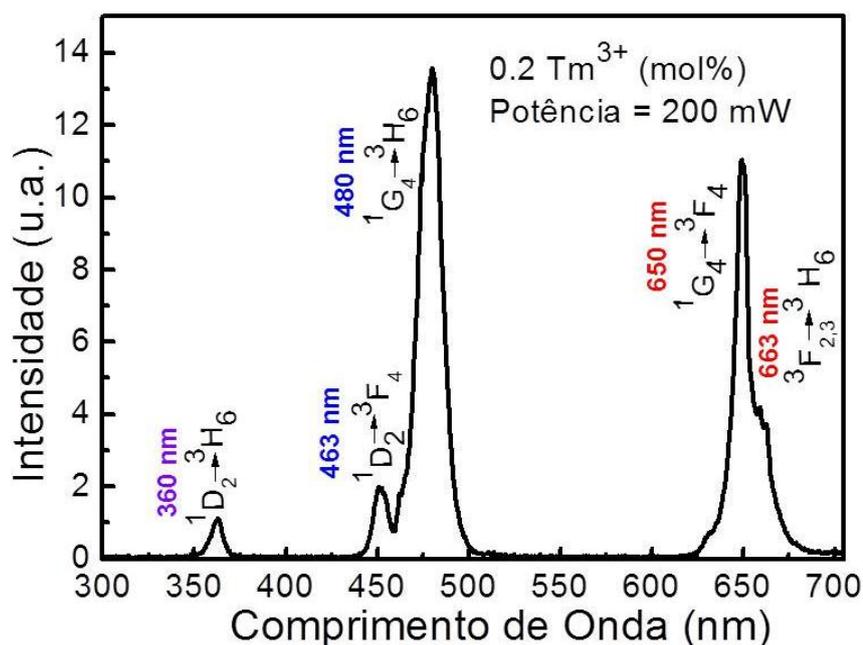
6.2 Resultados e discussão

Nesta seção será apresentado o estudo espectroscópico da matriz vítrea de fluorogermanato dopado com Tm^{3+} sob a excitação de múltiplos comprimentos de onda gerados em uma fibra óptica de sílica-fosfato devido ao espalhamento Raman estimulado. Analisaremos a sintonização de cor das amostras na região magenta do diagrama de cromaticidade CIE-1931 em função da concentração dos íons de túlio e da potência de excitação das amostras. Em seguida, o mesmo estudo será realizado para um conjunto de três amostras de matrizes vítreas diferentes, sendo elas telurito, LSCAS e fluorogermanato, todas com a mesma concentração de Tm^{3+} .

6.2.1 Espectros de luminescência

As amostras de fluorogermanato investigadas neste trabalho possuem a composição 70%PbGeO₃:15%PbF₂:15%CdF₂, sendo monodopadas com 0.05, 0.1 e 0.2 mol% de Tm³⁺. O espectro de emissão, por conversão ascendente de frequência, da amostra de 0.2 mol% de Tm³⁺, sob a potência de excitação em 200 mW pode ser observada na figura 42. As amostras exibem emissões na região do ultravioleta em $\lambda = 360\text{nm}$ referente à transição $^1D_2 - ^3H_6$, duas emissões na região do azul em $\lambda = 456$ e 480nm atribuídas às transições $^1D_2 - ^3F_4$ e $^1G_4 - ^3H_6$, respectivamente. Podemos observar também duas emissões na região do vermelho em $\lambda = 650$ e 663nm , atribuídas as transições $^1G_4 - ^3F_4$ e $^3F_{2,3} - ^3H_6$, respectivamente.

Figura 42- Espectro de emissão, por CAF, de vidro fluorogermanato dopado com 0.2 mol% de Tm³⁺ e excitado com potência de 200 mW.

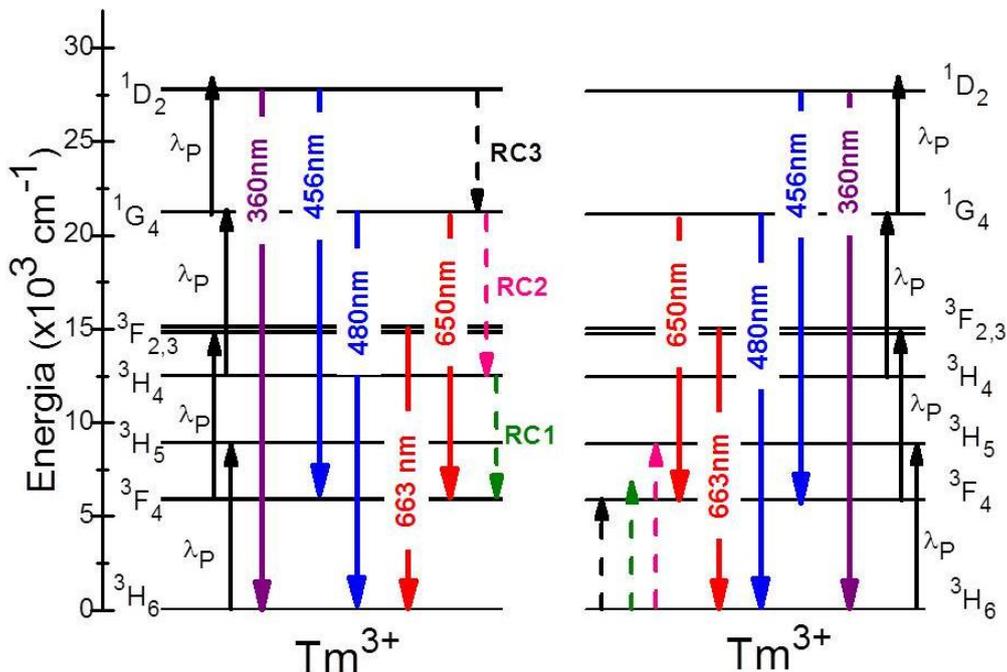


Fonte: Autora, 2020.

O processo de excitação do Tm³⁺, por CAF, responsável pela população dos níveis de energia dos estados excitados pode ser observado no diagrama de níveis de

energia simplificado apresentado na figura 43. O mecanismo de excitação do túlio ocorre através da absorção eficiente das emissões Stokes geradas pelo espalhamento Raman estimulado em uma fibra óptica de sílica e fosfato ($\text{Si}_2\text{-GeO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$), explorando uma nova rota de excitação, conforme discutido no capítulo 3. Essa nova rota de excitação é responsável por conectar o estado fundamental $^3\text{H}_6$ ao estado excitado $^3\text{H}_5$, seguida por uma relaxação de multifônons até o estado $^3\text{F}_4$ e por uma absorção do estado excitado (AEE) por fótons do bombeamento ocasionando a população dos níveis $^3\text{F}_{2,3}$, gerando a emissão na região vermelha do espectro em $\lambda = 663\text{nm}$. A partir dos níveis $^3\text{F}_{2,3}$ ocorre outra relaxação por multifônons responsável por popular o nível de energia $^3\text{H}_4$, onde novamente há AEE dos fótons do bombeamento populando o nível $^1\text{G}_4$ produzindo as emissões no azul em $\lambda = 480\text{nm}$ e no vermelho em $\lambda = 650\text{nm}$. Os fótons do bombeamento conseguem também popular o nível de energia $^1\text{D}_2$ através da AEE gerando emissões no ultravioleta em $\lambda = 360\text{nm}$ e no azul em $\lambda = 456\text{nm}$.

Figura 43- Diagrama de níveis de energia simplificado das amostras de fluorogermanato monodopadas Tm^{3+} .

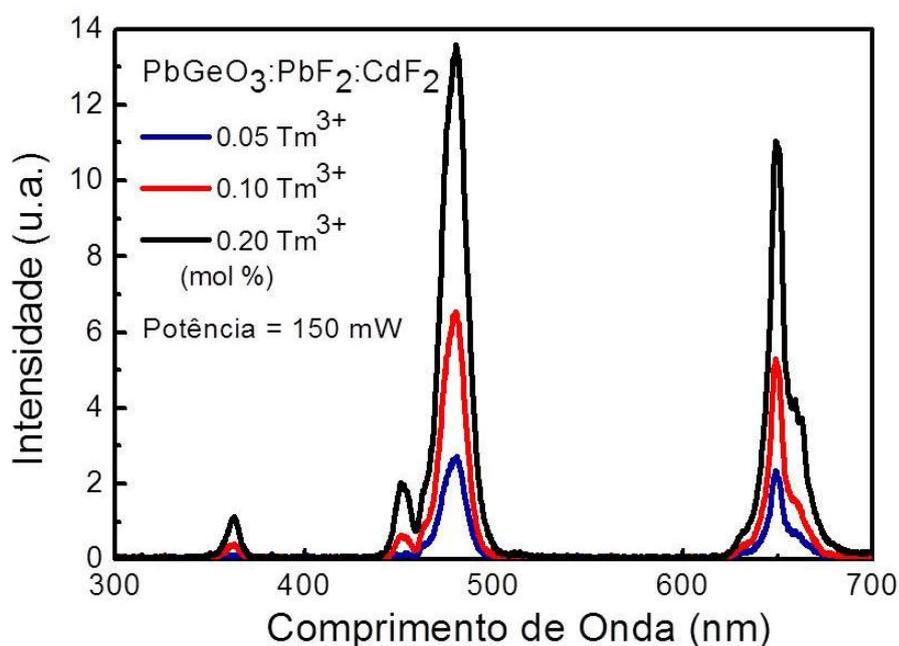


Fonte: Autora, 2020.

Na figura 43 também é possível observar as rotas de RC que ocorrem entre os íons de túlio. Neste trabalho observamos três canais de RC, o primeiro através da relaxação $^3H_4, ^3H_6 - ^3F_4, ^3F_4$ (RC1), a segunda rota dada por $^1G_4, ^3H_6 - ^3H_4, ^3H_5$ (RC2) e a terceira rota $^1D_2, ^3H_6 - ^1G_4, ^3F_4$ (RC3). A primeira rota de relaxação cruzada RC1 é responsável por diminuir a população do nível 3H_4 . Da mesma forma, as rotas RC2 e RC3 causam a despopulação dos níveis 1G_4 e 1D_2 , os quais são responsáveis pelas emissões na região do vermelho em $\lambda = 650nm$ e do azul em $\lambda = 456nm$, respectivamente. A via de relaxação cruzada CR2 também afeta o nível de energia $^3F_{2,3}$, entretanto com uma perda de população menor, mas gerando uma diminuição na intensidade da emissão em $\lambda = 663nm$.

Os resultados obtidos na análise do comportamento da luminescência em função da concentração do Tm^{3+} na matriz de fluorogermanato, podem ser observados na figura 44. Para isso, foram analisadas três amostras sob uma potência de excitação em 150 mW. Os espectros exibem as principais bandas de emissão do túlio cujas intensidades aumentam com a concentração de Tm^{3+} .

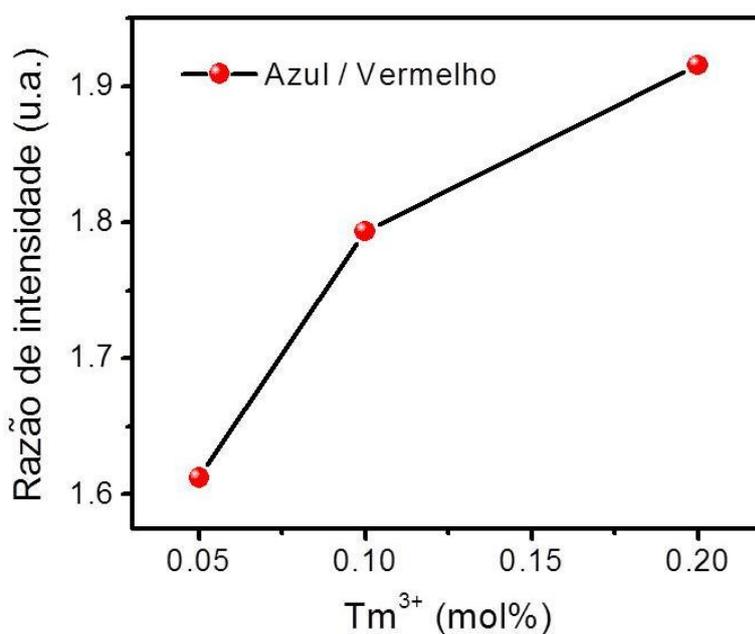
Figura 44- Espectro de emissão, por CAF, em função da concentração de Tm^{3+} excitadas com uma potência de 150 mW.



Fonte: Autora, 2020.

Como o objetivo era a geração de luminescência na região espectral magenta, calculamos a razão das intensidades das emissões na região espectral vermelho e azul, pois a combinação dessas duas componentes é responsável pela luminescência magenta. A razão da intensidade das emissões na região do azul e vermelho para a variação da concentração de Tm^{3+} foi analisada. Como pode ser observado a partir dos resultados, as razões das intensidades das emissões azul e vermelha mostram o comportamento de crescimento com o aumento da concentração dos íons de túlio, conforme mostra a figura 45.

Figura 45- Razão das intensidades das emissões azul e vermelho em função da concentração de Tm^{3+} excitadas com uma potência de 150 mW.

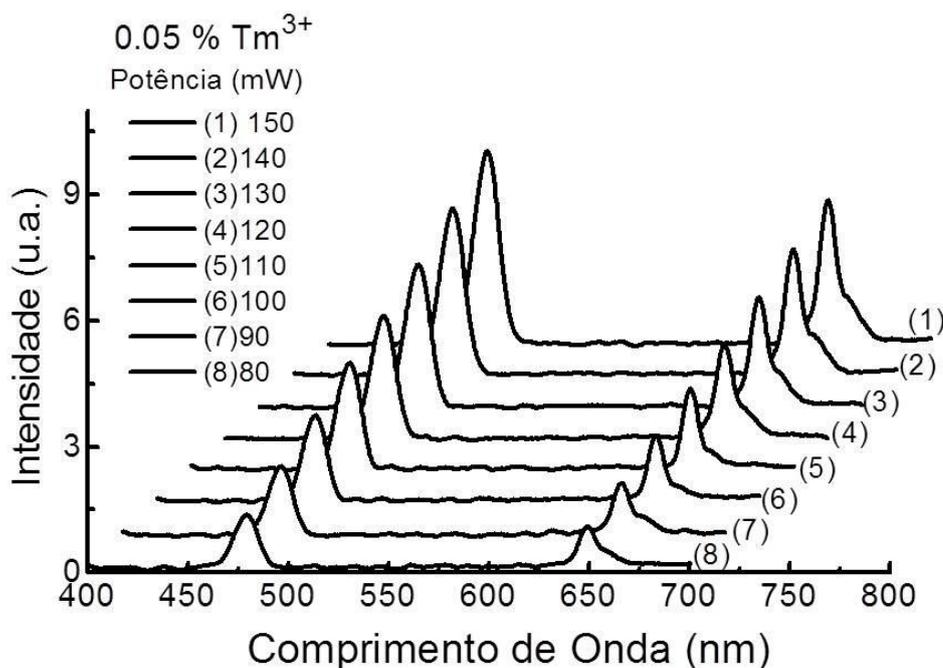


Fonte: Autora, 2020.

A partir dos resultados também foi possível investigar a dependência da intensidade das emissões em função da potência de excitação que chegava até as amostras. Sendo assim, observamos a amostra de 0.05 mol% de Tm^{3+} excitada com uma variação de potência entre 80 e 160 mW. Os espectros da evolução do comportamento

dessas emissões estão apresentados na figura 46. Podemos observar que a intensidade das emissões aumenta com o aumento da potência de excitação.

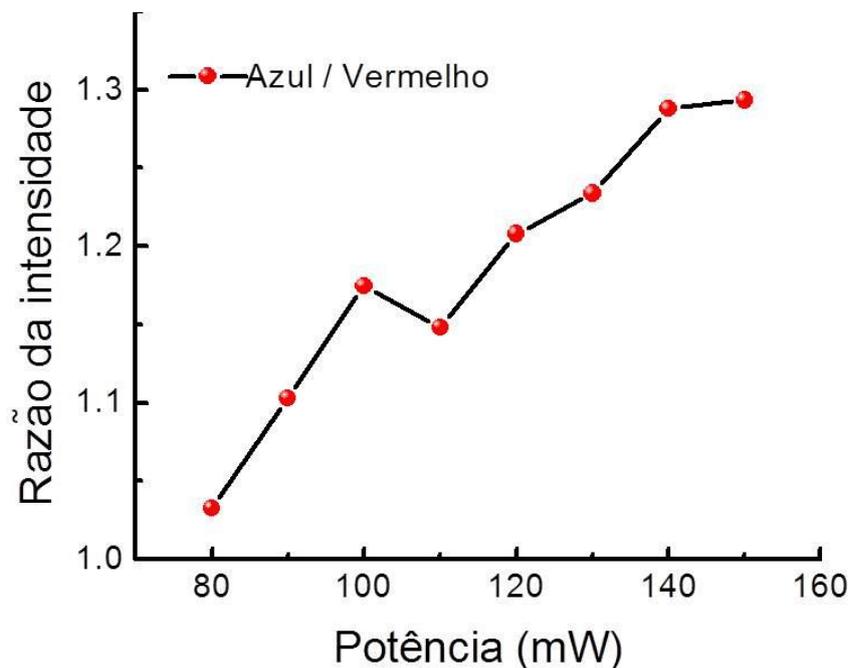
Figura 46- Espectro da evolução das emissões, por CAF, em função da potência de excitação.



Fonte: Autora, 2020.

A Figura 47 apresenta o comportamento da razão das intensidades das emissões na região do azul e do vermelho em função da potência de excitação. O resultado mostra o aumento da razão entre a intensidade das emissões na região espectral azul e vermelho com o aumento da potência de excitação. Esse comportamento é atribuído ao fato de que as componentes das emissões responsáveis pela luminescência possuem diferentes dependências da potência de excitação, pois partem de níveis de emissão diferentes, como observado no diagrama de níveis de energia.

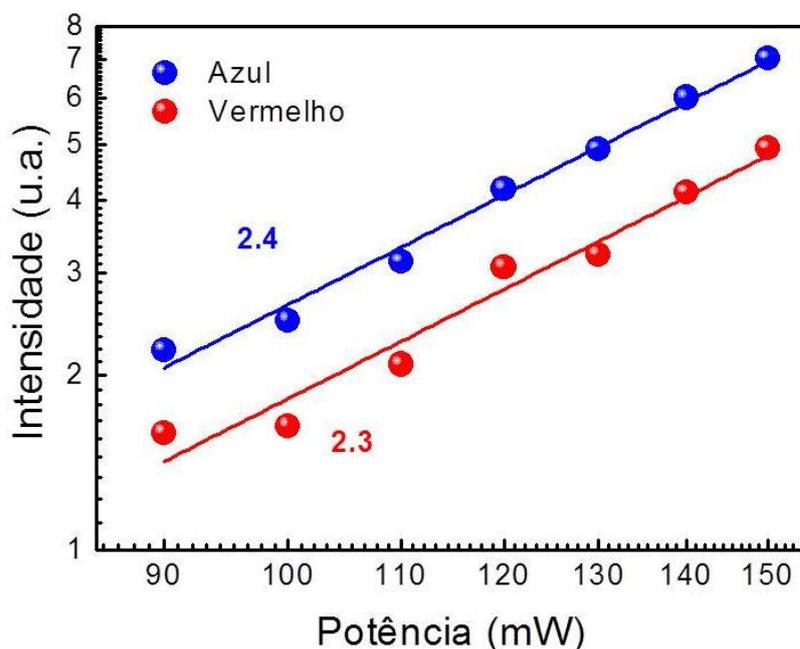
Figura 47- Razão entre a intensidade das emissões no azul e no vermelho em função da potência de excitação.



Fonte: Autora, 2020.

A dependência da intensidade das emissões geradas por CAF, em relação à potência de excitação para cada componente responsável pela geração de luz magenta é apresentada em um gráfico log-log conforme mostra a figura 48. É necessário a absorção de três fótons da fonte de excitação para população do nível de energia responsável para gerar as componentes azul, em $\lambda = 480 \text{ nm}$, e vermelha, em $\lambda = 650 \text{ nm}$, como mostra o diagrama de níveis de energia. Para a geração da emissão azul em $\lambda = 456 \text{ nm}$ é necessário à participação de dois fótons da fonte de bombeamento, enquanto para a emissão no vermelho em $\lambda = 663 \text{ nm}$ precisa-se de três fótons. O valor obtido a partir do ajuste da reta mostra um número fracionado, uma vez que consideramos a luminescência total emitida na região espectral do vermelho e do azul.

Figura 48- Gráfico log-log das intensidades das emissões de Tm^{3+} , por CAF, em relação à potência de excitação.

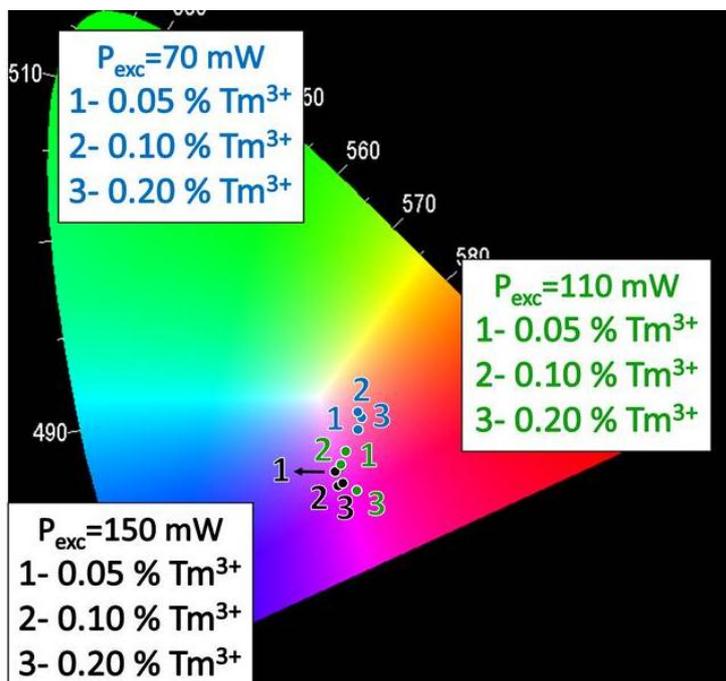


Fonte: Autora, 2020.

6.2.2 Diagrama de cromaticidade CIE-1931

De acordo com os resultados encontrados para a variação da potência de excitação das amostras vítreas monodopadas com Tm^{3+} conseguimos observar a sintonização de cores presente no diagrama de cromaticidade CIE-1931, representada pela variação na posição das amostras dentro do diagrama de cores geradas pela mudança nas coordenadas provenientes dos coeficientes tricromáticos X, Y, Z. Na figura 49 podemos observar que as coordenadas CIE mudam a partir do controle da potência de excitação assim como com a concentração dos íons dopantes. Essa variação no diagrama de cores ocorre, pois tanto a variação da concentração quanto a potência de excitação alteram a intensidade das componentes azul e vermelho geradas pelas amostras. Como o diagrama de cromaticidade mostra a luminescência total emitida pelas amostras, o que observamos no mapa são as coordenadas geradas pela combinação da intensidade dessas duas componentes, que são afetadas e conseqüentemente alteram sua tonalidade.

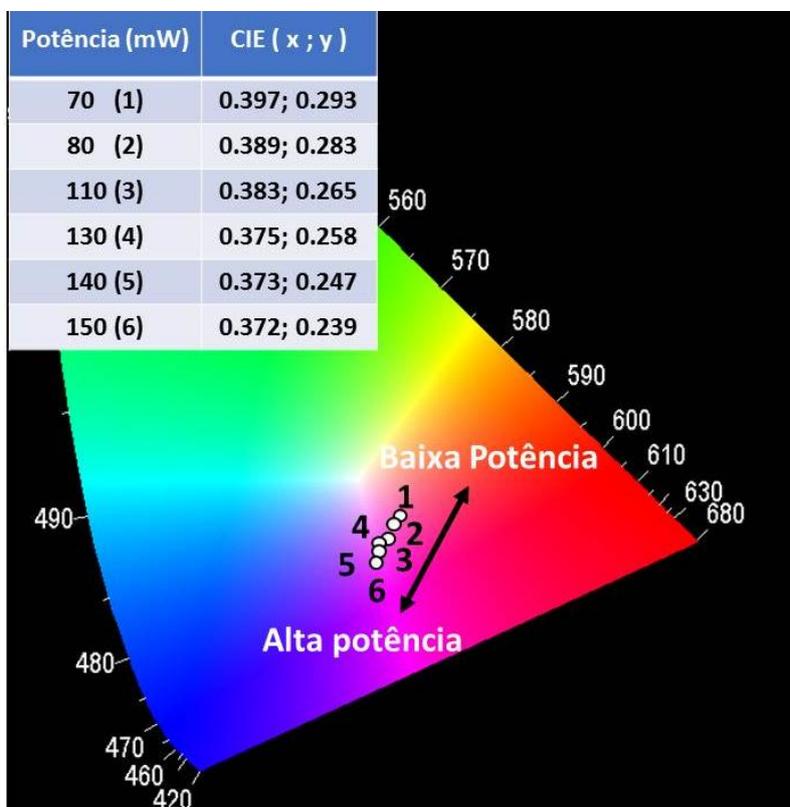
Figura 49- Diagrama de cores para as amostras de fluorogermanato em função da concentração dos íons de túlio e da potência de excitação.



Fonte: Autora, 2020.

Como podemos observar as coordenadas do diagrama CIE de todas as amostras investigadas neste trabalho residem em torno da região de tonalidade magenta devido à combinação das emissões azul e vermelha. A figura 50 mostra que para a amostra de 0.05 mol% de Tm^{3+} , quando excitada com uma potência consideravelmente baixa, as coordenadas CIE ficam na zona magenta do diagrama de cromaticidade CIE-1931 próximo à região vermelha. Com o aumento da potência de excitação, as bandas de emissão na região azul aumentam de intensidade influenciando na luminescência causando a transmissão da posição das coordenadas para a região azulada do diagrama de cor. Como o processo de excitação da emissão na região azul é mais sensível a variações na potência de excitação, ele exibe uma taxa de variação na intensidade maior do que a da emissão no vermelho. Com base neste comportamento, as emissões nestas regiões, azul e vermelho, podem ser ajustadas do vermelho para o azul variando a potência de excitação como apresentado na figura 50.

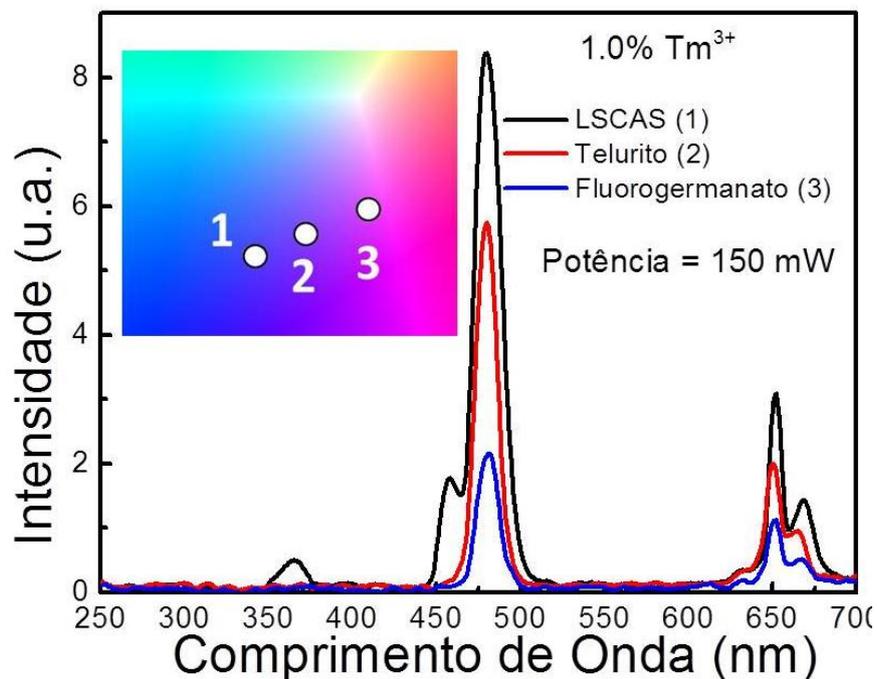
Figura 50– Diagrama de cromaticidade para a amostra de fluorogermanato 0.05 mol% de Tm^{3+} em função da potência de excitação. A tabela relaciona as potências de excitação com as coordenadas CIE.



Fonte: Autora, 2020.

A eficiência do processo de CAF para diferentes matrizes vítreas até aqui estudadas também foi examinada, conforme mostra a figura 51. Sendo assim, analisamos as matrizes de fluorogermanato, de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e telurito. Observamos que a matriz de fluorogermanato possui uma maior eficiência para a geração de luminescência magenta. As três matrizes examinadas possuem energia de fônon de $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$. Nesse contexto, conseguimos demonstrar que a matriz hospedeira desempenha um papel importante para a eficiência do processo CAF devido às propriedades mecânicas e químicas dos materiais utilizados para a preparação das amostras.

Figura 51- Espectro de emissão, por CAF, dos vidros fluorogermanato, telurito e LSCAS dopados com 1.0% de Tm^{3+} sob uma potência de excitação de 150 mW. O *inset* mostra o diagrama CIE para essas amostras.



Fonte: Autora, 2020.

Para as amostras de 1.0 % de Tm^{3+} dos vidros de LSCAS e telurito excitadas com uma potência de 150 mW, a relação da intensidade entre as emissões azul e vermelho é maior quando comparada com o vidro fluorogermanato, devido ao aumento da intensidade da emissão azul, associada com a amplitude da janela de transparência dessas matrizes em relação a matriz de fluorogermanato. No entanto, como o interesse dessa investigação é a razão da intensidade de emissão azul/vermelha, o vidro de fluorogermanato gera intensidade de luminescência azul e vermelha com uma combinação adequada de tons para produzir uma emissão total de tonalidade magenta. As coordenadas CIE da luz emitida por cada vidro pode ser observada no diagrama CIE-1931 apresentada no *inset* da figura 51, no qual é possível observar que para os vidros LSCAS e telurito as amostras residem a região azul do diagrama, enquanto que o vidro fluorogermanato está localizado na região magenta do diagrama de cromaticidade.

6.3 Conclusões

Amostras de vidros de fluorogermanato monodopadas com Tm^{3+} sob uma excitação por multicomprimentos de onda foram analisadas e emissões por conversão ascendente de frequência na região do ultravioleta e do visível foram observadas. Por meio de ajuste da potência de excitação e da concentração de íons de túlio, a luminescência emitida pelas amostras consegue compreender a região magenta no diagrama de cromaticidade CIE-1931, conseqüentemente é possível ajustar a emissão em diferentes tons de magenta.

A emissão, por CAF, e a sintonização de cor para diferentes matrizes vítreas também foram demonstradas. O resultado mostrou que a sintonização de cor, através da variação da potência de excitação e da concentração dos íons dopantes nas matrizes, indica que a matriz de fluorogermanato dopada com Tm^{3+} apresenta melhor eficiência na geração de luminescência magenta podendo ser utilizada em dispositivos fotônicos multicoloridos.

Referências bibliográficas

- [1] OLIVEIRA, A. S. et al., Frequency Upconversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped chalcogenide glass. *Applied Physics Letters*, 72, 753–755, 1998.
- [2] MEJIA, E. B.; STARODUMOV, A. N.; BARMENKOV, Y. O. Blue and infrared up-conversion in Tm^{3+} -doped fluorozirconate fiber pumped at 1.06, 1.117, and 1.18 μm . *Applied Physics Letters*, 74, 1540–1542, 1999.
- [3] BETTINELLI, M. Bright colours ahead, *Nature Nanotechnology* 10, 203–204, 2015.
- [4] JACINTO, C.; VERMELHO, M. V. D.; GOUVEIA, E. A.; de ARAUJO, M. T. Pump-power-controlled luminescence switching in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped water-free low silica calcium aluminosilicate glasses. *Applied Physics Letters*, 91, 071102, 2007.
- [5] OLIVEIRA, S. L. High fluorescence quantum efficiency of 1.8 μm emission in Tm^{3+} -doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry. *Applied Physics Letters*. 84, 359, 2004.
- [6] PEREIRA, A.F. et al. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped NaNbO_3 nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 13, 65–71, 2015.
- [7] QUIN, G. et al. Intense ultraviolet upconversion luminescence from Yb^{3+} and Tm^{3+} codoped amorphous fluoride particles synthesized by pulsed laser ablation. *Optics Communications*. 242, 215–219, 2004.
- [8] RICHARDS, B. et al. Infrared emission and energy transfer in Tm^{3+} , $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ -doped tellurite fiber. *Optics Express* 15, 6546–6551, 2007.
- [9] GOUVEIA-NETO, A. S. et al., 1.319 μm excited intense 800 nm frequency upconversion emission in Tm^{3+} -doped fluorogermanate glass. *Applied Physics Letters*. 107, 211103, 2015.
- [10] QUINTANILLA, M. et al. Tuning from blue to magenta the up-converted emissions of $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals. *Nanoscale* 3, 1046–1052, 2011.

- [11] GOINS, G. D. et al. Photomorphogenesis, photosynthesis, and seed yield of wheat plants grown under red light-emitting diodes (LEDs) with and without supplemental blue lighting. *Journal of Experimental Botany*, 48, 1407–1413, 1997.
- [12] SILVA, M. M. A. et al. The effect of spectral light quality on *in vitro* culture of sugarcane. *Act. Sci. Biological Sciences*, 38, 157–161, 2016.
- [13] JACINTO, C. et al. Pump-power-controlled luminescence switching in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped water-free low silica calcium aluminosilicate glasses. *Applied Physics Letters*. 91, 071102, 2007.

CAPÍTULO 7

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste trabalho as características luminescentes de amostras vítreas de telurito dopadas com os íons terras-raras $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e LSCAS e fluorogermanato monodopadas com Tm^{3+} foram obtidas através da excitação que explora o processo de espalhamento Raman estimulado gerado em uma fibra óptica. Analisamos a geração de luminescência por conversão ascendente de frequência (CAF) nas amostras em função da concentração dos íons dopantes na matriz hospedeira e da potência de excitação. Os mecanismos de interação entre os íons presentes nas matrizes também foram investigados.

Com relação à concentração dos íons nas amostras de telurito codopadas com Tm^{3+} e Er^{3+} observamos que com o aumento da concentração do íon érbio, mesmo o túlio possuindo uma concentração fixa, há uma redução na intensidade das emissões desse íon demonstrando o processo de transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Observamos que a luminescência por CAF gerada por essa matriz possui coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE-1931 próximas ao branco verdadeiro alcançando uma temperatura de cor entre 4000-6500 K.

O resultado obtido para a matriz de LSCAS monodopada com Tm^{3+} mostrou a geração de uma intensa radiação na região do ultravioleta por CAF devido à combinação de características da matriz hospedeira LSCAS com o mecanismo de excitação eficiente para os íons de Tm^{3+} . Esses fatores tornaram possível a população de níveis excitados de maior energia localizados na região ultravioleta do espectro, processo que exige a participação de até cinco fótons da fonte de bombeamento. Nas amostras de LSCAS monodopadas com túlio observamos o processo de RC entre os íons Tm^{3+} - Tm^{3+} presentes na matriz. O processo de RC foi responsável pela diminuição na intensidade das emissões para amostras com altas concentrações do íon ativo na matriz.

Para as amostras de fluorogermanato monodopadas com Tm^{3+} , ajustando a concentração dos íons de túlio e a potência de excitação, verificamos que a luminescência gerada por essas amostras pode ser ajustada entre as regiões azul e vermelha do diagrama de cor CIE-1931. A razão entre a intensidade das emissões nas regiões azul e vermelha gera uma sintonização de tons magentas. As amostras de fluorogermanato monodopadas com Tm^{3+} apresentam três rotas de relaxação cruzada entre os íons de túlio.

Observamos que a luminescência gerada por esses materiais proporcionam uma sintonia de cores apresentadas através do diagrama de cromaticidade CIE-1931, que percorrem as regiões do branco, azul, magenta e vermelho. Os resultados obtidos sugerem que a tonalidade de cor emitida pelas matrizes vítreas dopadas com os íons túlio e/ou érbio aqui relatadas são candidatas promissoras para aplicações em dispositivos fotônicos.

ANEXO

Lista de publicações durante o doutorado

White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency upconversion in Tm³⁺/Er³⁺-codoped glass.

C. M. Trindade, R.T. Alves, F. de A.M.G. Rego-Filho, A.S. Gouveia-Neto

Journal of Solid State Chemistry, Vol. 255, 13-16, 2017.

UV-visible-NIR light generation through frequency upconversion in Tm³⁺-doped low silica calcium aluminosilicate glasses using multiple excitation around 1.2 μm.

C.M. Trindade, F.G. Rego-Filho, N.G.C. Astrath, C. Jacinto, A.S. Gouveia-Neto

Journal of Solid State Chemistry 260, 147–150, 2018.

Tunable reddish to magenta upconversion luminescence in Tm³⁺-doped glass.

Camyla M. Trindade, Rafaela T. Alves, and Artur S. Gouveia-Neto

Optical Engineering 57, 9, 097104, 2018.

Tunable greenish to reddish luminescence and two-way energy transfer in Ho³⁺ and Pr³⁺ doped TeO₂:ZnO glass.

C.M. Trindade, R.T. Alves, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto

Optical Materials 99, 109574, 2020.

Spectroscopic evaluation of Er³⁺-to-Sm³⁺ energy transfer in TeO₂:ZnO glass under NIR/VIS excitation.

I.R.S.C. da Paz, C.M. Trindade, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, F.G. Rego-Filho

Chemical Physics Letters 739, 136971, 2020.

White light generation and energy transfer in Tm³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺-doped 60TeO₂.40ZnO glasses.

R.T. Alves, C.M. Trindade, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto

Journal of Luminescence 227, 117543, 2020.