



Universidade de Brasília
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Doutorado em Física

**Estudo de matrizes vítreas dopadas com íons de terras raras
e/ou pontos quânticos de sais de chumbo**

Valdeir Antônio da Silva

Brasília - 2017

“ESTUDO DE MATRIZES VÍTREAS DOPADAS COM ÍONS DE TERRAS RARAS E/OU PONTOS QUÂNTICOS DE SAIS DE CHUMBO.”

Por

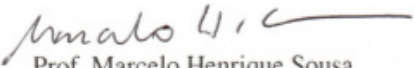
Valdeir Antônio da Silva

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada por:


Prof. Paulo César de Moraes
IF/UnB


Prof. Natália Coelho de Sena
IFB


Prof. Marcelo Henrique Sousa
FCE/UnB


Prof. Jorlandio Francisco Felix
IF/UnB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

Epígrafe

*A vida nada mais é do que uma questão de grau de liberdade
e a morte é a perda de alguns destes.*

Valdeir A. Silva

Dedicatória

DEDICO,

Ao meu sempre querido e lembrado pai **Gregório Antônio da Silva**,
 (“in memoriam”);

À minha maravilhosa mãe **Maria Edith Martins Silva** pelos ensinamentos de vida,
pelo incentivo, pela confiança e por acreditar na **Educação** como agente de
transformação, mesmo não conhecendo as principais teorias de ensino;

À minha esposa **Maria Lourença**, pela força, confiança, amizade,
amor e paciência;

Aos meus filhos **Arthur Felipe** e **Kaline Lara**, por existirem;

Aos meus irmãos **José Waldemar**, **Valdete**, **José Valdo**, **Valter** e **Valdinei**,
pela união, amizade e carinho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida e pelas possibilidades que me foram concedidas, tornando possível a conclusão de mais uma etapa em minha vida;

À minha família pelo apoio, carinho, compreensão, companheirismo e por acreditar nesse ideal;

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Paulo C. de Moraes e Prof. Dr. Noelio O. Dantas, pela orientação, dedicação, competência, ensinamentos, paciência e amizade durante a realização desse trabalho;

Ao Prof. Dr. José Waldemar pela imprescindível prontidão em discutir Inferência Bayesiana e pela presteza em responder questões talvez ingênuas de minha parte;

Ao Prof. Dr. Sebastião William e ao amigo Tiago de Jesus e Castro do Instituto de Física da UnB, pelas medidas de Raman, PL e de AO, e pela disponibilidade de discutir resultados;

Ao Prof. Dr. José A. H. Coaquira do Instituto de Física da UnB, pela presteza em disponibilizar fornos elétricos, os quais foram utilizados nas sínteses e nos tratamentos térmicos referente aos resultados apresentados e discutidos Nessa tese;

A todxs¹ os Professorxs que já tive na vida, fora e dentro da academia. Em especial xs Professorxs que tive no Instituto de Física da UnB, pela oportunidade de aprender e conviver;

Xs queridxs amigxs conquistadx no IF–UnB que não me atrevo escrever os nomes para não esquecer ninguém. Eles sabem quem são;

Xs funcionárixs do IF–UnB: Sandra, Daniel e Tales. Ao Edilson da oficina mecânica, pela confecção do dispositivo de resfriamento rápido utilizado nas sínteses das amostras;

¹Entenda que o “x” contempla a variação de gênero, masculino/feminino (a/o, aos/as, as/es).

Resumo em Português

Nesse estudo matrizes vítreas baseadas em óxidos, dopadas com íons de terras raras e/ou pontos quânticos de sais de chumbo, foram sintetizadas pelo tradicional método de fusão e investigadas por medidas experimentais.

A matriz vítrea LBA foi sintetizada e dopada com íons de Nd^{3+} . Os parâmetros espectroscópicos correspondentes foram obtidos pela teoria de Judd-Ofelt (JO) utilizando o método dos mínimos quadrados. Além disso, essa mesma matriz com 2% de Nd_2O_3 (concentração fixa) foi co-dopada com diferentes concentrações de TiO_2 , sendo esse um agente de variação do campo cristalino. Os parâmetros espectroscópicos foram investigados utilizando Inferência Bayesiana. Uma abordagem inovadora que não é apresentada na literatura.

A matriz SNABP foi sintetizada com dopagem de íons de Yb^{3+} e/ou pontos quânticos de sais de chumbo e investigada. Essas amostras foram avaliadas quanto à possibilidade de desenvolvimento de dispositivos refrigeradores ópticos de estado sólido. Sendo essa a segunda inovação apresentada nessa tese.

As amostras foram caracterizadas experimentalmente por medidas de densidade, índice de refração, absorção óptica, fotoluminescência, análise térmica diferencial e micro espectroscopia Raman. Os parâmetros de intensidade de JO, Ω_λ , para amostras dopadas com Nd^{3+} e/ou co-dopadas com TiO_2 , se mostraram sensíveis às variações do campo cristalino, sugerindo que íons de TR podem atuar como sondas estruturais. As amostras dopadas com Yb^{3+} apresentaram cauda de refrigeração significativa, em torno de 1007 *nm*, revelando-se promissoras para aplicação em refrigeração óptica. Nanocristais de PbS foram sintetizados com sucesso e apresentaram propriedades de confinamento quântico, com o deslocamento da emissão para maiores comprimentos de onda em função do aumento do tamanho.

Foi observado deslocamento Stokes relativamente grande (~ 140 *nm*), que pode comprometer a refrigeração óptica em PQs de PbS em específico. Contudo, a co-dopagem (PQs + Yb^{3+}), mostrou-se interessante, uma vez que essas amostras apresentaram processo de transferência de energia (PQs \rightarrow Yb^{3+}) podendo potencializar a refrigeração óptica com íons de Yb^{3+} como centros refrigeradores.

Resumo en Esperanto

En ĉi tiu studo glasojn matricojn bazitaj en oksidoj estis sintezita per tradicia metodo de fandado kaj enketita per eksperimentaj mezuroj, dopita kun rara tero jonoj kaj/aŭ kvantumaj punktoj el plumbo saloj.

La LBA glason matricoj estis sintezita dopita kun Nd^{3+} jonoj. El optika parametroj estis akiritaj de teorio Judd-Ofelt (JO) uzante la metodo de kvadrataj minimumoj. Plue, la sama glaso matricoj kun 2% de Nd_2O_3 (konstanta koncentriĝo) estis ko-dopita kun malsamaj koncentriĝoj de TiO_2 , kaj ĉi farante ŝanĝon agento kristalo kampo. Optika parametroj estis enketitaj uzante konkludaj el Bayes kiel nova alproksimiĝo. Noviga alproksimiĝo kiu ne prezentis en la literaturo.

La glason matricoj SNABP estis sintezita dopita kun Yb^{3+} jonoj kaj/aŭ kvantumaj punktoj de plumbo saloj kaj enketis. Tiuj provaĵoj estis taksitaj kiam la eblon de disvolvi optikaj aparatoj de solida stato refrigeradores. Ĉi esti alia novigado prezentis en ĉi tiu tezo

La provaĵoj estis karakterizitaj per eksperimentaj mezuroj kiel de denseco, refrakta indico, optika sorbado, spektro luminesko, diferenciala termika analitiko kaj mikro Raman spektroskopio. La JO intenseco parametroj, Ω_λ , por provaĵoj dopita kun Nd^{3+} kaj/aŭ ko-dopita kun TiO_2 , estis sentema al varioj de la kristala kampo, sugestante ke TR jonoj povas agi kiel strukturaj enketoj. La provaĵoj dopita kun Yb^{3+} montris signifan malvarmigon vosto, ĉirkaŭ 1007 nm sugestante promesplena por optika malvarmigo. PbS nanokristaloj estis sintezita sukcese kaj montris kvantuma enfermo propriaĵoj kiel la ofseto de la emisió por longaj ondolongoj depende lia grandeco.

Relative grandaj Stokes ŝanĝon estis observita (~ 140 nm) kiu povas kompromisi la optika malvarmigo en PQs el PbS en aparta. Tamen, la ko-dopaje, PQs + Yb^{3+} , montriĝis interesa, ĉar tiuj provaĵoj montris energion translokiga procezo PQs \rightarrow Yb^{3+} povas plibonigi la optika malvarmigo kun Yb^{3+} jonojn kiel fridujoj centroj.

Abstract in English

In this study, oxide-based vitreous matrices were synthesized and investigated by the traditional fusion method and investigated by experimental measures, doped with rare earth ions (TR) and/or quantum dots (PQs) of lead salts.

The LBA vitreous matrix was synthesized and doped with Nd^{3+} ions. The spectroscopic parameters were obtained by Judd-Ofelt (JO) theory using the least squares method. The LBA matrix doped with 2% Nd_2O_3 (fixed concentration) was co-doped with different TiO_2 content, which is a variant of the crystalline field. The spectroscopic parameters were investigated using Bayesian inference as a new approach. An innovative approach that is not presented in the literature.

The SNABP glass matrix was synthesized with Yb^{3+} ion and/or quantum dots of lead salts doping and investigated. These samples were evaluated for exploring the development of solid state optical refrigeration devices. This is another innovation presented in this thesis.

The samples were experimentally characterized by mass density, refractive index, optical absorption, photoluminescence, differential thermal analysis and micro Raman spectroscopy measurements. The JO intensity parameters (Ω_λ) for samples doped with Nd^{3+} and/or co-doped with TiO_2 , were sensitive to variations of the crystalline field, suggesting that TR ions could act as structural probes. Samples doped with Yb^{3+} showed significant refrigeration tail, around 1007 nm, suggesting promising application in optical refrigeration. Nanocrystals of PbS were successfully synthesized and presented quantum confinement properties as the emission shift for longer wavelengths as the size increases.

A relatively large Stokes shift (~ 140 nm) was observed that could compromise optical cooling in PQs of PbS. However, the co-doping, QDs + Yb^{3+} , proved to be of interest, once these samples showed energy transfer process (QDs \rightarrow Yb^{3+}) which could enhance optical refrigeration with Yb^{3+} ions as cooling centers.

Sumário

Epígrafe	i
Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
Resumo em Português	iv
Resumo en Esperanto	v
Abstract in English	vi
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos e Siglas	xiv
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
1.2 Estrutura de Apresentação da Tese	3
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Vidros	5
2.1.1 Definição de Vidro	5
2.1.2 Vidros Óxidos	6
2.1.3 Vidros Fluoretos	8
2.1.4 Propriedades Térmicas dos Vidros	10
2.1.5 Nucleação e Crescimento de Cristais em Vidros	12
2.2 Teoria de Judd–Ofelt	14
2.2.1 Probabilidade de Emissão Espontânea ou Taxa de Transição Radiativa	17
2.2.2 Tempo de Vida	18

2.2.3	Razão de Ramificação ou Taxa de Branching	19
2.2.4	Secção Eficaz de Emissão	19
2.2.5	Eficiência Quântica	19
2.3	Processos de Transição Eletrônica	19
2.3.1	Decaimento Multi-fônon	20
2.3.2	Relaxação Cruzada	20
2.4	Refrigeração Óptica de Sólidos	21
2.4.1	Refrigeração Óptica com Íons Terras Raras	25
2.4.2	Refrigeração Óptica em Pontos Quânticos	28
2.4.3	Técnicas Experimentais para Caracterização do Processo de Refri- geração Óptica de Sólidos	30
3	Metodologia Experimental	32
3.1	Procedimentos Experimentais	32
3.1.1	Estequiometria e Síntese das Amostras	32
3.1.2	Processamento das Amostras	36
3.1.3	Tratamento Térmicos	36
3.1.4	Caracterização Experimental	37
4	Resultados e Discussões	39
4.1	Dopagem bem-sucedida do sistema vítreo $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ com Nd^{3+} : Caracterização óptica e cálculo Judd-Ofelt	39
4.2	Cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt via Inferência Baye- siana: Uma nova abordagem	50
4.3	Avaliação da refrigeração óptica de sólidos no sistema vítreo SNABP do- pado com Yb^{3+} e/ou pontos quânticos de PbS	61
5	Considerações Finais	74
5.1	Conclusões Gerais	74
5.2	Trabalhos Futuros	75
5.3	Financiamento	75
	Bibliografia	76
	Apêndice	85

A Íons de Terras Raras	86
A.1 Definições e Símbolo Termo	86
A.2 Tabela de Carnall et. al.	91
B Ajuste e Programação	92
B.1 Ajuste de Curvas	92
B.2 Método dos Mínimos Quadrados em R	95
B.3 Inferência Bayesiana em R	98

Lista de Figuras

2.1	Representação bidimensional: a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal hipotético A_2O_3 , b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade. Na figura os íons maiores em azul e os menores em cinza, representam os átomos de oxigênio (O) e os cátions (A), respectivamente (figura adaptada de [1]).	6
2.2	Comparativo entre as faixas de tipicas de transmissão para vidros óxidos e fluoretos.	10
2.3	Definição de temperatura de transição vítrea T_g . a) Variação do volume específico em função da temperatura, b) Variação do calor específico em função da temperatura (l : líquido; ls : líquido super resfriado; c : cristal; v : vidro) [2].	11
2.4	Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ [2].	12
2.5	Variação da energia livre Δg_r para formação de um núcleo em função do raio r	13
2.6	Esquema representativo de relaxação cruzada entre íons vizinhos (figura adaptada de [3]).	21
2.7	Diagrama esquemático de retirada de energia do material hospedeiros pela ação dos centros refrigeradores.	23
2.8	Esquema representativo de um ciclo de refrigeração óptica de estado sólido.	24
2.9	Diagrama de energia dos íons Yb^{3+} [4].	25
2.10	Sistema de quatro níveis de energia para um refrigerador óptico tendo como base o diagrama de energia dos íons Yb^{3+} [4].	26
2.11	Região passível de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico (figura adaptada da ref. [5]).	29

2.12	Ciclo de refrigeração óptica para semicondutores considerando estados dentro da banda de energia proibida.	30
3.1	Esquema experimental de sínteses de vidros pelo tradicional método de fusão, em ordem cronológica.	34
4.1	Espectros de absorção óptica da matriz vítrea LBA não dopada ($x = 0,0$) e dopada ($x = 5,0$) % em massa de Nd_2O_3	42
4.2	Comportamento dos parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ em função da concentração nominal (x) de Nd_2O_3 na matriz vítrea LBA. . . .	43
4.3	Espectros de fotoluminescência da matriz vítrea LBA com 5 % em massa de Nd_2O_3	45
4.4	Espectros Raman da amostra não dopada ($x = 0$) e dopadas com $x = 3,0$ e 5,0 % em massa de Nd_2O_3 . O diagrama exhibe um possível processo de transição não-radiativa ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ por decaimento multi-fônon, considerando o modo vibracional mais energético da matriz (1462 cm^{-1}).	47
4.5	Termograma (DTA) da matriz LBA não dopada ($x = 0$) e dopada com concentrações crescente de Nd_2O_3 . Note o deslocamento de $T_{C2} \rightarrow T_m$ com o aumento da concentração de neodímio.	49
4.6	Perfis de densidade de probabilidade dos Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) para cada concentração x de TiO_2 (% em massa).	56
4.7	Comportamento dos parâmetros de intensidade $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ em função do aumento da concentração de TiO_2 . A concentração de Nd_2O_3 foi mantida constante (2,0 %).	57
4.8	Taxas de transição radiativas do estado ${}^4F_{3/2}$ para o ${}^4F_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{9/2}$ em função da concentração de TiO_2 , enquanto a concentração de Nd_2O_3 é mantida constante (2,0 %).	58
4.9	Espectros Micro Raman em função da concentração de TiO_2 , enquanto a concentração de Nd_2O_3 permanece constante.	60
4.10	Curva de análise térmica diferencial (curva DTA) da matriz vítrea SNABP ($x = 0$), sem tratamento térmico prévio.	62
4.11	Difractograma da matriz vítrea SNABP ($x = 0$), sem tratamento térmico prévio.	63
4.12	Absorção óptica da matriz vítrea SNABP ($x = 0$) tratada termicamente à 500°C , por tempos crescente de 0, 2, ...,12h.	64

4.13	Absorção óptica da amostra SNABP + 2,0Yb ₂ O ₃ (% em massa) normalizada pelo máximo da absorção em 975 nm.	65
4.14	Análise do comprimento de onda médio da fotoluminescência, λ_F , para amostra SNABP + 2,0Yb ₂ O ₃ (% em massa).	66
4.15	Curvas de absorção óptica (AO) das amostras SNABP + xYb ₂ O ₃ , para diferentes concentrações x de Yb ₂ O ₃	66
4.16	Espectros de absorção óptica da amostra SNABP + 2S (% em massa) em função do tempo de tratamento térmico.	67
4.17	Exemplo de ajuste do espectro de absorção óptica da amostra SNABP + 1,5S (% em massa) tratada termicamente por 10h.	68
4.18	Fotoluminescência da amostra SNABP + 1,5S (% em massa) para diferentes tempos de tratamento térmico.	69
4.19	Absorção óptica (ajuste Gaussiano) e fotoluminescência (curva experimental) da amostra SNABP + 1,5S (% em massa), tratada termicamente por 10h a 500 °C.	70
4.20	Absorção óptica da matriz SNABP co-dopada, submetida a 500 °C por tempos crescentes.	71
4.21	Fotoluminescência da matriz SNABP co-dopada, submetida a 500 °C por tempos crescentes.	72
4.22	Observação de um provável processo de transferência de energia PQ _s →Yb ³⁺	73
A.1	Diagrama dos níveis de energia do íon Yb ³⁺ . Adaptado do trabalho de Dieke [6].	88
A.2	Diagrama dos níveis de energia do íon Nd ³⁺ . Adaptado do trabalho de Dieke [6].	89
B.1	Exemplo de ajuste no espectro de absorção óptica da amostra LBA + 2,0Nd ₂ O ₃ + 5,0TiO ₂ (% em massa).	92

Lista de Tabelas

2.1	Principais sistemas vítreos fluoretos estudados, como as composições químicas nominais e as temperaturas características [7].	9
3.1	Cálculo de composição química nominal para a matriz LBA	33
3.2	Cálculo de composição química nominal para a matriz SNABP	33
3.3	Características comerciais dos reagentes utilizados nesse trabalho.	35
3.4	Características dos elementos químicos utilizados nesse trabalho.	35
4.1	Parâmetros de intensidade $\Omega_\lambda (\times 10^{-20} \text{cm}^2)$ comparando com outros sistemas vítreos dopados com Nd_2O_3	44
4.2	Probabilidade de Transição $A(^4F_{3/2}, ^4I_{J'})$, taxa de ramificação $\beta(^4F_{3/2}, ^4I_{J'})$, seção de emissão $\sigma(^4F_{3/2}, ^4I_{J'})$, eficiência quântica η , qualidade espectroscópica χ , tempo de vida experimental e calculado τ_{cal}, τ_{exp} das amostras para cada concentração nominal x de Nd_2O_3	46
4.3	Densidade ρ , índice de refração I_R , qualidade espectroscópica χ , intensidade da banda de absorção óptica O–H em 2920 nm e a eficiência quântica η , para cada concentração de TiO_2 , enquanto a concentração de Nd_2O_3 permanece constante (2,0 % em massa).	59
4.4	Parâmetros das curvas de absorção, para diferentes concentrações de Yb_2O_3 , no que tange a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	67
4.5	Parâmetros associados à absorção dos cristais de PbS, obtidos via ajuste dos espectros de absorção óptica. Exceto λ_F , que é obtido a partir do espectro de fotoluminescência.	68
A.1	Propriedades dos íons de terra rara no estado trivalente TR^{3+} [8].	90
A.2	Transições eletrônicas $4f$ e os elementos de matriz, $U^{(\lambda)}$, para o íon Nd^{3+}	91

Lista de Símbolos e Siglas

$A(J, J')$	Probabilidade de transição radiativa
E_0	Energia do estado fundamental
I_r	Índice de refração do meio
S_{teo}^{DE}	Intensidade de transição de linha (line strength)
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de <i>melt</i>
$U^{\lambda=2,4,6}$	Elementos de matriz de Carnall et. al. [9, 10]
ΔT	Variação da temperatura
ΔV	Variação do volume específico
Δg_r	Variação da energia livre de Gibbs \times raio
Δg_s	Variação da energia livre de Gibbs \times área superficial
Δg_v	Variação da energia livre de Gibbs \times volume
Δl	Variação do momento angular
Δm	Variação do momento magnético
Γ	Velocidade da reação (equação de Arrhenius)
$\Omega_{\lambda=2,4,6}$	Parâmetros de intensidade
$\alpha(\nu)$	Coefficiente de absorção em função da frequência
\bar{A}	Massa molecular média da matriz
$\beta(J, J')$	Taxa de ramificação

χ	Qualidade espectroscópica
η	Eficiência quântica
\hbar	Constante de Planck dividida por 2π , ou seja, $\hbar = h/2\pi$
$\lambda_{médio}$	Comprimento de onda médio da fotoluminescência
$ f^N\psi_{J'}\rangle$	Estado final
$ f^N\psi_J\rangle$	Estado inicial
ν_p	Frequência central do pico
ρ_m	Densidade do meio (nesse caso, matriz vítrea)
$\sigma(J, J')$	Secção transversal de emissão
τ_{cal}	Tempo de vida radiativo calculado
τ_{exp}	Tempo de vida radiativo experimental
ξ	Fator de correção do campo local
$f_{ed}(J, J')$	Força do oscilador para uma transição via dipolo elétrico
$f_{md}(J, J')$	Força do oscilador para uma transição via dipolo magnético
h	Constante de Planck, no CGS: $h = 6,6260693(11) \times 10^{-27} erg.s$
n_m	Índice de refração do meio da matriz
AO	Absorção Óptica
DLT	<i>Differential Luminescence Thermometry</i> ou Termometria Luminescente Diferencial
DROES	Dispositivos Refrigeradores Ópticos de Estado Sólido
DRX	Difração de Raio-X
DTA	<i>Differential thermal analysis</i> ou Análise Térmica Diferencial
IF-UnB	Instituto de Física da Universidade de Brasília
JO	Abreviação para citar os autores Judd [11] e Ofelt [12]

LBA	Nome fantasia para o sistema vítreo $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, formado pelas letras iniciais de cada óxido
LNMIS	Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores
MV	Sigla genérica para matriz vítrea
N	Número de íons por cm^3
N_A	Número de Avogadro
PBD	<i>Photothermal Beam Deflection</i> ou Deflexão de Feixe Fototérmica
PL	Fotoluminescência
PQ	Ponto Quântico
PQs	Pontos Quânticos
R	Constante universal dos gases
ROS	Refrigeração Óptica de Sólido
SNABP	Nome fantasia para o sistema vítreo $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$, formado pelas letras iniciais de cada óxido
TR	Terra rara
Z	Número atômico
ZBLAN	Nome fantasia para o sistema vítreo $\text{ZrO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$, formado pelas letras iniciais de cada óxido

Capítulo 1

Introdução

O Vidro é um material reciclável, transparente na região do visível, rígido quando à temperatura ambiente e maleável quando aquecido tornando-se moldável. Ademais, o vidro é impermeável, isolante elétrico e inerte, apresentando alta durabilidade e produzido com recursos abundantes na natureza [2]. Os vidros possuem estequiometria aberta¹, característica essa que permite ajustar as propriedades físico-químicas do material às aplicações tecnológicas de interesse. O vidro é um material isotrópico, macroscopicamente, que apresenta as mesmas propriedades físicas em todas as direções. Esse material de amplas possibilidades é raramente produzido por síntese natural, mas tem sido manipulado e investigado desde antes de Cristo [2].

Sistemas vítreos têm sido usados como matrizes hospedeiras de íons de terras raras (TR) e de pontos quânticos (PQs) semicondutores. Esses podem produzir propriedades espectroscópicas altamente atraentes, tanto em aspectos fundamentais como para a aplicabilidade tecnológica. Íons de TR podem ser facilmente incorporados em várias matrizes vítreas, tais como vidros fosfatos, germanatos, vanadatos e boratos, que permitem que suas propriedades ópticas únicas sejam extensivamente investigadas. Por outro lado, cristais em nanoescala apresentam propriedades únicas e muitas vezes surpreendentes, causadas por efeitos de redução de tamanho previstos pela mecânica quântica [13, 14].

Sistemas vítreos dopados podem ser utilizados como conversores de energia solar, lasers, refrigeradores ópticos de estado sólidos, fibras ópticas e outros diversos tipos de guias de ondas, uma vez alcançado o melhoramento químico e a estabilidade térmica e mecânica que são adequados e necessários para a fabricação de dispositivos ópticos [15–18].

A refrigeração óptica de sólidos (ROS), em particular, é baseada na emissão anti-

¹Entenda estequiometria aberta como mistura não estequiométrica, ou seja, as quantidades de cada reagente não obedecem proporções definidas.

Stokes. Essa possibilidade foi proposta em 1929 por Pringsheim e enfrentou muito ceticismo no início do seu entendimento² [19].

Poucos grupos têm se dedicado a essa área de pesquisa. Principalmente devido à dificuldade de obter amostras com pureza adequada e a estrutura de caracterização necessária. Durante esses quatro anos de doutorado encontramos dois grupos principais; *i*) o grupo coordenado pelo Prof. Richard Epstein (epstein@lanl.gov), Los Alamos National Laboratory, The University of New Mexico, Los Alamos, New Mexico, USA, o que é pioneiro em medidas experimentais nesse assunto, *ii*) o grupo coordenado pelo Prof. Raman Kashyap (raman.kashyap@polymtl.ca), Canada Research Chair in Future Photonics Systems, Polytechnique Montréal, Montréal, Quebec, Canadá, do qual faz parte o brasileiro Prof. Elton Soares de Lima Filho, que agradeço pela disponibilidade em responder algumas dezenas de perguntas. No Brasil, pelo que nos consta, temos um trabalho dos Professores Paulo C. Morais (orientador) e Noelio O. Dantas (co-orientador) em colaboração com o Prof. Raman Kashyap [20] e outro do Prof. Junior Silva Reis (UEMS) e colaboradores fruto da pesquisa de doutorado dele [21]. Sendo assim, essa é apenas a segunda tese no Brasil a abordar esse assunto.

Deixando as bases teóricas da refrigeração óptica para um momento oportuno (Seção 2.4), percebe-se as amplas possibilidades para sistemas vítreos. Desde aplicações popularizadas como janelas de casas e carros, espelhos, portas e óculos, até aplicações mais sofisticadas como materiais dopados com íons de TR para meios ativos usado na fabricação de Lasers e Dispositivos Refrigeradores Ópticos de Estado sólido (DROES). Os DROES possuem uma larga gama de possibilidades, são aplicáveis de satélites a aparelhos de tamanho reduzido, onde a ausência de vibrações mecânicas, de partes móveis e tempo de vida de operação relativamente longo são importantes [22].

²Na verdade enfrenta até hoje.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar e investigar matrizes vítreas (MV) dopadas com íons de terras raras (TR) e/ou pontos quânticos (PQs) de sais de chumbo.

1.1.2 Objetivos Específicos

Apresentam-se a seguir os objetivos específicos para que se cumpra o objetivo geral citado:

- i) Sintetizar os sistemas: **1°)** MV + TR, **2°)** MV + PQs e **3°)** MV + TR + PQs;
- ii) Submeter as amostras sintetizadas a tratamentos térmicos para crescimento de pontos quântico, quando for o caso;
- iii) Realizar medidas experimentais a fim de comprovar a incorporação dos íons de TR, a cinética de crescimento dos PQs e o comprimento de onda médio da emissão, dentre outros detalhes;
- iv) Analisar os resultados obtidos por aplicação dos cálculos de Judd–Ofelt (JO) [11,12], estudar a aplicabilidade desses sistemas e divulgar os resultados junto à comunidade científica.

1.2 Estrutura de Apresentação da Tese

No capítulo **Capítulo 2** são abordados modelos teóricos necessários para análise e discussão dos resultados apresentados no **Capítulo 4**, sendo este estruturado em forma de artigos, publicados ou em fase de avaliação. Por esse motivo as introduções de cada seção de resultados podem parecerem repetitivas, no entanto necessária.

No **Capítulo 3** são apresentadas as matrizes vítreas utilizadas, o método de síntese, a metodologia de preparo, bem como as técnicas de caracterizações utilizadas para estudo das propriedades físicas das amostras.

No **Capítulo 5** são apresentadas as considerações finais; conclusões gerais, trabalhos futuros e financiamento. Por fim, no **Apêndice** é revisado as principais características dos íons de terras raras, os códigos fonte do cálculo de mínimos quadrados e Inferência Bayesiana em linguagem R.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Vidros

2.1.1 Definição de Vidro

Existem várias definições para vidros. Do ponto de vista operacional, um vidro é um sólido que pode ser obtido congelando um líquido rápido suficiente para que não ocorra cristalização; estruturalmente, um vidro consiste num sólido não-cristalino. A primeira definição, além de não ser sempre verdadeira, não ajuda muito quando a origem da amostra preparada for desconhecida. Já a segunda, aparentemente simples, é geral demais, pois todo vidro é um sólido não-cristalino, mas nem todo sólido não-cristalino é um vidro; por exemplo, o estado gel. Segundo J. Zarzycki [2]: “um vidro é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea.”

Os vidros são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas, sobretudo, por passarem progressivamente a um estado cada vez mais fluido à medida que ocorre aumento da temperatura. No decorrer dessa mudança ocorre uma modificação de propriedades denominada transição vítrea. Diante disso, não importa a forma de obtenção do estado vítreo, porém, deve-se enfatizar a transição vítrea.

Os vidros podem ser produzidos naturalmente em situações muito específicas, como em ambientes vulcânicos, contudo a síntese artificial permite maior diversidade. Como os Vidros Óxidos e Fluoretos, dentre outros.

2.1.2 Vidros Óxidos

Os vidros formados a partir de uma composição de partida majoritariamente de óxidos inorgânicos recebem a denominação de Vidros Óxidos. V. M. Goldschmidt [23], na tentativa de estabelecer as condições de vitrificação para óxidos simples, sugeriu a fórmula estequiométrica A_mO_n (**Fig. 2.1**), em que A representa o cátion e O representa o oxigênio, sugeriu que o critério poderia ser a razão entre os raios iônicos. Para óxidos formadores de vidro a razão deve estar entre 0,2 e 0,4. Contudo, todos os óxidos formadores de vidros obedecem a esse critério, mas existem vários óxidos que possuem baixa habilidade de vitrificar, que também obedecem o critério, representando falta de generalidade da regra [24].

Ainda na **Figura 2.1** pode-se visualizar uma representação esquemática das estruturas cristalina e vítrea para uma mesma composição. Observe que, apesar da perda da periodicidade de longo alcance, os íons permanecem com a mesma coordenação.

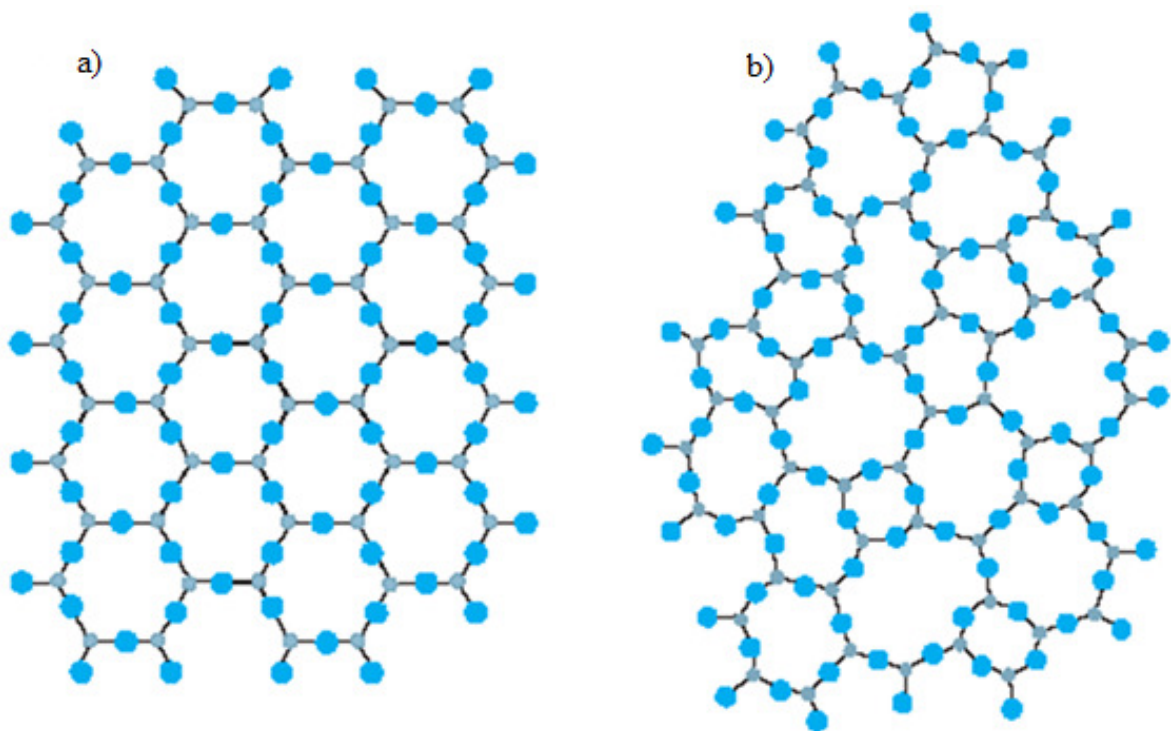


Figura 2.1: Representação bidimensional: a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal hipotético A_2O_3 , b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade. Na figura os íons maiores em azul e os menores em cinza, representam os átomos de oxigênio (O) e os cátions (A), respectivamente (figura adaptada de [1]).

W. H. Zachariasen [1], sugeriu que substâncias vitrificáveis são aquelas que podem formar redes tridimensionais estendidas sem periodicidade, com uma quantidade de

energia contida na estrutura comparável àquela da rede cristalina correspondente. Surgindo assim a noção de aleatoriedade estrutural e foram idealizadas novas regras para a formação de vidros, de acordo com as quais um vidro óxido será formado.

if the oxide is to form a glass with energy comparable to that of the crystalline form. These simple rules are: (1) an oxygen atom is linked to not more than two atoms A; (2) the number of oxygen atoms surrounding atoms A must be small; (3) the oxygen polyhedra share corners with each other, not edges or faces. If we further require the network to be three-dimensional, (4) at least three corners in each oxygen polyhedron must be shared. (ZACHARIASEN, 1932, p. 3846).

Em tradução livre, tem-se:

1. se os átomos de oxigênio estiverem ligados a não mais do que dois cátions A (átomo A na **Fig. 2.1**);
2. se o número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions A for pequeno;
3. se os átomos de oxigênio dos poliedros compartilharem vértices uns com os outros e não arestas ou faces.
4. se pelo menos três vértices em cada poliedro de oxigênio for compartilhado.

Esse modelo é conhecido como modelo de rede aleatória e cuminou na classificação dos cátions como **formadores** de rede (por exemplo: B, Si, Ge, P), **modificadores** de rede (como Pb, íons alcalinos e de terras-raras) e **intermediários** (entre eles Al, Ti, Zr e Be) [24]. Em seguida, no mesmo trabalho, W. H. Zachariasen [1], dedicou-se ao problema da formação de vidros óxidos mais complexos, obtidos pela adição de vários óxidos, por exemplo os sistemas ternário e quinário utilizados nessa tese, LBA : $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SNABP: $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. Ele modificou levemente as regras de formação, sugerindo que para formar um vidro óxido complexo é necessário que:

An oxide glass may be formed (1) if the sample contains a high percentage of cations which are surrounded by oxygen tetrahedra or by oxygen triangles; (2) if these tetrahedra or triangles share only corners with each other and; (3) if some oxygen atoms are linked to only two such cations and do not form further bonds with any other cations [1].

Interpretando, tem-se:

1. a amostra contenha uma alta porcentagem de cátions cercados por tetraedros ou triângulos de oxigênios;

2. os tetraedros ou triângulos somente podem ter vértices em comum e não face ou arestas;
3. átomos de oxigênio podem ser ligados somente a dois cátions e não podem formar ligações com outros.

Essas três últimas regras, na verdade, significam que vidros óxidos necessitam conter uma proporção apreciável de cátions capazes de vitrificar por si mesmo e que podem ser adicionados outros cátions, sendo esses capazes de substituir aquele de forma isomórfica. Isso permite obter sistemas binários, ternários, etc.

2.1.3 Vidros Fluoretos

Não há consenso na literatura sobre o descobrimento dos vidros fluoretos. Contudo é consenso que o estudo dos vidros fluoretos surgiu com o Fluoreto de Berílio. M. N. Brekhovskikh et. al. [25] cita um trabalho de Novoselova [26] como o primeiro a relatar a formação de um sistema vítreo fluoreto, enquanto estudava fluoreto de berílio. Esse vidro apresenta baixo índice de refração linear, baixa dispersão e transparência ao ultravioleta [27]. Seguindo a mesma lógica que foi usada para vidros óxidos, pode-se afirmar que vidros fluoretos são aqueles sintetizados a partir de reagentes de partida majoritariamente fluoretos.

A evolução mais expressiva dos vidros fluoretos ocorreu por volta da década de 70 [7], quando foi descoberto um conjunto de novos sistemas vítreos conhecidos como Fluoretos de Metais Pesados. Em inglês: *heavy metal fluorides* (HMF). Veja os principais sistemas HMF na **Tabela 2.1**.

A **Figura 2.2** apresenta um comparativo entre as faixas típicas de máxima transmitância para vidros óxidos e fluoretos (em particular as matrizes ZBLAN e BIG). Observe-se a vantagem óptica considerável dos vidros fluoretos sobre os vidros óxidos. Além disso os fluoretos possuem menor energia de vibração quando comparados com os vidros óxidos. Segundo X. Zhu et. al. [28], enquanto os vidros silicatos apresentam máxima energia de fônon em torno de 1100 cm^{-1} os vidros fluoretos apresentam máximas em torno de 600 cm^{-1} . Contudo, é importante ressaltar que os vidros fluoretos têm alto custo tecnológico de produção. O vidro fluorberilato, por exemplo, apresenta higroscopicidade e alta toxicidade devido o Berílio.

Assim, como os vidros óxidos, os vidros fluoretos são sintetizados pelo método tradicional essencialmente (discutido em detalhes na **Seção 3.1.1**), que consiste em misturar

Tabela 2.1: Principais sistemas vítreos fluoretos estudados, como as composições químicas nominais e as temperaturas características [7].

Composição Química Nominal	Abrev.	Temp. Característica (°C)			
		T_g	T_c	T_m	$T_g - T_c$
$53\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$	ZBLAN	258	363	455	105
$57\text{ZrF}_4 \cdot 34\text{BaF}_2 \cdot 5\text{LaF}_3 \cdot 4\text{AlF}_3$	ZBLA	307	392	-	85
$40\text{BaF}_2 \cdot 20\text{InF}_3 \cdot 40\text{GaF}_3$	BIG	333	416	-	83
$36\text{PbF}_2 \cdot 24\text{ZnF}_2 \cdot 35\text{GaF}_3 \cdot 5\text{YF}_3 \cdot 2\text{AlF}_3$	PZG	270	325	547	55
$30.2\text{AlF}_3 \cdot 10.6\text{BaF}_2 \cdot 20.2\text{CaF}_2 \cdot 8.3\text{YF}_3 \cdot 3.5\text{MgF}_2 \cdot 3.8\text{NaF} \cdot 13.2\text{SrF}_2 \cdot 10.2\text{ZrF}_4$	-	388	482	673	94
$50\text{InF}_3 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 40\text{YF}_3$	-	333	416	-	83
$47\text{ZnF}_2 \cdot 26\text{SrF}_2 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 6\text{InF}_3 \cdot 5\text{CdF}_2 \cdot 4\text{GaF}_3 \cdot 2\text{LaF}_3$	-	306	380	615	74
$15\text{InF}_3 \cdot 10\text{YF}_3 \cdot 20\text{GaF}_2 \cdot 25\text{PbF}_2 \cdot 15\text{CaF}_2 \cdot 15\text{ZnF}_2$	-	270	390	-	120
$40\text{InF}_3 \cdot 20\text{ZnF}_2 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 10\text{GdF}_3 \cdot 10\text{SrF}_2$	-	300	405	582	105
$40\text{InF}_3 \cdot 20\text{ZnF}_2 \cdot 30\text{BaF}_2 \cdot 10\text{GdF}_3$	-	309	392.2	573	83.2

os componentes químicos desejados, aquecer e em seguida resfriar rapidamente. Os vidros fluoretos obedecem essa sequência, porém, requer atenção especial quanto a reatividade química dos fluoretos em forma de pó e de fundido (*melt*) e quanto a baixa habilidade de vitrificação, podendo comprometer a qualidade do produto final, exigindo altas taxas de resfriamento e ambiente controlado. Os vidros de flúor podem conter apenas uma pequena quantidade de oxigênio que reduzem a capacidade de formação de vidro na maioria dos casos, isso implica que as sínteses de vidros fluoretos são preferencialmente realizadas a vácuo, elevando o custo tecnológico da síntese [7].

O processo de fusão, em se tratando de vidros fluoretos, é geralmente realizada em cadinhos de platina ou de carbono-vidro. O ponto crítico desta etapa é a umidade da atmosfera de trabalho, uma vez que estruturas O–H são prejudiciais as qualidades ópticas das amostras e limitante à vitrificação desse tipo de vidro. O escoamento de um gás seco para dentro do invólucro de fusão pode não ser suficiente porque a água pode permanecer adsorvida nas paredes [7].

No processo de síntese dos vidros fluoretos ocorrem duas reações envolvendo a água

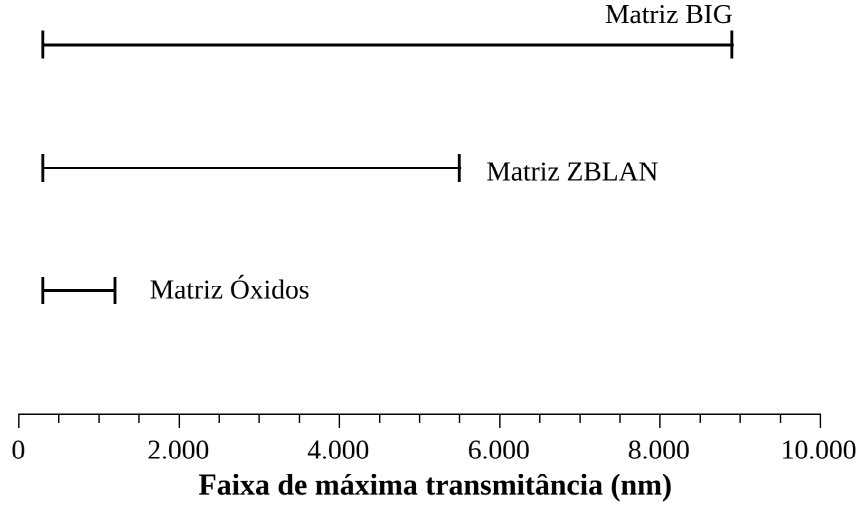
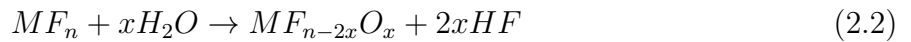
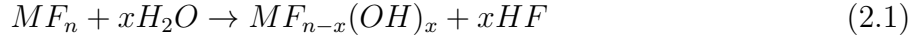


Figura 2.2: Comparativo entre as faixas de típicas de transmissão para vidros óxidos e fluoretos.

e os reagentes, tornando o ambiente reativo:



Segundo M. Poulain et. al. [29] a reação (2.1) ocorre a temperatura próxima de T_g e a reação (2.2) ocorre predominantemente a altas temperaturas. Apesar do alto custo de laboratório (produção), a matriz ZBLAN tem recebido uma atenção especial. Nessa matriz, foi observado pela primeira vez, o processo de refrigeração óptica em vidros. Em 1995 que R. I. Epstein et al. [30] apresentaram resultados consistentes, quando observaram o resfriamento de $\Delta T = 0,3K$ na matriz ZBLAN (fluorozirconato) dopada com Itérbio (Yb:ZBLAN), partindo da temperatura ambiente.

2.1.4 Propriedades Térmicas dos Vidros

Para melhor compreender os vidros é interessante considerar as propriedades térmicas desses, considerando uma variável termodinâmica em função da temperatura, T. Por meio da **Figura 2.3** acompanhe como o volume específico, ou calor específico, de uma substância

vitrificável varia com T . A partir de um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição da temperatura provoca primeiro uma contração. Quando o ponto de fusão (*melt temperature*, T_m) é atingido, dois fenômenos podem ocorrer:

- i) o líquido cristaliza-se e surge uma descontinuidade no volume específico, ΔV , surge;
- ii) o líquido passa para um estado super resfriado não ocorrendo a cristalização.

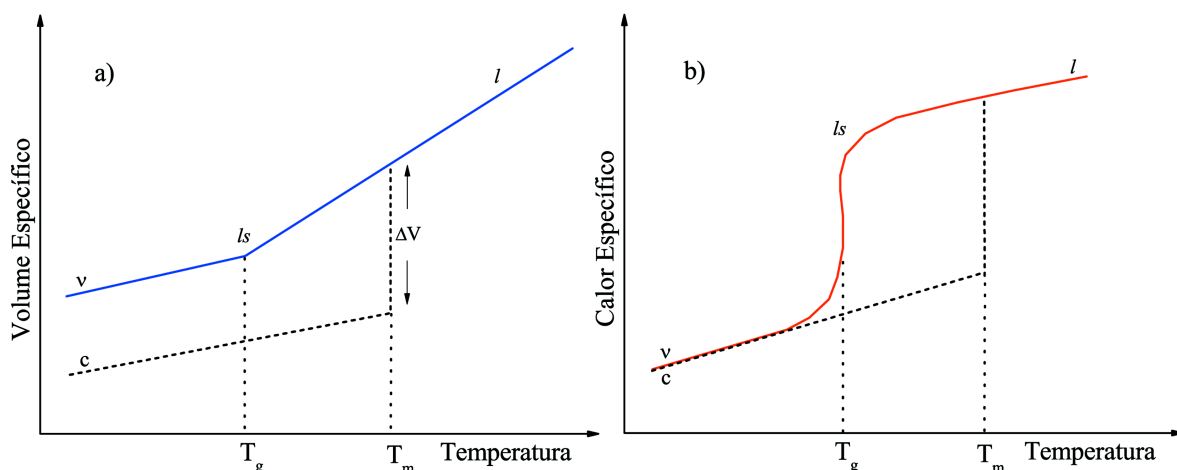


Figura 2.3: Definição de temperatura de transição vítrea T_g . a) Variação do volume específico em função da temperatura, b) Variação do calor específico em função da temperatura (l : líquido; ls : líquido super resfriado; c : cristal; v : vidro) [2].

No primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva menor do que no estado líquido – cerca de $1/3$. No segundo caso, o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva do líquido, além do ponto T_m , sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, com certa temperatura T_g , o qual se solidifica rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Essa mudança na curva de resfriamento marca a passagem de um líquido superesfriado (ls) ao vidro, sendo caracterizada por uma temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea, T_g .

A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular estrutural. A viscosidade do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de, aproximadamente, 10^{12} Pas [2]. A uma pressão constante, a posição do ponto de transição T_g não é fixa como é T_m , mas varia com a taxa com que o líquido é resfriado. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas,

como pode se observar pela **Figura 2.4**.

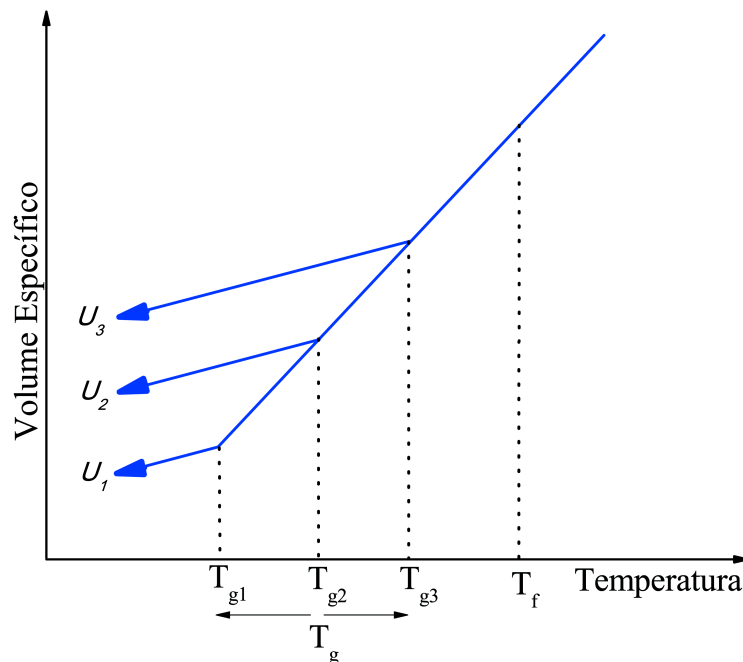


Figura 2.4: Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ [2].

O contrário acontece quando se esfria lentamente. Por essa razão é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou de transformação vítrea (T_g), onde os limites inferior e superior são definidos, respectivamente, pelas taxas mais baixas e mais altas de resfriamento. Os valores de T_g obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, podendo haver pequenas variações. Portanto, quando se fala no valor de T_g , para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e as condições em que foi obtido. Investigar experimentalmente tais eventos termodinâmicos implica em utilizar técnicas de análise térmica. Uma área que integra o estudo de diversas propriedades térmicas dos materiais em função da temperatura. De maneira geral, consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado à medida que se varia à temperatura. Logo, a técnica experimental Análise Térmica Diferencial (DTA), foi empregada nesse trabalho e será discutida na **Seção 3.1.4**.

2.1.5 Nucleação e Crescimento de Cristais em Vidros

Quando existem condições favoráveis, pode ocorrer surgimento de pequenos aglomerados em uma dada região do volume da matriz vítrea, que constituem o ponto de partida para desenvolvimento de regiões ordenadas (i.e., cristalinas). Esses aglomerados, ou embriões, apresentam flutuações constantes no tamanho e são criados ou destruídos de

acordo com flutuações estruturais produzidas por agitação térmica. Existe, no entanto, certo tamanho crítico para os embriões, a partir do qual será desenvolvida uma nova fase cristalina denominada núcleo, como mostra a **Figura 2.5**. Esse processo é denominado de nucleação e a velocidade com que ela ocorre caracteriza a taxa de nucleação.

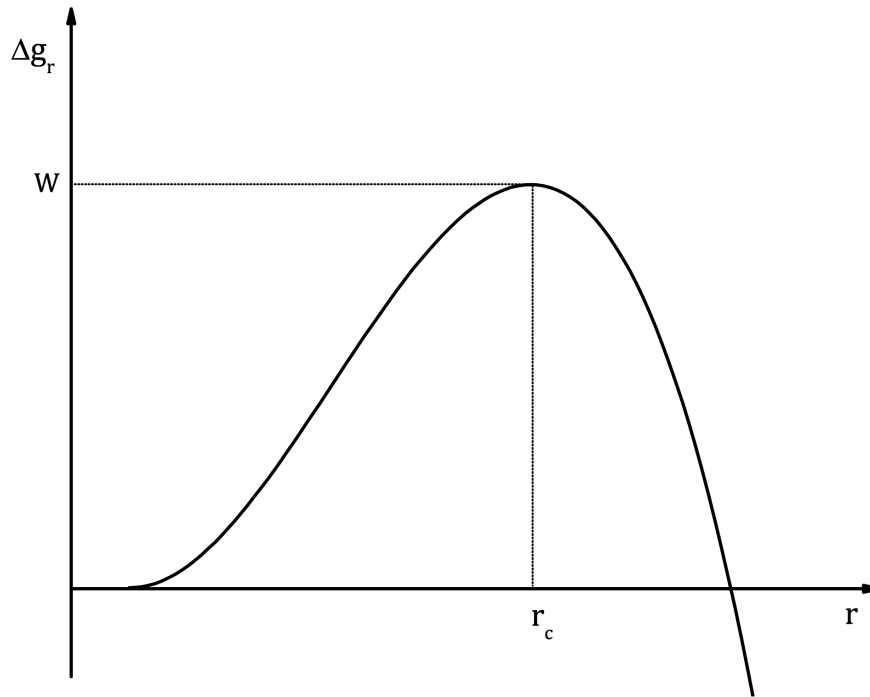


Figura 2.5: Variação da energia livre Δg_r para formação de um núcleo em função do raio r .

A transformação do líquido super-resfriado (vidro) para cristal, ou seja, a formação de embrião é acompanhada por uma variação negativa na energia livre por unidade de volume. Se o embrião for considerado esférico de raio r , então essa variação corresponde à liberação de uma quantidade de energia igual a $(4/3)\pi r^3 \Delta g_\nu$. Contudo, a formação de um embrião é acompanhada pela criação de uma interface a qual tem energia Δg_s por unidade de área. Para um embrião de raio r o consumo de energia é igual a $4\pi r^2 \Delta g_s$. A energia total Δg_r necessária para formação de um núcleo de raio r é dada pela formula [2]:

$$\Delta g_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_\nu + 4\pi r^2 \Delta g_s. \quad (2.3)$$

A **Figura 2.5** mostra o comportamento da variação Δg_r em função de r . Para núcleos relativamente pequenos, o termo associado à superfície (r^2) predomina e Δg_r aumenta, enquanto que para núcleos relativamente grandes o termo negativo associado ao volume (r^3) predomina. O máximo em r_c indica o raio crítico. Após esse tamanho o

embrião pode tornar-se um núcleo.

A nucleação é classificada de acordo com a origem dos núcleos, podendo ser: volumétrica (interna) ou superficial (superfície). Na primeira, os embriões se formam no volume; enquanto na segunda, eles ocorrem a partir da superfície e crescem em direção ao volume do vidro. A nucleação superficial ocorre com mais frequência que a volumétrica, no entanto é menos estudada. Segundo E. D. Zanotto [31], esse fato está associado à dificuldade de controle e caracterização das superfícies dos vidros principalmente referente à ação de impurezas e defeitos, que podem causar a nucleação superficial.

Sabe-se que a nucleação superficial é promovida por trincas ou defeitos superficiais, ligações quebradas, impurezas, etc. Tais origens classificam-na como nucleação heterogênea. Por outro lado, a nucleação promovida de forma aleatória num volume que ocorrem em sistemas estruturalmente, quimicamente e energeticamente homogêneos é classificada como nucleação homogênea. Na prática, a nucleação homogênea é improvável porque todo material real contém algum tipo de defeito. Um embrião previamente nucleado pode desenvolver devido à adição sucessiva de átomos. Isso leva à formação de uma partícula cristalina que cresce a uma determinada taxa. Esse processo é denominado cristalização.

A cristalização é governada por quatro fatores principais: o tempo, a temperatura, a nucleação e a estrutura interna (como defeitos, composição, etc). O tempo necessário para a cristalização é simplesmente um indicativo da velocidade da reação descrito pela equação de Arrhenius:

$$\Gamma = S \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right). \quad (2.4)$$

Quando maior o tempo, maior é o arranjo extensivo dos átomos na estrutura. O fato de os vidros apresentarem difícil decomposição sob condições ambientais, mostra que a combinação de fatores é necessária para a transição de fase vidro-cristal. Entretanto, apesar de improvável devemos esperar que a cristalização eventualmente ocorra mesmo à temperatura ambiente, pois a energia do vidro é superior à energia livre das fases cristalinas correspondentes.

2.2 Teoria de Judd–Ofelt

Em 1962, B. Judd e G. Ofelt (JO) [11, 12], trabalhando separadamente, elaboraram um modelo no qual consideraram as contribuições dos termos de paridade ímpar da

expansão do potencial cristalino (do meio hospedeiro) na função de onda da configuração $4f^N$. Tais termos misturam as funções de onda da configuração $4f^N$ com aquelas das configurações $4f^{N-1}5d$. Dessa forma, as funções ficam sem paridade definida e a regra de seleção é relaxada. Apesar de não ser escopo desse trabalho detalhar a teoria JO é feito uma apresentação dos conceitos fundamentais da mesma, utilizando a abordagem experimental. Cálculos detalhados podem ser encontrados em: [9–13, 32].

A fim de compreender a teoria Judd–Ofelt, ao ponto de ser possível analisar os resultados obtidos, suponha que um elétron sofra uma transição (i.e., uma mudança de estado), passando do orbital com os números quânticos n_1, l_1 e m_1 para outro com os números quânticos n_2, l_2 e m_2 . Então, dentro da aproximação do átomo de hidrogênio, o elétron sofrerá uma variação de energia ΔE [33, 34]:

$$\Delta E = \frac{-\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar n^2} \quad (2.5)$$

em que, μ é a massa reduzida. Dada por:

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}, \quad (2.6)$$

sendo, m_e a massa do elétron e M a massa do núcleo, Z é o número atômico, e a carga do elétron e, ϵ_0 a permissividade elétrica do espaço livre.

Essa transição deve obedecer às regras de seleção:

$$\Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta m = 0. \quad (2.7)$$

Por exemplo, um elétron no orbital $4f$, tem-se $l = 3$. Nesse caso, segundo as leis da mecânica quântica, é permitida a transição para $l = 4$ e/ou $l = 2$ (orbital d). Entretanto, é proibida para $l = 3$ (orbital f). Verifica-se que pelas leis da mecânica quântica, transições entre estados $4f$, dentro de uma mesma configuração, são proibidas. Essa proibição ocorre porque todos os níveis de uma mesma configuração possuem mesma paridade para suas funções de onda (Regra de Laporte). No entanto, apesar de proibidas teoricamente, observa-se experimentalmente que algumas transições de íons de TR apresentam forte emissão.

A teoria JO é um método muito eficiente para a análise das transições radiativas dos íons de TR^{3+} , pois relacionando a força do oscilador teórico, com o experimental,, torna-se possível estimar vários parâmetros espectroscópicos dependentes do íon e do meio

hospedeiro. Antes de começar a lidar com os cálculos JO é importante salientar que essa teoria descreve bem as transições radiativas nos íons de TR, mas não considera nenhum processo não radiativo. Desta forma, os resultados obtidos devem ser comparados com resultados medidos em amostras de baixa concentração, nas quais o principal meio de decaimento seja radiativo.

Segundo a literatura [11, 12], a força do oscilador experimental de uma dada transição está associada ao coeficiente de absorção através da seguinte forma:

$$f_{exp}(J, J') = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N i} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (2.8)$$

onde $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção derivado da lei de Lambert-Beer obtido experimentalmente; ν é a frequência da transição; Ni é a concentração de íons/ cm^3 ; e e m_e são a carga e massa do elétron e c é a velocidade da luz no vácuo. Sendo utilizado o sistema de unidade CGS.

Para obter Ni (íons/ cm^3) em matrizes vítreas pode ser utilizado a expressão [35]:

$$N = \%TR \frac{\rho_m N_A}{\bar{A}}, \quad (2.9)$$

em que $\%TR$ é a porcentagem em mol de íons de terra rara (TR) na amostra, ρ_m é a densidade de matriz, N_A o número de Avogadro e \bar{A} a massa molecular média da matriz.

De acordo com a teoria JO, a força do oscilador de uma transição por dipolo elétrico do estado inicial $|f^N \psi_J\rangle$ para um estado final $|f^N \psi_{J'}\rangle$ pode ser expressa por:

$$f_{teo}^{DE}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{\nu_p}{(2J+1)} \xi S_{teo}^{DE}(J, J') \quad (2.10)$$

em que,

$$S_{teo}^{DE}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda | \langle f^N \psi_J || U^{(\lambda)} || f^N \psi_{J'} \rangle |^2. \quad (2.11)$$

Igualando a força do oscilador experimental, **Eq.** (2.8), ao teórico **Eq.** (2.10) e em seguida isolando a força de linha $S_{teo}^{DE}(J, J')$ (*line strength*), definida por Condon e Shortley [11, 12], obtém-se:

$$S_{teo}^{DE}(J, J') = \frac{3h}{8\pi^2 m_e} \frac{(2J+1)}{\nu_p} \frac{1}{\xi} \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N i} \int \alpha(\nu) d\nu. \quad (2.12)$$

Após esse procedimento, esta nova expressão pode ser denominada de força de

linha experimental, uma vez que, depende de parâmetros semi-empíricos como índice de refração, concentração de íons e coeficiente de absorção óptica.

$$S_{exp}^{DE}(J, J') \equiv S_{teo}^{DE}(J, J') = \frac{3h}{8\pi^2 m_e} \frac{(2J+1)}{\nu_p} \frac{1}{\xi} \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N i} \int \alpha(\nu) d\nu. \quad (2.13)$$

Apesar da contribuição devida aos dipolos magnéticos ser pequena, a força do oscilador total é dada por [13]:

$$f_{exp} = f_{exp}^{DE} + f_{exp}^{DM}, \quad (2.14)$$

$$f_{teo} = f_{teo}^{DE} + f_{teo}^{DM}, \quad (2.15)$$

em que, para as transições via dipolo magnético, a força do oscilador é definida por:

$$f_{teo}^{DM}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{n^3 \nu_p}{(2J+1)} \left(\frac{\hbar}{2m_e c} \right)^2 \xi | \langle f^N \psi_J \| L + 2S \| f^N \psi_{J'} \rangle |^2. \quad (2.16)$$

Os parâmetros Ω_λ podem ser utilizados para investigar a influência sofrida pelo íon de TR, devido às alterações na matriz hospedeira. Em geral Ω_2 é dependente dos efeitos de curto alcance, como covalência e mudanças estruturais locais, enquanto que Ω_4 e Ω_6 são os parâmetros de longo alcance relacionados às propriedades estruturais do meio hospedeiro [36]. Segundo Jorgensen e Reisfeld [37], os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são indicadores de viscosidade e rigidez do meio em que estão inseridos. A razão Ω_4/Ω_6 define o parâmetro de qualidade espectroscópico χ . Usualmente utiliza-se o método dos mínimos quadrados para obter os parâmetros de intensidade Ω_λ (veja o apêndice B.2). Nessa tese propomos uma nova abordagem, a saber, inferência Bayesiana (veja o apêndice B.3).

Nas próximas seções são discutidos os parâmetros espectroscópicos definidos pela teoria JO, como a probabilidade de emissão espontânea $A(J, J')$, o tempo de vida radiativo calculado τ_{cal} e experimental τ_{exp} de um dado estado, a seção eficaz de emissão $\sigma(J, J')$, a taxa de ramificação $\beta(J, J')$, a eficiência quântica $\eta(J, J')$, os parâmetros de intensidade Ω_λ , dentre outros.

2.2.1 Probabilidade de Emissão Espontânea ou Taxa de Transição Radiativa

Um elétron que se encontra inicialmente em um estado excitado J , pode mudar seu estado para um de menor energia J' , espontaneamente. Esse fenômeno é denominado

transição eletrônica. A dependência desse processo com a quantidade de elétrons e com o tempo determina a probabilidade de emissão espontânea $A(J, J')$.

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \frac{\nu_p^3}{(2J+1)} [\xi S_{exp}^{DE}(J, J') + \xi S_{exp}^{DM}(J, J')]. \quad (2.17)$$

2.2.2 Tempo de Vida

Uma população em um nível J , $n_j(t)$, de um íon sujeito a uma excitação dependente do tempo $E(t)$ é dada por:

$$\frac{dn_j(t)}{dt} = \frac{n_j}{\tau_j} + E(t), \quad (2.18)$$

onde τ_j é o tempo de vida do nível, no qual estão incluídas todas as contribuições cabíveis, como emissões radiativas, não radiativas e processos de transferência de energia.

Interrompendo a excitação $E(t)$, o comportamento temporal da população e consequentemente da luminescência, é dada pela expressão:

$$n_j(t) = n_j(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right), \quad (2.19)$$

onde $n_j(0)$ é a população do nível j no instante que excitação foi interrompida. A **Eq.** (2.18) pode ser expressa em termos da intensidade da radiação. O ajuste dessa função aos dados experimentais permite obter o tempo de vida experimental, τ_{exp} .

Do ponto de vista de teoria JO, uma vez determinados os valores de Ω_λ , determina-se a taxa de transição $A(J, J')$. O próximo parâmetro a ser calculado é o tempo de vida radiativo, τ_{cal} definido por:

$$\tau_{cal}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(J, J')}, \quad (2.20)$$

onde a somatória sobre J' contabiliza todos os estados acessíveis a um elétron no estado J . Por exemplo, para um íon Nd^{3+} , tem-se:

$$\tau_{cal}(^4F_{3/2}) = \frac{1}{A(^4F_{3/2}, ^4I_{9/2}) + A(^4F_{3/2}, ^4I_{11/2}) + A(^4F_{3/2}, ^4I_{13/2}) + A(^4F_{3/2}, ^4I_{15/2})}. \quad (2.21)$$

Assim, o cálculo do tempo de vida radiativo calculado, $\tau_{cal}(J)$, considera que todo elétron em um dado estado excitado decai emitindo um fóton, ou seja, desconsidera qualquer tipo de perda de energia da transição, como fônons. No entanto, o tempo de vida experimental é um somatório de fatores de perda de energia, por exemplo, por meio de fônons ou processos de transferência para outros íons.

2.2.3 Razão de Ramificação ou Taxa de Branching

A razão de Ramificação corresponde a probabilidade de um sistema excitado no estado J relaxar espontaneamente para um nível inferior específico J' em relação aos demais J' possíveis.

$$\beta(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')}. \quad (2.22)$$

2.2.4 Secção Eficaz de Emissão

A probabilidade de emissão espontânea poder ser novamente utilizada. Agora para calcular a secção eficaz de emissão. Definida por:

$$\sigma(J, J') = \frac{\lambda_c^4 A(J, J')}{8\pi c n^2 \Delta\lambda}, \quad (2.23)$$

onde λ_c é comprimento de onda central do pico de emissão e $\Delta\lambda$ é dado por:

$$\Delta\lambda = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I(\lambda_c)}, \quad (2.24)$$

sendo $I(\lambda)$ a intensidade da curva de emissão para um dado comprimento de onda λ .

2.2.5 Eficiência Quântica

A razão do tempo de vida experimental pelo radiativo (**Seção 2.2.2**) determina a porção de transição radiativa do sistema. Essa razão é chamada de eficiência quântica, dada por:

$$\eta(J) = \frac{\tau_{exp}(J)}{\tau_{cal}(J)}. \quad (2.25)$$

A eficiência quântica é ditada pelo balanço entre as transições radiativas e não radiativas, como as relaxações do tipo multi-fônons, e os processos de transferência de energia. Portanto, apesar de não considerados de formas explicita pela teoria JO os processos não radiativos influenciam os parâmetros espectroscópicos.

2.3 Processos de Transição Eletrônica

Um sistema em que ocorre uma transição do estado fundamental para um estado excitado tende a retornar ao fundamental. Uma das formas de relaxação mais conhecidas

desse sistema é a emissão de fótons, decaindo para os estados de mais baixa energia. Porém, existem outros processos que procedem da mesma forma e não necessariamente emitem fótons, ou seja, é de natureza não radiativa. Nesse trabalho são considerados de forma direta e/ou indireta, dois processos não radiativos: Decaimento Multi-fônon e Relaxação Cruzada.

2.3.1 Decaimento Multi-fônon

Vários métodos para o cálculo das taxas de transição não radiativas são propostos na literatura [38–41]. Entretanto, existe uma lei empírica que retrata, de forma razoável, as taxas de transição para qualquer íon lantanídeo:

$$W = Cexp(-\alpha\Delta E), \quad (2.26)$$

onde C e α são constante características da matriz hospedeira e ΔE é a diferença de energia entre os estados envolvidos no processo.

Em geral, os hospedeiros de íons de terras raras têm vibrações características da rede. De acordo com essas vibrações, o íon de terra rara pode transferir a energia da transição eletrônica para o hospedeiro na forma de modos vibracionais, sendo necessário a criação de um ou mais fônons. O processo que envolve a criação de mais de dois fônons recebe a denominação decaimento multi-fônon.

2.3.2 Relaxação Cruzada

A relaxação cruzada é um processo de transferência de energia entre íons, que depende da distância entre esses; logo, ela é dependente da concentração, veja **Eq.** (2.9). A **Figura** 2.6 apresenta três diagramas, nos quais poderia ocorrer a transferência de energia entre íons.

Na **Figura** 2.6(a) um íon em seu estado fundamental, a partir da interação com um íon vizinho no segundo estado excitado, recebe parte da energia desse, antes que ele emita um fóton da sua fluorescência, migrando ambos para o primeiro estado excitado. A energia da configuração inicial (um íon no segundo estado excitado e outro no estado fundamental) e a energia da configuração final (dois íons no primeiro estado excitado) devem ser iguais, ou seja, a conservação da energia deve ser satisfeita no processo.

Nas **Figuras** 2.6 (b) e (c) é descrito o mesmo processo de interação entre os íons,

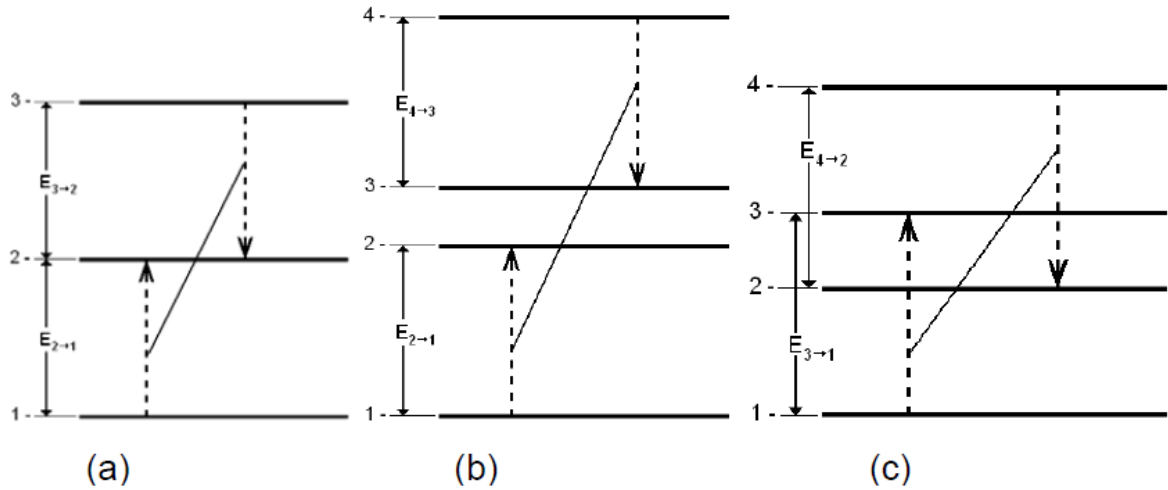


Figura 2.6: Esquema representativo de relaxação cruzada entre íons vizinhos (figura adaptada de [3]).

porém, com estados finais diferentes do intermediário. Observe que para os três casos, a transição do estado de mais alta energia para o fundamental fica comprometida.

2.4 Refrigeração Óptica de Sólidos

Refrigeração Óptica de Sólidos é uma área de pesquisa que aborda a interação de radiação com a matéria condensada, fundamentada na emissão anti-Stokes. Em 1929 o físico alemão P. Pringsheim [19], propôs que um sólido poderia ser resfriado pelo processo de conversão ascendente de energia (*upconversion*).

Uma polêmica envolvendo esse pesquisador (P. Pringsheim [19]) e S. Vavilov [42,43] contribuiu decisivamente para o entendimento do processo. S. Vavilov acreditava que o processo de refrigeração por emissão anti-Stokes violava a segunda lei da termodinâmica [43]. Ele argumentou que o ciclo de refrigeração seria reversível e que o ganho de energia ao induzir emissão em comprimentos de onda menores significaria transformar calor em trabalho de forma completa.

A resposta de P. Pringsheim foi que, com excitação realizada com luz monocromática e unidirecional o ciclo de refrigeração por emissão anti-Stokes se completaria por luminescência isotrópica e de banda larga, resultando em aumento de entropia. Assim, o processo seria irreversível [19]. Pringsheim ainda mencionou que a alta eficiência quântica de luminescência e o equilíbrio térmico do estado excitado deveriam ser obtidos para se otimizar a emissão. Em seguida, S. Vavilov publicou outro trabalho e argumentou outros pontos [43]. Primeiro, rebateu a explicação de Pringsheim sobre o aumento da entropia

justificando que com o uso de espelhos e lentes o feixe poderia ser novamente direcionado e que tal argumento não deveria ser usado para afirmar o aumento da entropia.

L. D. Landau, motivado pelo próprio S. Vavilov, mostrou que o argumento de Pringsheim para o aumento da entropia era válido [44]. A segunda crítica de Vavilov era ainda com relação ao trabalho de 1929 de Pringsheim, no qual ele sugeria que para o efeito ser observado no gás de Sódio a pressão deveria ser baixa o suficiente para não haver decaimento não-radiativo e alta o suficiente para garantir equilíbrio térmico entre os dois níveis excitados. Vavilov acreditava que esses dois processos não poderiam ser satisfeitos simultaneamente. No entanto, anos mais tarde foi observado o efeito de refrigeração óptica no gás de CO₂, mostrando que de fato esse processo era possível.

L. D. Landau encerrou a discussão entre os dois pesquisadores desenvolvendo uma teoria termodinâmica para esse processo, considerando a entropia da fonte de bombeio, introduziu o que chamou de temperatura efetiva da radiação. Ele mostrou que a emissão possui maior entropia do que o feixe de bombeio [44].

Para entender a termodinâmica da Refrigeração óptica de sólidos é preciso considerar que energia térmica do material/amostra é carregada pela radiação emitida. Considerando a primeira lei da termodinâmica e incluído um *link* térmico é possível retirar calor do dispositivo que deseja resfriar.

Atendo ao material com habilidade de resfriamento (centro refrigerador + meio hospedeiro) e não ao dispositivo que esse esteja em contato térmico via o *link* citado (quando for o caso), é intrigante pensar que o calor está sendo convertido em luz, cujo espectro é mais estreito do que o da radiação térmica de Planck, sugerindo que a entropia está sendo reduzida, violando a segunda lei da termodinâmica [42, 43]. Contudo, Landau contornou essa aparente violação considerando a baixa entropia da radiação incidente e incluindo a temperatura efetiva da radiação.

A **Figura 2.7** apresenta, em forma de esquema, o processo de refrigeração óptica de sólidos do ponto de vista da termodinâmica, considerando as taxas de entrada e de saída de energia e entropia. O Centro Refrigerador, atuando como um conversor ascendente, recebe fluxos de energia e entropia com taxas \dot{E}_i e \dot{S}_i , respectivamente, vindo da fonte de bombeio incidente e libera \dot{E}_f e \dot{S}_f . Enquanto isso, o calor é extraído do reservatório refrigerado (aqui, matriz hospedeira), a uma taxa \dot{Q} e expurgado pela luminescência que atua como reservatório quente [44].

Considerando as taxas igual a zero, ou seja, que não haja retenção de energia e entropia no sistema, $dE/dt = 0$ e $dS/dt = 0$, a primeira lei da termodinâmica pode ser

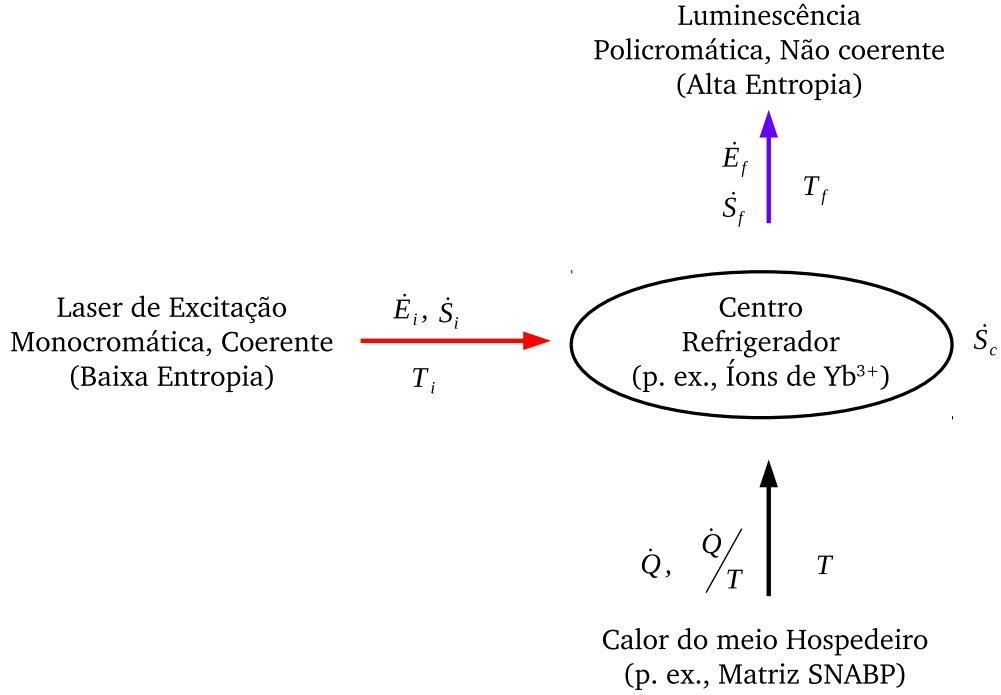


Figura 2.7: Diagrama esquemático de retirada de energia do material hospedeiros pela ação dos centros refrigeradores.

reescrita para:

$$\dot{E}_f = \dot{E}_i + \dot{Q} \quad (2.27)$$

Em concordância, a segunda lei fica:

$$\dot{S}_f = \dot{S}_i + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_c \quad (2.28)$$

onde, \dot{S}_c é a taxa de entropia para processos irreversíveis, por exemplo, transições não-radiativas. Considerando a relação $T_j = \dot{E}_j / \dot{S}_j$ [4] em (2.28) e em seguida substituindo a eq. (2.27) nessa, obtém-se:

$$\frac{\dot{E}_f}{T_f} = \frac{\dot{E}_i}{T_i} + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_c \quad (2.29)$$

$$\frac{\dot{E}_i + \dot{Q}}{T_f} = \frac{\dot{E}_i}{T_i} + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_c \quad (2.30)$$

em que, as temperaturas T_i e T_f são as temperaturas efetivas das radiações, introduzidas

por L. Landau, a saber, a temperatura efetiva da fonte de bombeio e da fluorescência.

Considerando rendimento análogo a máquina de Carnot [4] para um refrigerador, tem-se que o coeficiente de refrigeração será dado por:

$$k_C = \frac{T}{T_f - T} \quad (2.31)$$

onde, o reservatório frio é um *cooler* óptico operando próximo a temperatura ambiente, $T \approx 300$ K, e o reservatório quente é a fluorescência, com temperatura efetiva estimada por L. Landau $T_f \approx 10000$ K [44]. Fazendo o cálculo obtém-se $k_C \approx 3\%$. Esse valor implica que para ser observado resfriamento de uma amostras, os centros refrigeradores devem apresentar eficiência quântica maior que 97%, e para isso são exigidos materiais que possuam alta pureza. Mungan et. al. confirmaram esses valores em um trabalho de 2007 [45].

Do ponto de vista da óptica, seja qual for a natureza do centro conversor sugerido para refrigeração óptica de sólidos; pontos quânticos - PQs, terras raras, ou qualquer outro, a emissão anti-Stokes é necessária por definição. A ideia é apresentada na **Figura 2.8**. Espera-se que, excitando o centro no nível fundamental para o nível de menor energia do estado excitado, ocorra conversão ascendente de energia por termalização (em outras palavras, aniquilação de fônons ou de vibrações moleculares) e então ocorra emissão de fótons com comprimento de onda menor do que aquele advindo da fonte de excitação. Assim a amostra poderá ser resfriada à medida que a luminescência retira energia da material [4].

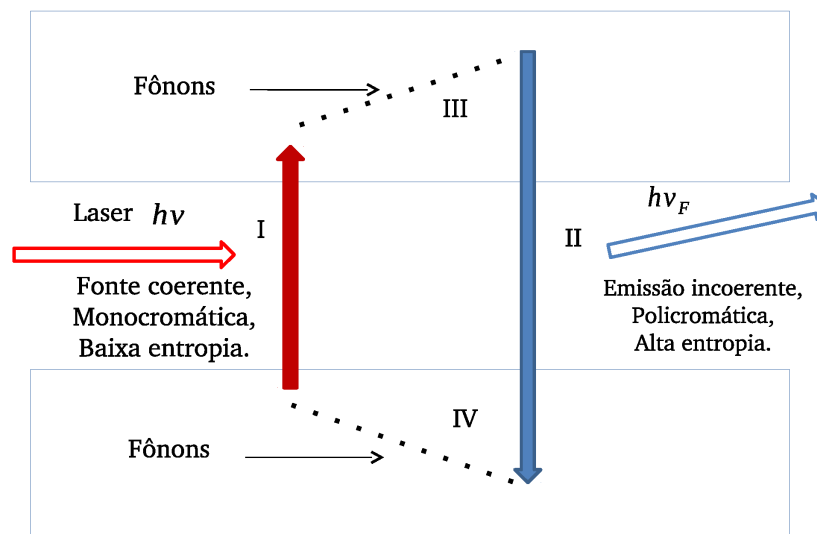


Figura 2.8: Esquema representativo de um ciclo de refrigeração óptica de estado sólido.

Analisando o processo de refrigeração óptica em detalhe percebe-se a existência

de ciclos de resfriamento. Cada ciclo consiste: I) na absorção de um fóton λ , II) e na emissão de outro com menor comprimento de onda λ_F . Entre estas duas etapas ocorrem aniquilação de fônons (III e IV). Se $\lambda_F < \lambda$, pode-se então obter refrigeração óptica.

2.4.1 Refrigeração Óptica com Íons Terras Raras

A busca por sólidos com potencial para refrigeração óptica passa por uma análise integrada, que deve considerar a combinação favorável das propriedades do meio hospedeiro (geralmente vidros ou cristais) com as dos centros ativos (geralmente íons de terras raras).

Uma das características primordiais do meio hospedeiro é a baixa energia de fônons. Para os centros ativos espera-se, por exemplo, uma alta seção de choque óptica. O Itérbio, em particular, apesar de não apresentar essa característica (alta seção de choque), possui um diagrama de energia extremamente simples e favorável para esse fim (veja **Fig. 2.9**).

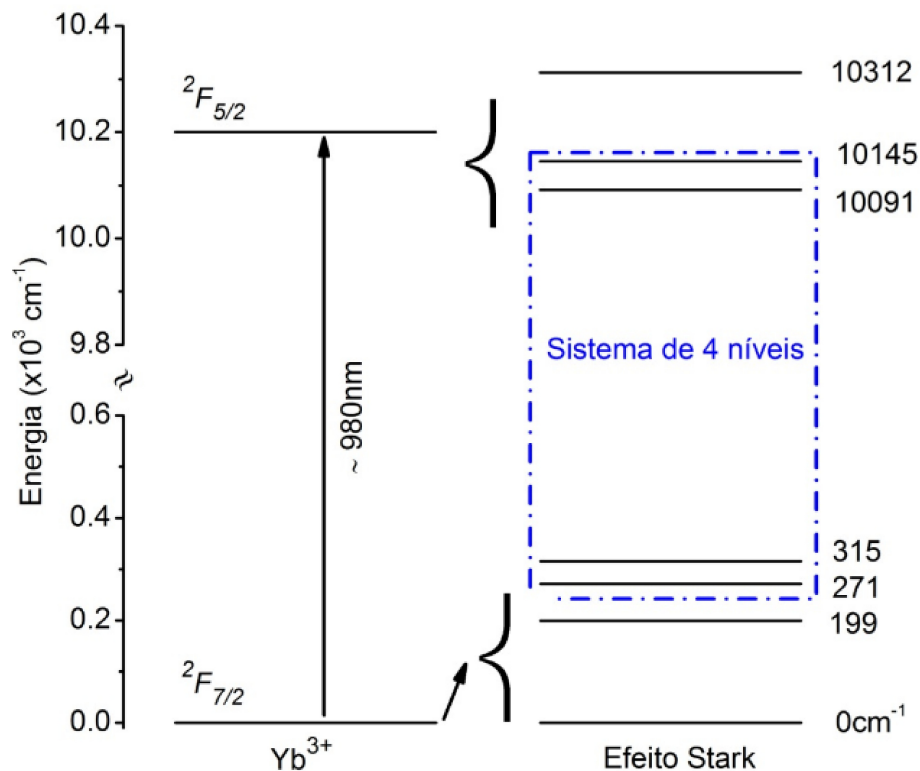


Figura 2.9: Diagrama de energia dos íons Yb^{3+} [4].

Observe que o íon Yb^{3+} possui o primeiro estado excitado (camada $4f$) em, aproximadamente, 10090 cm^{-1} . Esse valor de energia é suficiente grande para reduzir drasticamente as transições via decaimento multi-fônon e adequada para que a absorção/emissão se encontrem posicionadas dentro do gap óptico das matrizes vítreas. Além disso, o efeito Stark (deslocamento dos níveis iônicos por influência do campo elétrico da amostra) que-

bra a degenerescência do estado , o que é primordial para aplicação do Yb^{3+} como centro ativo, uma vez que a diferença de energia entre os dois primeiros níveis Stark originários do estado $^2F_{5/2}$ é de, aproximadamente, 200 cm^{-1} , ou seja, compatível com a termalização.

Sheik-Bahae e Epstein [4] propuseram um modelo de quatro níveis de energia para descrever um refrigerador óptico. Esse modelo pode ser utilizado para entender o ciclo de refrigeração do Yb^{3+} . Ao fazer um recorte no diagrama de energia do Yb^{3+} , como sugere a **Figura 2.9**, em azul, considerando apenas os níveis de energia com taxa de transição significativas, obtém-se exatamente um sistema de quatro níveis, apresentado em detalhes na **Figura 2.10**.

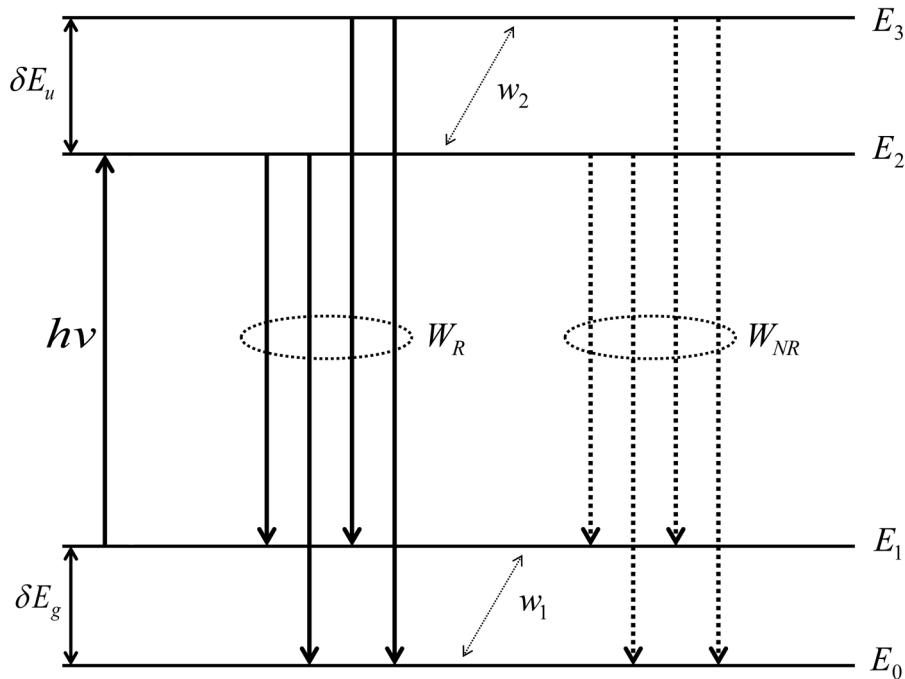


Figura 2.10: Sistema de quatro níveis de energia para um refrigerador óptico tendo como base o diagrama de energia dos íons Yb^{3+} [4].

O estado fundamental é representado por dois níveis de energia, E_0 e E_1 , com diferença de energia δE_g e o estado excitado também por dois níveis, E_2 e E_3 , com diferença de energia δE_u . Sheik-Bahae e Epstein consideram que todas as transições que gere emissões espontâneas são dadas por W_R e que todas as transições não-radiativas são dadas por W_{NR} . Além disso, consideram que cada estado alcança o quase-equilíbrio térmico por meio da interação elétron-fônon, com taxas w_1 e w_2 para os estados fundamental e excitado, respectivamente (2.10).

As equações de taxas que descrevem a densidade de população são:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\alpha_{12} \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \frac{I}{h\nu} + \frac{R}{2} (N_2 + N_3) - \omega_1 \left(N_1 - \frac{g_1}{g_0} N_0 e^{-\delta E_g / K_B T} \right) \quad (2.32)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \alpha_{12} \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \frac{I}{h\nu} - RN_2 + \omega_2 \left(N_3 - \frac{g_3}{g_2} N_2 e^{-\delta E_u / K_B T} \right) \quad (2.33)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -RN_3 + \omega_2 \left(N_3 - \frac{g_3}{g_2} N_2 e^{-\delta E_u / K_B T} \right) \quad (2.34)$$

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 \quad (2.35)$$

onde $R = 2(W_R + W_{NR})$ é definida como a taxa de decaimento total, α_{12} é a seção de choque de absorção para a transição entre os níveis $|E_1\rangle$ e $|E_2\rangle$, I é a intensidade da luz laser incidente, e g_i representa os fatores de degenerescência de cada nível.

A densidade de potência depositada na rede do sistema será a diferença entre as frações das energias absorvida e irradiada, ou seja:

$$P_{net} = \alpha_{12} N_1 I - \frac{g_1 N_2}{g_2 N_1} I - W_{rad}[N_2(E_{21} + E_{20}) + N_3(E_{31} + E_{30})] + \alpha_b I \quad (2.36)$$

em que, o primeiro termo é associado à excitação, ou seja, à transição $|E_1\rangle \rightarrow |E_2\rangle$, e o segundo às emissões espontâneas dos estados $|E_2\rangle$ e $|E_3\rangle$, com suas respectivas energias de fótons E_{20} , E_{21} , E_{30} e E_{31} .

Sheik-Bahae e Epstein incluíram o termo $\alpha_b I$ que representa a absorção parasita de parte da energia de laser de excitação com coeficiente de absorção α_b [4]. Ignorando a saturação e assumindo a degenerescência igual a um para todos os níveis, a densidade de potência então será:

$$P_{net} = \alpha I \left(1 - \eta_q \frac{h\nu_f}{h\nu} \right) + \alpha_b I \quad (2.37)$$

em que, $\eta_q = (1 + W_{NR}/W_R)^{-1}$ é a eficiência quântica interna e $h\nu_f$ é a energia média da emissão para sistemas de quatro níveis, dado por [4]:

$$h\nu_f = h\nu + \frac{\delta E_g}{2} + \frac{\delta E_u}{1 + (1 + R/\omega_2)e^{\delta E_u / K_B T}} \quad (2.38)$$

Já a absorção ressonante do estado fundamental α é dada por [4]:

$$\alpha = \alpha_{12} N_t \left(1 + e^{\delta E_g / k_B T} \right)^{-1} \quad (2.39)$$

Segundo Sheik-Bahae e Epstein a quantidade $-P_{net}/P_{abs}$ define a eficiência de

refrigeração, η_c . Assim, dividindo a **Eq.** (2.37) pela densidade de potência absorvida $P_{abs} = (\alpha + \alpha_b)I$, tem-se:

$$\eta_{ref} = \eta_q \eta_{abs} \frac{\lambda}{\lambda_F} - 1 \quad (2.40)$$

onde η_{abs} é a fração dos fótons bombeados pelo laser que estão envolvidos no processo de refrigeração e η_q é eficiência quântica do estado emissor proposto.

Cogitando um caso ideal, ou seja $\eta_{abs} = 1$, onde todos os fótons bombeados estão envolvidos no processo e $\eta_q = 1$, ou seja uma eficiência quântica de 100%, a eficiência de refrigeração dependeria apenas do $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_F$:

$$\eta_{ref} = \frac{\lambda - \lambda_F}{\lambda_F} \quad (2.41)$$

então, quanto maior $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_F$ maior poderá ser a eficiência de refrigeração η_{ref} .

A dependência da refrigeração óptica com a temperatura leva à redução de α , **Eq.** (2.39), e ao deslocamento da luminescência média para comprimentos de onda maiores, resultando em um T_{minimo} . Essa temperatura mínima pode ser reduzida por meio da diminuição da absorção da matriz e aumento da eficiência quântica. Esses dois objetivos podem ser alcançados se os materiais forem fabricados com compostos ultra puros, e ainda, por meio da escolha de íons que tenham níveis de energia do estado fundamental menos espaçados entre si.

2.4.2 Refrigeração Óptica em Pontos Quânticos

Outros materiais têm sido avaliados para Dispositivos Refrigeradores Ópticos de Estado Sólidos (DROES) além dos materiais dopados com terras raras. Em especial, os Pontos Quânticos (PQs) semicondutores. Em geral, o principal motivo para estudar nanoestruturas tem sido a observação do fato de que, nessa faixa de tamanho, os materiais podem apresentar comportamentos surpreendentes devido o confinamento quântico.

Os PQs podem ser obtidos utilizando diversas técnicas e métodos experimentais, tais como: técnicas litográficas [46], métodos químicos [47], crescimento epitaxial - MBE [48] e nucleação e crescimento em matrizes vítreas a partir de precursores. Como o confinamento quântico é relacionado ao tamanho do nanocristal, **Eq.** (2.42), então o controle da cinética de crescimento possibilita ajustar a absorção/emissão a possíveis aplicações.

A energia de gap para o caso dos sais de chumbo deve ser calculada utilizando o modelo de confinamento forte [5]:

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{eb}R^2} \quad (2.42)$$

onde $m_{eb} = m_e m_b / (m_e + m_b)$ é massa efetiva do par elétron-buraco (éxciton), sendo m_e a massa do elétron e m_b a massa do buraco, E_g^{bulk} a energia do gap do semiconductor *bulk* que geralmente depende da temperatura e da tensão (stress), e R o raio da partícula em uma aproximação esférica.

A **Figura 2.11** é um diagrama clássico de energia para uma grande variedade de PQs semicondutores. Observe que a variação do gap dos sais de chumbo é compatível com a absorção/emissão do Yb^{3+} .

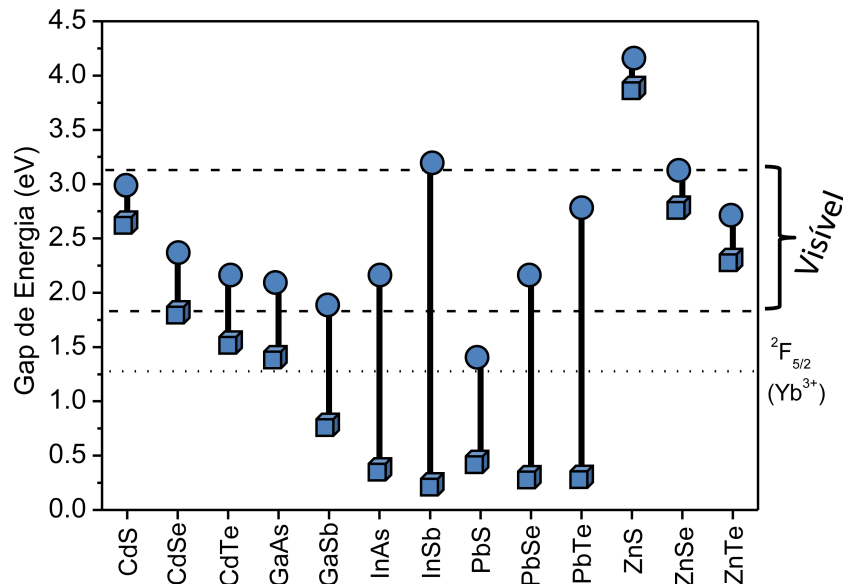


Figura 2.11: Região passível de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico (figura adaptada da ref. [5]).

Pensando sobre refrigeração óptica, a diferença essencial entre os semicondutores e os materiais dopados com terras raras está no ciclo de refrigeração. Para materiais dopados com TR a transição de refrigeração ocorre em íons doadores localizados dentro do material hospedeiro, enquanto que para semicondutores o evento envolve transições banda-banda (valência e condução).

J. Zhang et. al. considera que a refrigeração óptica em nanopartículas de CdS ocorre via aniquilação de múltiplos fônons do modo longitudinal óptico (modo LO), produzindo o processo de conversão ascendente da luminescência. Segundo esses pesquisadores o forte acoplamento elétron-fônon LO, em semicondutores II-VI tal como sulfeto de

cádmio, pode facilitar o resfriamento devido a possibilidade de aniquilação de múltiplos fônons no processo de conversão ascendente [49].

Já B. Khurgin [50] parte do pressuposto da existência de estados reais entre as banda de energia que dão origem a conhecida cauda de Urbach, como mostra a **Figura 2.12**. Esses dão origem a cauda de resfriamento.

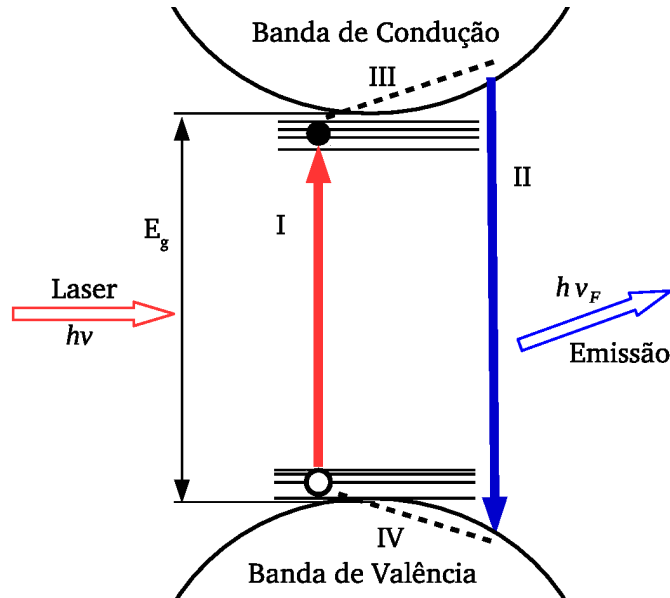


Figura 2.12: Ciclo de refrigeração óptica para semicondutores considerando estados dentro da banda de energia proibida.

Os fótons-laser promovem transição entre dois estados associados à impurezas (I), em seguida ocorre termalização ascendente (III), depois ocorre a emissão espontânea de fótons com energia $h\nu_F$ (II). O ciclo inicia-se novamente com a termalização para os estados mais energéticos da banda de valência (IV). O processo obedece, essencialmente, a mesma dinâmica observada no modelo de quatro níveis para TR (**Figura 2.10**). Assim, considerar a mesma expressão para eficiência de refrigeração (η_{ref}) é uma boa aproximação. Contudo, para ter contato com um desenvolvimento teórico criterioso para a refrigeração óptica em semicondutores veja B. Khurgin [50].

2.4.3 Técnicas Experimentais para Caracterização do Processo de Refrigeração Óptica de Sólidos

A avaliação de um material com possível DROES deve obedecer três etapas principais, essencialmente: *i)* a síntese das amostras, *ii)* análise da eficiência quântica e *iii)* a realização de medidas de redução de temperatura utilizando as técnicas discutidas nessa seção. Nesse trabalho nós chegamos até a segunda etapa e os resultados são discutidos

no **Cap. 4 Sec. 4.3.**

As variações de temperatura da amostra induzidas por laser devem ser, preferencialmente, detectadas por técnicas de não-contato para não interferir nos resultados. A Deflexão de Feixe Fototérmica (*Photothermal Beam Deflection* - PBD), também conhecida como Detecção Miragem, é uma técnica de não-contato proposta por A. C. Boccara et. al [51]. Essa técnica considera a deflexão de um feixe tangencial a amostra devido mudanças no índice de refração. Esta técnica tem como princípio o aquecimento/resfriamento da amostra e circunvizinhanças com um feixe de laser incidindo perpendicularmente à superfície. A difusão de calor na amostra produz um gradiente no índice de refração, o qual pode ser detectado por um feixe de prova tangencial a superfície da amostra.

O grupo de pesquisa em refrigeração óptica do Laboratório Nacional de Los Alamos, citado anteriormente, desenvolveu a técnica experimental Termometria de Luminescência Diferencial (*Differential Luminescence Thermometry* - DLT) [52], motivados em obter um técnica de não-contato e de alta acurácia. Como o espectro de fotoluminescência de uma dada amostra depende da temperatura então, percorrendo o caminho ao contrário, as características do espectro como intensidade máxima, largura a meia altura e comprimento de onda médio podem ser usadas para quantificar a temperatura de uma amostra. Assim, DLT monitora as variações no espectro de luminescência de um sólido em função da temperatura. Para os semicondutores, por exemplo, ocorre aumento da energia de gap com a redução da temperatura. Para os íons de terras raras ocorre deslocamento do comprimento de onda médio da emissão para comprimentos de onda menores, análogo aos semicondutores. É importante ressaltar que a técnica DLT é composta de duas etapas, na primeira os espectros são obtidos em função da temperatura, utilizando um dedo frio. Nessa etapa a aquisição dos espectros deve ser rápida, para que o processo de refrigeração não interfira na temperatura da amostra que já está sendo resfriada. Na segunda etapa, espera-se que o efeito da fonte de excitação (aquecer ou esfriar) provoque mudanças no espectro. Por fim, a diferença entre esse espectro é utilizada para inferir a variação de temperatura.

Existe, também, a possibilidade de medidas por imagens térmicas com uma câmara infravermelho, que assim como as outras técnicas PBD e DLT, exige excitação na cauda de resfriamento, geralmente feita com um laser de Ti:Safira sintonizável.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3.1 Procedimentos Experimentais

3.1.1 Estequiometria e Síntese das Amostras

Para a escolha da composição química das matrizes vítreas é necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto, a fim de obter uma matriz vítrea favorável a proposta de estudo. Além disso, é necessário investigar empiricamente as taxas de resfriamento necessárias para se obter um material vítreo. Nessa tese são apresentados resultados obtidos a partir de duas matrizes vítreas, a saber, **LBA** e **SNABP** com composição química nominal $50\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%)(**LBA**) e $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ (mol%)(**SNABP**), baseadas em óxidos (**Tabelas 3.1 e 3.2**).

Uma vez selecionados os compostos químicos, as quantidades de interesse são pesadas em balança de alta precisão (por exemplo, Shimadzu de cinco casas decimais), de forma a garantir as concentrações nominais calculadas. Os compostos na forma de pó são adequadamente misturados e homogeneizados. Em seguida, são levados ao forno em alta temperatura para fusão (em torno de $1200\text{ }^\circ\text{C}$). Geralmente são utilizados cadinhos de alumina ou de porcelana, podendo serem usados cadinhos de platina, ouro, grafite ou de vidro-carbono, dependendo do objetivo e da reatividade dos reagentes. Logo após a fusão da composição química o fundido (*melt*) resultante é moldado, em atmosfera ambiente, entre duas chapas metálicas (latão) previamente resfriadas (caso necessário), obtendo dessa forma placas de vidro com espessura em torno de 2 mm e tamanho variável entre $0,5$ a 3 cm de diâmetro. Esse é uma método tradicional conhecido como: **Método de Fusão**.

Tabela 3.1: Cálculo de composição química nominal para a matriz **LBA**

Composição Química Nominal:			
LBA: 50Li₂CO₃ + 45B₂O₃ + 5Al₂O₃(mol%)			
Fórmula Química (mol%)	Massa Molar (g/mol)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
50Li ₂ CO ₃	73,90	0,50 x 73,90 = 36,95	5,17
45B ₂ O ₃	69,62	0,45 x 69,62 = 31,33	4,39
5Al ₂ O ₃	101,96	0,05 x 101,96 = 5,10	0,71
Fator multiplicativo para obter 10g de Massa Resultante = 0,14			

Tabela 3.2: Cálculo de composição química nominal para a matriz **SNABP**

Composição Química Nominal:			
SNABP:40SiO₂ + 30Na₂CO₃ + 1Al₂O₃ + 25B₂O₃ + 4PbO(mol%)			
Fórmula Química (mol%)	Massa Molar (g/mol)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
40SiO ₂	60,07	0,40 x 60,07 = 24,03	2,88
30N ₂ CO ₃	105,98	0,30 x 105,98 = 31,79	3,81
1Al ₂ O ₃	101,96	0,01 x 101,96 = 1,02	0,12
25B ₂ O ₃	69,62	0,25 x 69,62 = 17,41	2,09
4PbO	223,19	0,04 x 223,19 = 8,93	1,07
Fator multiplicativo para obter 10g de Massa Resultante = 0,12			

A **Figura 3.1** mostra a seqüência lógica de síntese de amostras pelo método tradicional de fusão: (A) apresenta-se a etapa de pesagem, em (B) os reagentes misturados e colocados em cadinhos de porcelana (poderia ser de alumina ou titânio, por exemplo), em (C) o forno de fusão, em (D) o forno aquecido, em (E) o dispositivo de resfriamento rápido por transferência de calor e em (F) a amostra resultante. O forno foi mantido a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ na síntese da matriz LBA dopada ou não e $1200^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$ para síntese de SNABP dopada ou não.

A dopagem pode ser efetuada adicionando o dopante à composição química precursora da matriz. Nesse estudo foi utilizado essa metodologia, denominada dopagem direta. Outros autores relatam a dopagem indireta, quando a matriz vítrea é sintetizada, triturada e então acrescentado o dopante e, em seguida, fundido novamente [53]. A dopagem indireta proporciona maior homogeneização da amostra e redução da temperatura de fusão na etapa de dopagem, proporcionando maior qualidade das amostras. Porém, apresenta maior consumo de cadinhos e desperdício de reagentes.

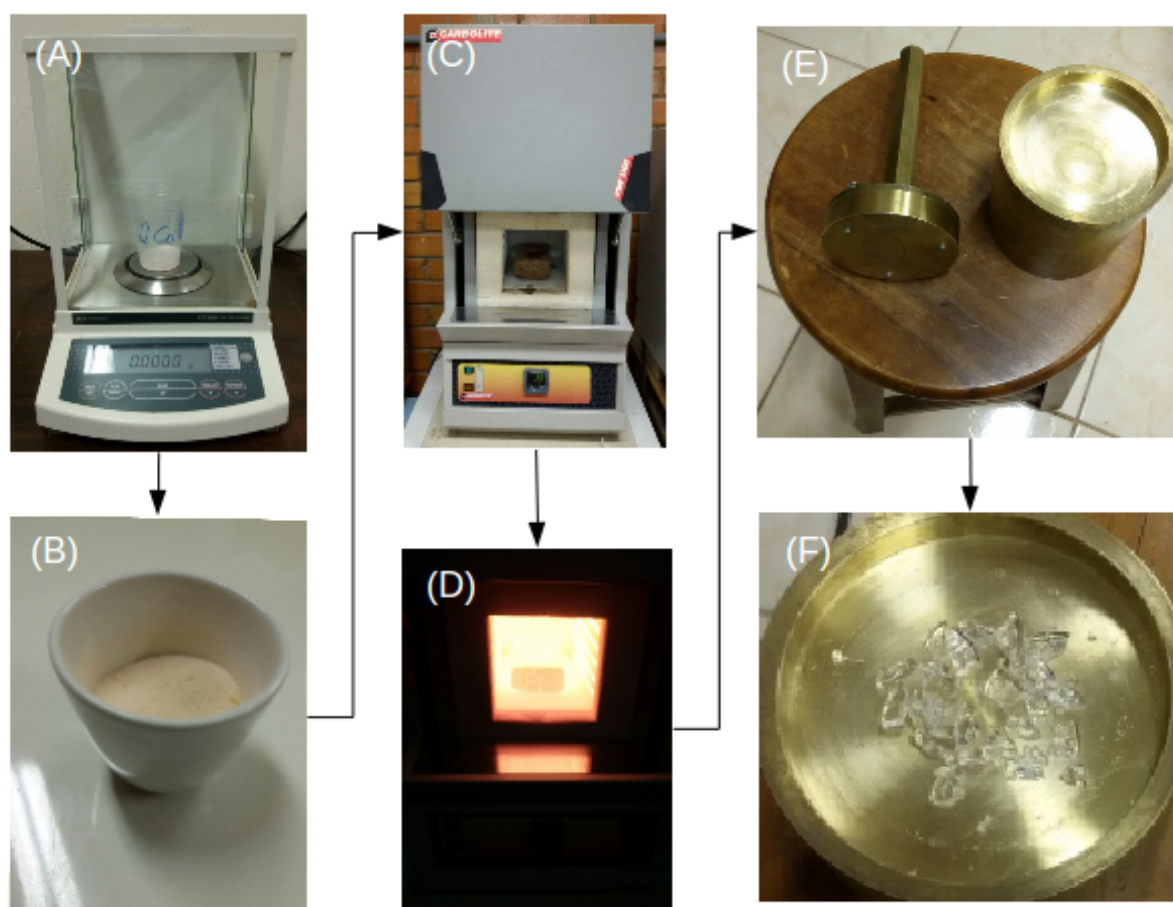


Figura 3.1: Esquema experimental de sínteses de vidros pelo tradicional método de fusão, em ordem cronológica.

As **Tabelas 3.3** e **3.4** apresentam as características comerciais e químicas de cada reagente utilizado.

Tabela 3.3: Características comerciais dos reagentes utilizados nesse trabalho.

Reagente	Marca Comercial	Lote	Pureza	Temperatura de Fusão (°C)
SiO ₂	SIGMA-ALDRICH	BCBJ7729V	p.a	1610
Na ₂ CO ₃	SIGMA-ALDRICH	DCBC8170V	99,5 %	851
Al ₂ O ₃	VETEC	1106770	p.a	1000
B ₂ O ₃	SIGMA-ALDRICH	MKBQ4785V	99,98 %	450
PbO	VETEC	1107193	99,0 %	290
Yb ₂ O ₃	SIGMA-ALDRICH	MKBQ4545	99,9 %	2355
S	VETEC	DCBC8363V	p.a	125
Se	VETEC	1209425	99,0 %	115

Tabela 3.4: Características dos elementos químicos utilizados nesse trabalho.

Íon	Valência ¹	Conf. Eletrônica	Raio At. (pm)	Z	Massa Atômica	Grupo, Período
Si	4	[Ne]3s ² 3p ²	111	14	28,08	14(IVA),3
Na	2	[Ne]3s ¹	186	11	22,99	1(IA),3
C ²	4	[He]2s ² 2p ²	67	6	12	14(IVA),2
B	3	1s ² 2s ² 2p ¹	87	5	10,81	13(IIIA),2
Al	3	[Ne]3s ² 3p ¹	143	13	26,98	13(IIIA),3
O	2	1s ² 2s ² 2p ⁴	60	8	15,99	16(VIA),2
Yb	3	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	176	70	173,04	6
Pb	4	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	154	82	207	14(IVA),6
Se	4	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	120	34	78,96	16(VIA),4
S	4	[Ne]3s ² 3p ⁴	100	16	32,06	16(VIA),3

¹A tabela apresenta a valência mais provável;

²Íons de carbono são eliminados na forma de CO₂ durante a síntese.

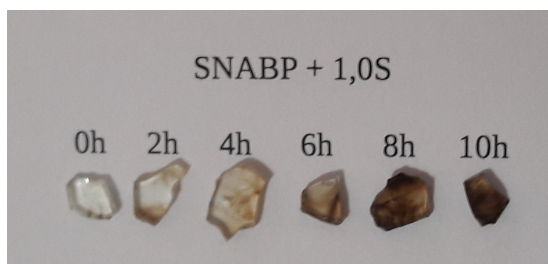
As matrizes foram dopadas, executando os objetivos específicos apresentados anteriormente, e resultaram nos seguintes grupos de amostras:

1) LBA + xNd₂O₃; com x = 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 ou 5,0 % em massa, sobre a quantidade de massa utilizada da matriz LBA (veja a **Seção 4.1**).

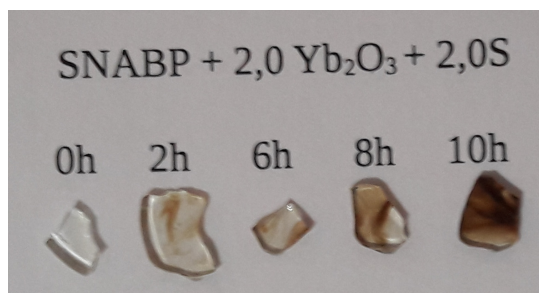
2) LBA + 2Nd₂O₃ + xTiO₂; com 2% fixo de Nd₂O₃ e x = 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 ou 5,0 % sobre a massa da matriz LBA (veja a **Seção 4.2**).

3) SNABP + $x\text{Yb}_2\text{O}_3$; com $x = 0,0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0$ ou $5,0$ % sobre a massa da matriz SNABP (veja a **Seção 4.3 ,Série:I**).

4) SNABP + $y\text{S}$; com $y = 0,0, 0,5, 1,0, 1,5$ ou $2,0$ % sobre a massa da matriz SNABP (veja a **Seção 4.3, Série:II**). Essas amostras apresentaram variação da coloração em função do tempo de tratamento térmico.



5) SNABP + $x\text{Yb}_2\text{O}_3$ + $y\text{S}$, com $y = 0,0, 0,5, 1,0, 1,5$ ou $2,0$ e/ou $x = 0,0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0$ ou $5,0$ % sobre a massa da matriz SNABP (veja a **Seção 4.3, Série:III**). Essas amostras, também, apresentaram variação da coloração em função do tempo de tratamento térmico.



3.1.2 Processamento das Amostras

Para medidas de DTA efetuou-se uma pulverização prévia das lâminas de vidro em almofariz com pistilo e foi feita separação granulométrica de pós com grãos em uma faixa de, aproximadamente, 50 a 200 micrômetros (μm).

Para medidas de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e espectroscopia Raman, foram polidas lâminas com lixas d'água números 320, 600, 1200 e 2000, nessa ordem.

3.1.3 Tratamento Térmicos

Adota-se diferentes metodologias (no que se refere a concentração de dopantes, a metodologia de dopagem e as temperaturas de tratamento) a fim de selecionar aquela

que apresenta o melhor controle da cinética de nucleação e crescimentos dos nanocristais de PbS. Contudo, o parâmetro temperatura de transição vítrea T_g é o indicador de temperatura mínima necessária para nucleação e crescimento de PQs em matrizes vítreas. Sendo assim, a partir do resultado de DTA, a matriz vítrea SNABP dopada com diferentes concentrações de S e/ou Yb_2O_3 foi submetida a 500 °C por 0, 1, 2,..., 12 horas.

A matriz vítrea LBA dopada com TiO_2 e/ou Nd_2O_3 **não foi submetida a tratamentos térmicos**, uma vez que não era a intenção obter cristalização nesse conjunto de amostras.

3.1.4 Caracterização Experimental

A caracterização de amostras vítreas deve-se, preferencialmente, iniciar com duas medidas experimentais. Inicialmente, deve-se obter um difractograma de raios x da matriz vítrea a fim de comprovar a estrutura amorfa. Em seguida, deve-se obter um termograma a fim de observar a temperatura de transição vítrea. Essas duas caracterizações são necessárias para comprovar a eficácia do processo de síntese de uma matriz vítrea. As medidas adicionais a ser adotadas dependem do foco da pesquisa em questão. Segue, nas próximas seções, uma breve descrição metodológica das caracterizações experimentais condizentes com essa proposta de trabalho.

Medidas de Análise Térmica (DTA)

As características térmicas das amostras sintetizadas foram obtidas utilizando um DTA-50 Shimadzu, com taxa de aquecimento de 20 °C/*min*, em cadinhos de alumina sob atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de 50 *mL/min*. Em cada medida foi utilizado sempre 40 *mg* de amostra, para que os dados possam ser comparados. Medidas de DTA foram realizadas no LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, coordenado pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

Medidas de Difração de Raios X (DRX)

Os difractogramas de raios X foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geologia da Universidade de Brasília - UnB, coordenado pela Prof^a. Dr^a. Edi Mendes Guimarães.

Medidas de Espectroscopia Raman (ER)

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000, com grades de 1800 linhas/mm, equipado com uma câmara CCD (Charged Couple Device) de 2048 512 pixels, operando com um laser de íons de Argônio na linha de excitação 514,5 *nm*, à temperatura ambiente. Laboratório coordenado pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva, Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB.

Medidas de Absorção Óptica (AO)

Medidas de Absorção Óptica (AO) foram realizadas em dois equipamentos. Foi utilizado um espectrômetro Shimadzu modelo UV-VIS 3600 na faixa de 190-3600 *nm* no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, laboratório coordenado pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas. Foi utilizando, também, um espectrômetro Shimadzu modelo UV-2600 na faixa de 220-2400 *nm* no Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB, laboratório coordenado pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva.

Medidas de Fotoluminescência (PL)

Os dados de fotoluminescência (PL) foram obtidos via um monocromador SPEX-500M equipado com um detector de germânio utilizando um laser de íons de Argônio, na linha de excitação 514,5 *nm*. Laboratório coordenado pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva, Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Esse capítulo apresenta e discute os principais resultados obtidos, mantendo a estrutura dos artigos escritos, publicados ou em fase de avaliação.

4.1 Dopagem bem-sucedida do sistema vítreo $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ com Nd^{3+} : Caracterização óptica e cálculo Judd–Ofelt

Materiais baseados em vidros podem ser usados em uma variedade de sistemas fotônicos, incluindo conversores de energia solar, lasers, fibras ópticas e outros diversos tipos de guias de ondas, uma vez alcançado o melhoramento químico e a estabilidade térmica e mecânica que são adequados e necessários para a fabricação de dispositivos ópticos [15–18].

A dopagem de materiais à base de vidros com íons de terras raras (TR) pode produzir propriedades espectroscópicas altamente atraentes, tanto em aspectos fundamentais como para a aplicabilidade tecnológica. Íons de TR podem ser incorporados em várias matrizes vítreas, tais como vidros fosfatos, germanatos, vanadatos e boratos, que permitem que suas propriedades ópticas únicas sejam extensivamente investigadas. Em particular, o sistema vítreo ternário lítio-boro-alumínio (LBA) o qual foi recentemente publicado [54], é um candidato bastante atraente para a dopagem com TR, pela produção de material com novas propriedades ópticas não lineares [55].

Para explorar as novas aplicações ópticas do sistema vítreo LBA seria de grande interesse conseguir uma dopagem bem-sucedida com íons de TR de forma controlada, por

exemplo, para dopagem com neodímio (Nd^{3+}), uma vez que esse elemento pode incorporar emissões ópticas em comprimentos de onda de amplo interesse tecnológico (~ 1330 , ~ 1060 , and $\sim 880 \text{ nm}$) [56–59].

As propriedades ópticas associadas com as transições f - f dos íons de TR (p. ex. Nd^{3+}) são influenciadas apenas sutilmente pelo meio hospedeiro. Elas são eficientemente protegidas pelos elétrons mais externos. Apesar disso, a quantificação dos efeitos da matriz hospedeira sobre os íons de TR continua sendo extremamente relevante para aplicações tecnológicas [60–62]. A esse respeito, a teoria de Judd–Ofelt (JO) adaptada para dados experimentais é amplamente usada como peça central na investigação dos efeitos do meio nos parâmetros espectroscópicos [11, 12].

Nessa seção é descrita ¹ a dopagem bem-sucedida do sistema vítreo LBA com composição nominal $50\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) foi preparada e dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 ($x = 0, 1,0, 1,5, \dots, 5,0$ % em massa) ($\text{LBA} + x\text{Nd}_2\text{O}_3$). Além disso, são descritas as caracterizações ópticas e térmicas desse sistema, **sem realizar tratamento térmico**. Os parâmetros espectroscópicos foram investigados utilizando medidas experimentais realizadas em temperatura ambiente (absorção óptica, fotoluminescência, micro espectroscopia Raman e índice de refração) e utilizando a abordagem JO [63, 64]. Os valores dos parâmetros de intensidade (Ω_λ), probabilidade de transição radiativa ($A(J, J')$), taxa de ramificação (β), seção de emissão (σ), eficiência quântica (η), tempo de vida experimental (τ_{exp}) e calculado (τ_{cal}) e a qualidade espectroscópica ($\chi = \Omega_4/\Omega_6$) foram todos obtidos e são relatadas aqui em função da concentração nominal de Nd_2O_3 como dopante.

O método de fusão foi empregado usando materiais de partida com alta pureza (Li_2CO_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 e Nd_2O_3) e seguindo basicamente o protocolo descrito anteriormente na literatura [54] e na **Seção 3.1.1**. A **Figura 3.1** mostra a sequência lógica de síntese das amostras pelo tradicional método de fusão. Os materiais de partida foram misturados fisicamente, colocados em cadinhos de porcelana e aquecidos em atmosfera ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo os reagentes nessa temperatura por 15 minutos. O fluido viscoso (*melt*) resultante foi prensado entre duas superfícies de latão mantidas inicialmente a temperatura ambiente, produzindo amostras em forma de lâminas de, aproximadamente, 2 mm de espessura. Para maiores detalhes sobre a síntese e o dispositivo de resfriamento utilizado retorne à **Seção 3.1.1** e veja a **Figura 3.1**.

As amostras foram caracterizadas à temperatura ambiente usando um espectrômetro

¹Trabalho publicado em: Braz J Phys (2016) 46:643-648 DOI 10.1007/s13538-016-0462-z

Shimadzu UV–Vis–NIR (UV–3600) para medidas de absorção óptica, um monocromador SPEX–750M equipado com uma câmera CCD 2000×800-3 para medidas de fotoluminescência e um sistema Raman Jobin-Yvon (T64000), operando com uma grade de 1800 linhas/mm equipado com uma câmera CCD 2048×512 pixel. Tanto os espectros de fotoluminescência quanto os espectros Raman foram adquiridos usando a linha de laser 514,5 nm (Ar) como fonte de excitação. Os tempos de vidas foram obtidos usando a mesma linha de laser (514,5 nm), um detector e um osciloscópio para aquisição de dados. Os índices de refração das amostras Nd³⁺:LBA foram obtidos usando a linha de laser 632,8 nm (He–Ne). Além disso, as densidades das amostras foram medidas usando o princípio de Arquimedes e as Análises Térmica Diferencial (DTA) das amostras foram obtidas com um sistema Shimadzu DTA-50, operando com 20 °C/min para taxa de aquecimento, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min flux). Finalmente, o cálculo JO foi realizado usando um programa em linguagem Python desenvolvido pelo Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Universidade Federal de Uberlândia (UFU), utilizando o método dos mínimos quadrados.

A **Figura 4.1** apresenta os espectros de absorção óptica de duas amostras, a saber, da matriz LBA não dopada (LBA + 0Nd₂O₃) e dopada com 5,0 % em massa de Nd₂O₃ (LBA + 5,0Nd₂O₃). Os espectros de absorção das amostras com dopagens intermediárias (0,0 < x < 5,0) foram suprimidas no intuito de permitir melhor visualização das características dos espectros². Contudo, os resultados referentes aos espectros omitidos aqui são apresentados nos gráficos e tabelas. As transições ópticas dos íons de Nd³⁺ apresentadas na **Fig. 4.1** foram identificadas de acordo com os dados publicados por Carnal et al. [65]. Note que a matriz vítrea LBA apresenta um gap óptico relativamente grande, o qual permite a observação do grupo de transições ⁴I_{9/2} → ⁴D_{3/2}, ⁴D_{5/2}, ²I_{11/2}, ⁴D_{1/2} em torno de 350 nm (10) (**Fig. 4.1**). Para identificar cada banda de absorção e observar os parâmetros referentes a cada uma veja **Ap. B.1**.

A teoria JO é centrada no cálculo das intensidades das transições entre os estados eletrônicos $4f$ e no cálculo da força do oscilador associado com o dipolo elétrico, $f_{ed}(J, J')$, e magnético, $f_{md}(J, J')$. A força do oscilador (*oscillator strength*) para a transição induzida por dipolo elétrico é expressa da seguinte maneira:

$$f_{ed}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e c \nu_p \xi}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} | \langle f^N \psi_J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi_{J'} \rangle |^2 . \quad (4.1)$$

²Para identificar cada pico no espectro de absorção óptica veja Apêndice B.1

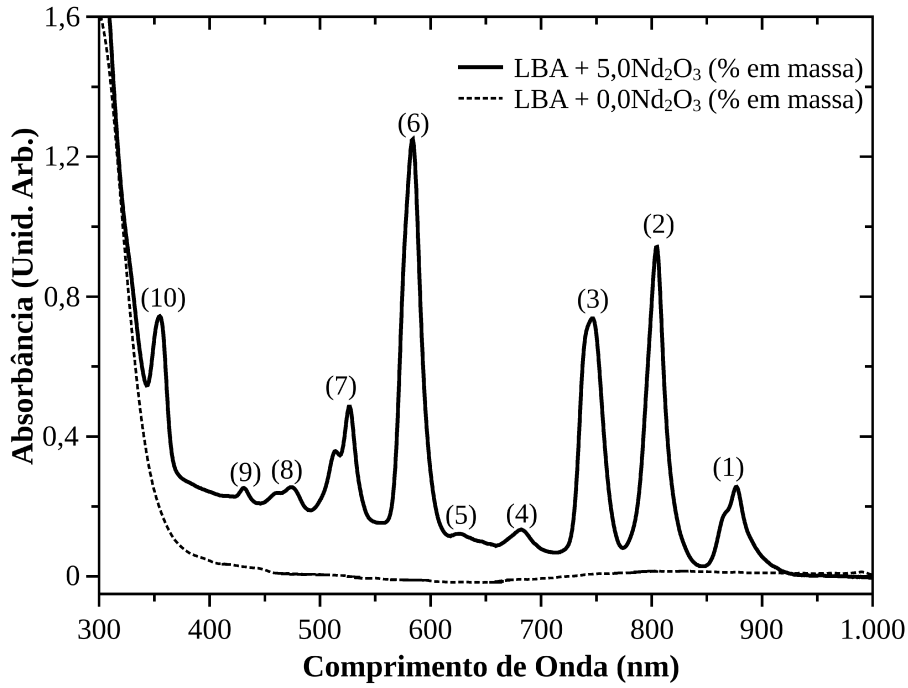


Figura 4.1: Espectros de absorção óptica da matriz vítrea LBA não dopada ($x = 0,0$) e dopada ($x = 5,0$) % em massa de Nd_2O_3 .

onde $\xi = (I_r^2 + 2)^2/9I_r$ é o fator de correção do campo local, m_e a massa do elétron, ν_p a frequência média da transição, c a velocidade da luz, $J(J')$, o momento angular total do estado inicial J e final (J'), h a constante de Planck, I_r o índice de refração, $U^{(\lambda)}$ os operadores de rank λ [66] e f^N as funções de onda dos estados com N elétrons na camada $4f$ com momento angular total J .

Os três parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) [11, 12] foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados (apenas nessa seção), enquanto as forças do oscilador das transições são calculadas usando a **Eq.** (4.1). De fato, a força do oscilador para uma transição induzida por dipolo magnético é praticamente constante em meios dielétricos. Os parâmetros de intensidade de JO calculados (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) são apresentados na **Fig.** 4.2 em função da concentração nominal (x) de Nd_2O_3 .

Os parâmetros Ω_2 e Ω_6 apresentaram uma tendência crescente de 0,17 para 1,26 ($\times 10^{-20}$) e de 1,19 para 1,84 ($\times 10^{-20}$), respectivamente. Por outro lado, o parâmetro Ω_4 apresentou comportamento decrescente na faixa de concentração investigada, de $4,12 \times 10^{-20}$ para $2,05 \times 10^{-20}$. Para efeito de comparação, os parâmetros de intensidade são listados na **Tabela 4.1** (Ω_2 , Ω_4 , e Ω_6) para comparação com íons de Nd^{3+} incorporados em outros sistemas vítreos.

A interpretação física dos efeitos do campo cristalino nos parâmetros JO ainda está em aberto, contudo a literatura tem sinalizado para um consenso que os valores dos

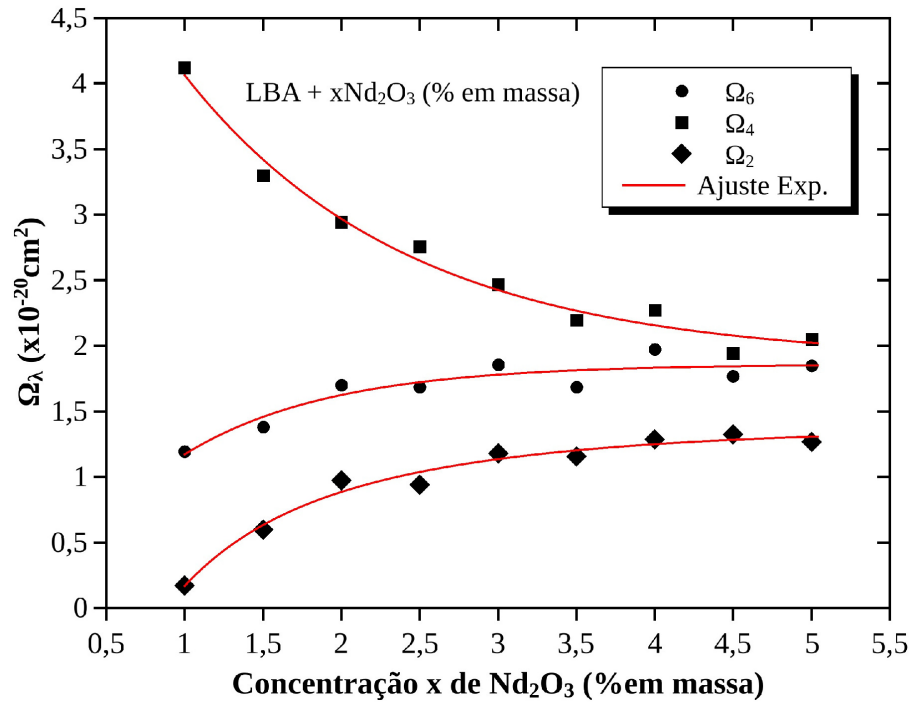


Figura 4.2: Comportamento dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ em função da concentração nominal (x) de Nd_2O_3 na matriz vítrea LBA.

parâmetros Ω_λ são reflexos das mudanças no ambiente local do íon de TR. De acordo com a literatura, Ω_2 está relacionado ao grau de ligação covalente entre os íons de terras raras (TR) e o meio hospedeiro e a simetria entorno dos íons de TR; isto é, um maior valor de Ω_2 corresponde a um maior grau de ligação covalente e uma menor simetria entorno dos íons de TR [68, 69]. Por outro lado, Ω_4 está relacionado às propriedades estruturais de longo alcance do meio hospedeiro, tal como o fator de empacotamento e viscosidade. A redução dos valores de Ω_4 correspondem ao aumento da viscosidade à altas temperaturas e ao aumento do fator de empacotamento [70, 71]. Finalmente, Ω_6 é inversamente relacionado à rigidez do material. O aumento dos valores de Ω_6 corresponde à redução dos valores de rigidez [37]. Os cálculos de JO para os parâmetros Ω_2 e Ω_4 na faixa de $x = 0$ até 5,0 (% em massa) indicaram a redução da simetria local (aumento dos valores de Ω_2) e aumento da viscosidade (redução dos valores de Ω_4) em função do aumento da concentração x de Nd_2O_3 .

A redução da simetria local (aumento dos valores de Ω_2) sugere que o aumento da concentração de dopantes na matriz vítrea LBA aumenta o grau de amorfização, que é impulsionado pelo aumento da viscosidade (redução dos valores de Ω_4), indicando que essas mudanças promovem cristalização [2].

A **Figura 4.3** apresenta espectros de fotoluminescência (PL) de duas amostras, ambas não tratada termicamente. Uma não dopada ($x = 0$) e outra dopada ($x = 5,0$

Tabela 4.1: Parâmetros de intensidade $\Omega_\lambda (\times 10^{-20} \text{cm}^2)$ comparando com outros sistemas vítreos dopados com Nd_2O_3 .

Matriz Vítreia	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Referência
CANB(0,5 % em mol)	4,40	5,20	2,70	[58]
CANS(0,5 % em mol)	3,70	5,00	2,90	[58]
LSCA(2,0 % em massa)	3,13	4,65	2,03	[67]
SNPZ(1,7 % em massa)	3,66	5,53	2,73	[66]
LBA(1,0 % em massa)	0,17	4,12	1,19	Fig. 4.2
LBA(1,5 % em massa)	0,59	3,29	1,37	Fig. 4.2
LBA(2,0 % em massa)	0,97	2,94	1,70	Fig. 4.2
LBA(2,5 % em massa)	0,94	2,75	1,68	Fig. 4.2
LBA(3,0 % em massa)	1,17	2,47	1,85	Fig. 4.2
LBA(3,5 % em massa)	1,15	2,19	1,68	Fig. 4.2
LBA(4,0 % em massa)	1,28	2,27	1,97	Fig. 4.2
LBA(4,5 % em massa)	1,32	1,94	1,76	Fig. 4.2
LBA(5,0 % em massa)	1,26	2,05	1,84	Fig. 4.2

% em massa de Nd_2O_3) correspondente às mesmas amostras cujos espectros de absorção óptica (AO) são apresentados na **Figura 4.1**. As transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$ são claramente observadas nos espectros de PL da amostra LBA + 5,0 Nd_2O_3 (**Fig. 4.3**).

De acordo com a teoria JO, a probabilidade de emissão óptica espontânea associada com os elétrons na transição de um estado excitado (J) para um estado de menor energia (J') é dada por:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3 \chi}{3hc^3(2J+1)} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} | \langle f^N \psi_J || U^{(\lambda)} || f^N \psi_{J'} \rangle |^2. \quad (4.2)$$

Observa-se que a transição óptica ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ apresenta probabilidade de emissão espontânea maior que as transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, para as concentrações de Nd_2O_3 menor que 4,0 % em massa. Contudo, para amostras com concentração de Nd_2O_3 maior que 4,0 foi observado um comportamento inverso, crescente na seguinte sequência ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} > {}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2} > {}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (**Tab. 4.2**).

A taxa de ramificação, dada por $\beta(J, J') = A(J, J') / \sum_{J'} A(J, J')$, apresentou uma tendência similar à apresentada pela probabilidade de emissão espontânea em função da concentração nominal de Nd_2O_3 , **Tab. 4.2**. Isso indica que em altos níveis de dopagem (nesse caso, para amostras acima de 3,5 Nd_2O_3 :LBA) ocorram modificações na estrutura cristalina, por consequência modificando o ambiente entorno dos íons de TR. No entanto, dentro da faixa de concentração que investigamos, os valores da seção de emissão (**Tab.**

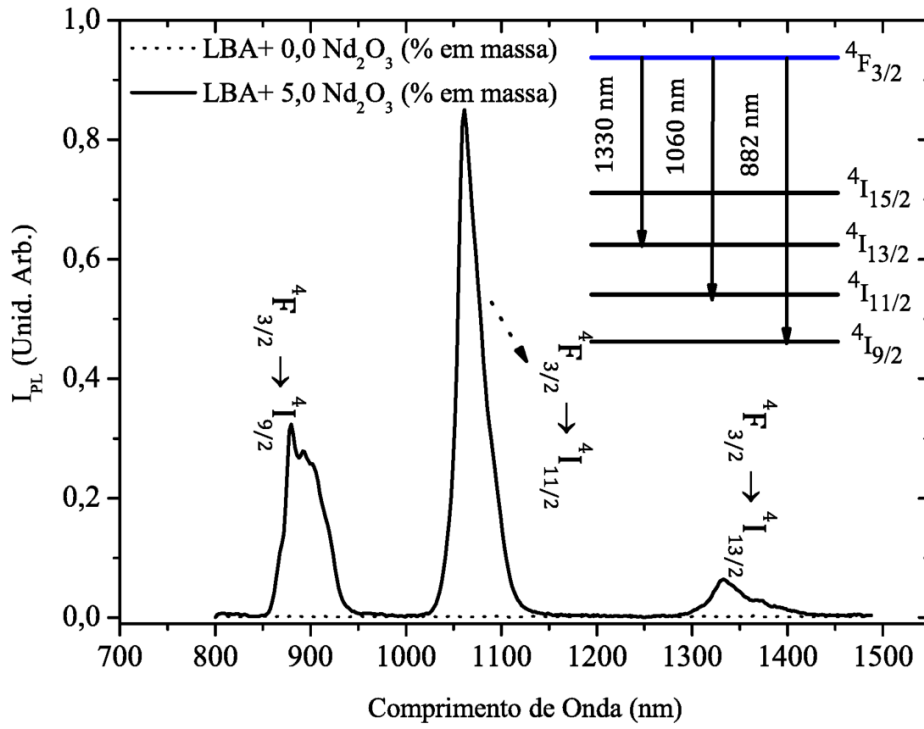


Figura 4.3: Espectros de fotoluminescência da matriz vítrea LBA com 5 % em massa de Nd_2O_3 .

4.2) calculados como $\sigma(J, J') = \lambda_C^4 A(J, J') / 8c\pi n^2 \Delta\lambda$ (onde $\Delta\lambda$ é a área sob a curva de emissão vezes a altura do pico) revelaram valores típicos de outras matrizes vítreas dopadas com Nd^{3+} [66]. Os valores da qualidade espectroscópica ($\chi = \Omega_4 / \Omega_6$) revelaram redução monotônica em função do aumento da concentração de Nd_2O_3 (**Tab. 4.2**).

Da mesma forma, a eficiência quântica $\eta(J)$, que está associada com o balanço entre o tempo de vida radiativo e não-radiativo, apresentou tendência decrescente em função da concentração de Nd_2O_3 (**Tab. 4.2**). De fato, esse é um comportamento típico, que está primariamente associado com a relaxação cruzada e decaimentos multi-fônons. A interpretação física indica que o aumento da concentração de Nd_2O_3 corresponde a uma distância média entre os íons de Nd^{3+} cada vez menor, tal que a probabilidade de interação entre eles aumenta favorecendo então o processo de relaxação cruzada [66]. No entanto, como mostra a **Tabela 4.2**, o tempo de vida experimental (τ_{exp}) apresentou valores inicialmente crescentes em função da concentração de Nd_2O_3 , atingindo um

Tabela 4.2: Probabilidade de Transição $A(^4F_{3/2}, ^4I_{J'})$, taxa de ramificação $\beta(^4F_{3/2}, ^4I_{J'})$, seção de emissão $\sigma(^4F_{3/2}, ^4I_{J'})$, eficiência quântica η , qualidade espectroscópica χ , tempo de vida experimental e calculado τ_{cal} , τ_{exp} das amostras para cada concentração nominal x de Nd_2O_3 .

x(%)	$A(^4F_{3/2}, ^4I_{J'})$			$\beta(^4F_{3/2}, ^4I_{J'})$			$\sigma(^4F_{3/2}, ^4I_{J'})$			η	χ	τ_{cal}	τ_{exp}
	$J'=9/2$	$J'=11/2$	$J'=13/2$	$J'=9/2$	$J'=11/2$	$J'=13/2$	$J'=9/2$	$J'=11/2$	$J'=13/2$				
1,0	894,5	542,7	63,4	44,1	49,21	26.60	2,47	3,3	2,4	34,1	3,4	666,3	226,9
1,5	736,3	521,6	73,3	44,4	49,22	25.64	2,23	1,9	5,6	28,6	2,4	751,2	230,2
2,0	680,7	562,7	91,2	47,9	46,65	21.72	1,79	1,6	5,2	30,9	1,7	749,2	232,8
2,5	641,7	545,8	89,5	46,5	47,97	22.24	1,54	1,8	3,4	29,8	1,6	783,0	233,7
3,0	592,1	560,8	99,1	47,3	47,13	22.32	1,36	2,4	6,1	27,4	1,3	798,7	226,8
3,5	527,7	505,5	89,9	46,3	47,48	24.64	1,35	3,1	4,9	24,9	1,3	890,3	222,6
4,0	557,7	570,2	105,2	46,6	47,43	23.60	1,47	2,6	4,7	27,2	1,1	810,9	221,4
4,5	481,1	504,8	94,4	49,1	45,77	20.36	1,15	1,9	4,2	22,8	1,1	925,6	211,5
5,0	506,5	528,4	98,5	51,6	41,39	27.84	1,16	2,3	4,9	23,3	1,1	882,2	206,7

valor máximo de, aproximadamente, $233 \mu\text{s}$ em torno de 2,5 % de Nd_2O_3 e, em seguida, decrescendo monotonicamente. Isso indica que o tempo de vida experimental (τ_{exp}) é controlado por pelo menos dois processos principais: *i*) em baixas concentrações de Nd_2O_3 , uma suave reorganização estrutural da matriz vítrea favorece o aumento do tempo de vida, enquanto *ii*) que para altas concentrações de dopante as transições não-radiativas, via relação cruzada e decaimentos multi-fônons, são favorecidas reduzindo assim o tempo de vida.

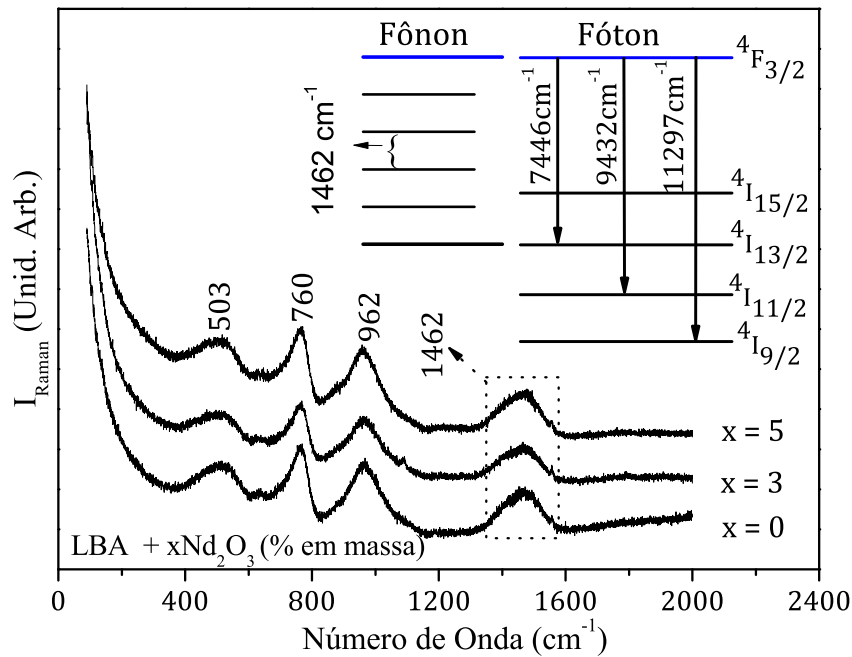


Figura 4.4: Espectros Raman da amostra não dopada ($x = 0$) e dopadas com $x = 3,0$ e $5,0$ % em massa de Nd_2O_3 . O diagrama exibe um possível processo de transição não-radiativa ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ por decaimento multi-fônon, considerando o modo vibracional mais energético da matriz (1462 cm^{-1}).

De acordo com o modelo Stokowski [67], o mecanismo por trás da redução do tempo de vida não é dominado pela relaxação cruzada, apesar da sua importante contribuição. Nesse contexto, diferentes mecanismos devem ser sugeridos, incluindo fônons de alta energia do meio hospedeiro e a presença de ligações O–H. As ligações O–H são consideradas como sendo uma das fontes mais importantes de *quenching* da luminescência [72–74].

Três espectros Raman representativos ($x = 0, 3,0$ e $5,0$) são apresentados na **Figura 4.4**. As quatro bandas principais em, aproximadamente, $503, 760, 962$ e 1462 cm^{-1} , foram observadas anteriormente por Chryssikos et al. [75] em uma matriz vítrea similar.

Note que vidros boratos apresentam unidades estruturais típicas, tais com anéis

boroxol, grupos diboratos e cadeias metaborato dentre outras. Konijnenk et al. realizaram uma análise de tais unidades estruturais de vidros boratos, usando espectroscopia Raman [76]. Esses pesquisadores realizaram estudos envolvendo a devitrificação de vidros metaborato de lítio para melhor entender os modos vibracionais inicialmente observados. De acordo com esses pesquisadores, as bandas largas em torno de 503 e 962 cm^{-1} são associadas ao grupo tetraédrico BO_4 [75], enquanto que o pico Raman em 760 cm^{-1} é associado com o modo de dobra (*bending mode*) fora do plano do grupo trigonal BO_3 [75] e o modo Raman de mais alta energia, em torno de 1462 cm^{-1} , é atribuído ao modo de alongamento (*stretching mode*) também do grupo trigonal BO_3 [75, 77].

A dopagem com Nd_2O_3 não introduz nenhuma banda Raman nova no sistema vítreo LBA, na faixa de investigação, como é confirmado pelo espectro Raman apresentado na **Figura 4.4**. Essa observação indica que os íons de Nd^{3+} incorporam-se intersticialmente dentro das unidades estruturais da rede vítrea. Por fim, a **Figura 4.4** mostra que a máxima energia de fônon para o sistema vítreo LBA é associada com o modo em 1462 cm^{-1} . Sendo assim, como a diferença de energia da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ corresponde a 7446 cm^{-1} , essa transição em particular (em adição a outras apresentadas na **Fig. 4.4 inset**) pode ocorrer via processos multi-fônons, conseqüentemente reduzindo o tempo de vida e a eficiência quântica.

Portanto, observou-se que a introdução de Nd_2O_3 como dopante modifica o campo cristalino, provocando mudanças nos parâmetros espectroscópicos (Ω_λ). O comportamento dos parâmetros de intensidade sugere que a simetria local sofre redução e que o grau de amorfização aumenta. Essa interpretação foi comprovada por medidas de DTA (**Fig. 4.5**), que revela o aumento da estabilidade térmica ($\Delta T = T_C - T_G$) e a redução da intensidade do segundo pico de cristalização (T_{C2}). Assim, sugerimos que íons de TR podem ser usados como sondas estruturais em sistemas vítreos ou vidro-cerâmicos sendo a teoria de Judd-Ofelt (JO) aplicada para determinar as propriedades físicas de interesse. Além disso, acreditamos que o aumento significativo do tempo de vida experimental, até 2,5 % em massa, induzirá a investigação desse sistema vítreo (LBA) como um meio hospedeiro de íons de TR.

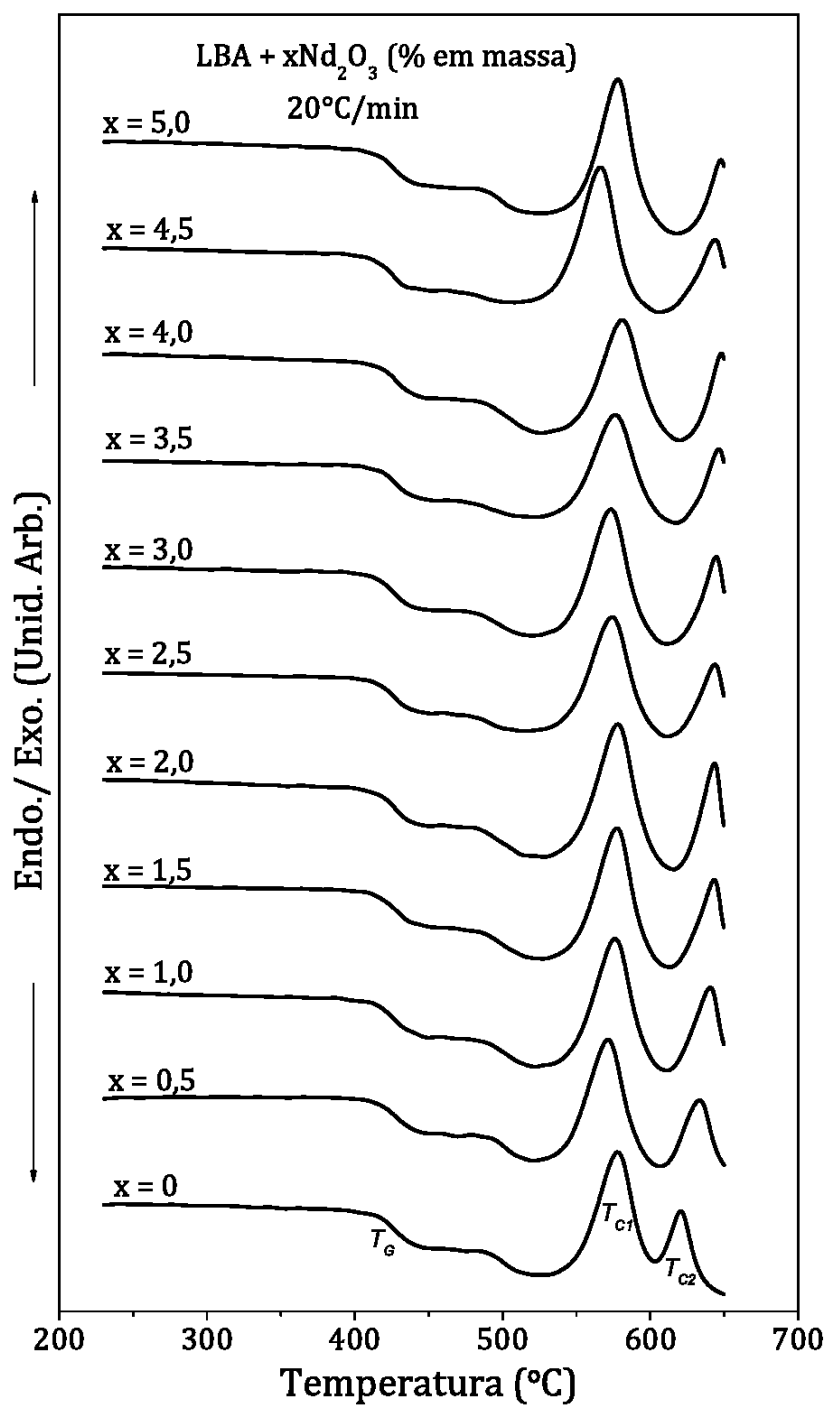


Figura 4.5: Termograma (DTA) da matriz LBA não dopada ($x = 0$) e dopada com concentrações crescente de Nd_2O_3 . Note o deslocamento de $T_{C2} \rightarrow T_m$ com o aumento da concentração de neodímio.

4.2 Cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt via Inferência Bayesiana: Uma nova abordagem

Por muitas décadas vidros têm atraído grande interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades fundamentais únicas [78]. Em particular, vidros dopadas com íons de terras raras (TR) têm sido usados como dispositivos ópticos importantes [16, 17]. A teoria Judd–Ofelt (JO), adaptada para obter informações relevantes a partir de dados experimentais, tem sido amplamente usada para analisar as propriedades espectroscópicas dos íons de TR introduzidos em diferentes matrizes vítreas [11, 12], como descrito na seção anterior.

A teoria JO fornece a base necessária para investigar a interação dos íons de TR com o material hospedeiro via parâmetros espectroscópicos, tais como as taxas de transição radiativas dos íons de TR e os parâmetros de intensidade (Ω_λ), que significativamente depende das propriedades campo cristalino, que são obtidas a partir de dados experimentais e usando o tradicional método dos mínimos quadrados [11, 12].

Nessa seção é apresentada uma **nova abordagem** para obter os parâmetros espectroscópicos a partir dos dados experimentais³. Essa nova abordagem é baseada no método de Inferência Bayesiana (IB) derivada do teorema de Bayes [79]. Resumidamente, o teorema de Bayes permite combinar as informações prévias e experimentais, onde ambas informações são dadas como distribuições de probabilidade. O conjunto de informações prévias tem uma distribuição à *priori*, enquanto que o conjunto de informações experimentais tem uma distribuição de verossimilhança. A fórmula de Bayes permite o cálculo de uma distribuição *posteriori* para os parâmetros usando a distribuição *priori* e a verossimilhança. Essa nova abordagem foi aplicada investigando a influência da co-dopagem com TiO_2 nos parâmetros espectroscópicos de íons de Nd^{3+} , quando introduzidos no sistema vítreo $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LBA), e será discutida a seguir.

As amostras investigadas foram produzidas usando o sistema vítreo LBA com a composição nominal $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%)(veja **Tab. 3.1**) co-dopada com Nd_2O_3 (concentração fixa de 2,0 % em massa)⁴ e concentração crescente de TiO_2 ⁵, doravante denominadas $\text{LBA} + 2,0\text{Nd}_2\text{O}_3 + x\text{TiO}_2$ ($x = 0, 1,0, 1,5, \dots, e 5,0$ % em massa). As

³Trabalho em fase de submissão.

⁴Concentração alta suficiente para obter bons espectros de AO e PL.

⁵Segundo a literatura os íons de TiO_2 atuam com agente nucleante variando o campo cristalino [90].

amostras foram preparadas usando o tradicional método de fusão (veja **Seção 3.1.1**). As caracterizações ópticas foram realizadas usando um espectrômetro Shimadzu UV-3600. Os dados de fotoluminescência foram obtidos usando um monocromador SPEX-750M equipado com uma câmera CCD Jobin-Yvon 2000×800-3 CCD sendo as amostras excitadas com um laser de íons de argônio operando na linha 514,5 nm. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000 operando com grade de 1800 linhas/mm equipado com uma câmera CCD de 2048×512 pixels sendo as amostras excitadas também com laser de íons de argônio (514,5 nm). Dados complementares foram obtidos à temperatura ambiente (por exemplo, densidade e índice de refração, **Tab. 4.3**). Os parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_λ) foram obtidos usando o software R para programação do método de Inferência Bayesiana. Para ver as linhas de comando utilizadas consulte o Apêndice B.3

A teoria de Judd–Ofelt é baseada no cálculo das taxas de transição radiativas e, portanto, fortemente relacionada à força do oscilador da transição (formalismo: *line strength*) [11, 12]. Quando a transição radiativa é mediada por dipolo elétrico a força do oscilador, $f_{ed}(J, J')$, é dada por:

$$f_{ed}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e c \nu_p \xi}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda | \langle f^N \psi_J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi_{J'} \rangle |^2, \quad (4.3)$$

onde $\xi = (I_r^2 + 2)^2 / 9I_r$ é o fator de correção do campo local, m_e a massa do elétron, ν a frequência média da transição, c a velocidade da luz, $J(J')$ o momento angular total do estado inicial J e final (J'), h a constante de Planck, I_r o índice de refração, $U^{(\lambda)}$ são operadores de rank λ dado por Carnall et al. [65] e f^N as funções de onda dos estados com N elétrons na camada 4f com momento angular total J .

Os valores de Ω_λ são calculados a partir da força do oscilador experimental usando a seguinte expressão:

$$f_{exp}(\lambda) = \frac{m_e c}{\pi e^2 N} \int \alpha(\lambda) d\lambda, \quad (4.4)$$

onde N é a concentração de íons de TR por unidade de volume (ion/cm³) [35] e $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção no comprimento de onda λ . Quando as transições via dipolo magnético, $f_{md}(J, J')$, necessitam ser incluídas no cálculo, a força do oscilador experimental, $f_{exp}(\lambda)$, deve ser reescrita como [11, 12]:

$$f_{exp}(\lambda) = f_{ed}(J, J') + f_{md}(J, J'), \quad (4.5)$$

Assim:

$$\frac{m_e c}{\pi e^2 N} \int \alpha(\lambda) d\lambda = f_{ed}(J, J') + f_{md}(J, J'), \quad (4.6)$$

em que o valor da integral $\int \alpha(\lambda) d\lambda$ é obtido de ajustes feitos nos espectros de absorção.

Desconsiderando o termo $f_{md}(J, J')$, uma vez que a força do oscilador para uma transição induzida por dipolo magnético é praticamente constante em meios dielétricos [66], a **Eq.** (4.5) combinada com a **Eq.** (4.3) fica:

$$\frac{3h(2j+1)}{8\pi^2 m_e c \nu_p \xi} f_i = \Omega_2 (U_i^2)^2 + \Omega_4 (U_i^4)^2 + \Omega_6 (U_i^6)^2, \quad (4.7)$$

onde $f_i = f_{exp}$ para a i -ésima transição eletrônica dos íons de TR.

Na literatura, a estimativa dos três parâmetros de intensidade de JO (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) que aparecem na **Eq.** (4.7) é feita pelo tradicional método dos mínimos quadrados (veja **Apêndice B.1**). Nesse ponto introduzimos a Inferência Bayesiana, como uma nova abordagem para estimar os parâmetros. Como os parâmetros são quantidades desconhecidas, eles são tratados probabilisticamente por meio de distribuições de probabilidades, em contraposição à inferência clássica que assume sob certas condições, distribuições probabilísticas para os estimadores e não para os parâmetros diretamente. Uma vez que há incertezas sobre os parâmetros e estas podem ser modeladas probabilisticamente com o auxílio do Teorema de Bayes, a Inferência Bayesiana surge como uma boa alternativa à inferência clássica.

Assumindo que y seja linearmente dependente de u_s , pode-se estabelecer:

$$y_i = \Omega_2 u_{i2} + \Omega_4 u_{i4} + \Omega_6 u_{i6} + e_i, \quad (4.8)$$

onde y_i , com, $i = 1, 2, 3, \dots, n$, é a i -ésima observação da variável dependente, u_{ij} com $j = 2, 4, 6$ sendo a i -ésima observação da j -ésima variável explicativa e e_i é o erro associado com a i -ésima observação. Alternativamente, na forma matricial, o modelo da **Eq.** (4.8) pode ser escrito como (veja **Apêndice B.1**):

$$Y = U\Omega + \varepsilon, \quad (4.9)$$

onde Y é um vetor $n \times 1$ de variáveis dependentes, U é uma matriz $n \times p$ onde p é o número de variáveis explicativas e ε é o vetor residual com dimensão $n \times 1$. Além disso, assumindo que os elementos do vetor residual, ou seja, $\varepsilon = Y - U\Omega$, sejam independentes,

que todos tenham a mesma distribuição normal com média zero e variância constante (σ^2), a verossimilhança será dada por:

$$L(Y; \Omega, \sigma^2) \propto (\sigma^2)^{-n/2} \exp \left\{ \frac{1}{2\sigma^2} (Y - U\Omega)' (Y - U\Omega) \right\}, \quad (4.10)$$

em que o símbolo ($'$) indica o vetor ou matriz transporta. Observe que para atrelar a modelagem estatística à teoria de Judd–Ofelt, da **Eq.** (4.7) tem-se:

$$Y_i = (3h(2J + 1)/8\pi^2 m_e c \nu \xi) f_i \quad . \quad (4.11)$$

A principal meta da análise Bayesiana é definir uma distribuição conjunta *a posteriori* para parâmetros ou quantidades não observáveis. Essa distribuição é necessariamente determinada a partir das informações oriundas das medidas experimentais, traduzida na verossimilhança e na informação antes do experimento alocada na distribuição *a priori*. A garantia de que a distribuição *a posteriori* é de fato uma função densidade de probabilidade é assegurada pela fórmula de Bayes [79].

Determinada a distribuição de probabilidade para a variável de interesse ou, no caso da Inferência Bayesiana, para o parâmetro de interesse, estimativas pontuais podem ser facilmente estabelecidas a partir do valor esperado (média), ou pela variância se o interesse for uma medida de variação. As estimativas intervalares também são facilmente determinadas uma vez que são determinados modelos que descrevem probabilisticamente os parâmetros.

A constante ignorada na **Eq.** (4.10) teria apenas o papel de normalizar a distribuição *a posteriori*, que é torná-la de fato uma função de densidade de probabilidade e, portanto, não compromete a inferência sobre os parâmetros. Assim, para inferir os parâmetros de interesse é necessário definir ambas, a distribuição *a priori* e a verossimilhança.

Na ausência de conhecimento *a priori* ou prévio, uma alternativa são as distribuições *a priori* não-informativas ou vagas, as quais podem ser caracterizadas por variâncias relativamente grandes. Em particular, uma priori não-informativa bastante difundida na literatura é a priori de Jeffreys, que é dada por $p(\theta) \propto \sqrt{FI(\theta)}$, em que $FI(\theta)$ é a informação de Fisher [80] e θ é o parâmetro de interesse. Alternativamente, $p(\theta) \propto \sqrt{\det(FI(\theta))}$, se θ for um vetor [79]. Para ilustrar a motivação de usar a priori de Jeffreys, considere uma simples observação, w , com sua correspondente função de den-

sidade de probabilidade, $p(w|\theta)$. Se $p(w|\theta)$ tem uma derivada segunda bem definida, a informação de Fisher θ é definida com:

$$FI(\theta) = E \left[\left(\frac{\partial}{\partial \theta} \log p(w|\theta) \right)^2 \middle| \theta \right]. \quad (4.12)$$

Alternativamente, como uma consequência da **Eq.** (4.12), a informação de Fisher pode ser escrita como:

$$FI(\theta) = E \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \log p(w|\theta) \right) \middle| \theta \right]. \quad (4.13)$$

Considerando agora uma amostra de variáveis independente w ou w_1, w_1, \dots, w_n então, a verossimilhança é escrita como $L(w; \theta) = \prod_{i=1}^n p(w_i|\theta)$. A informação de Fisher será dada por $nFI(\theta)$, considerando o logaritmo e as propriedades do valor esperado ou da esperança que podem ser aplicados na **Eq.** (4.12) ou (4.13). A informação de Fisher é uma medida da quantidade de informação que a variável aleatória tem sobre os parâmetros. Note que uma vez considerada a priori de Jeffreys, apenas a verossimilhança contribuirá para obter a distribuição *a posteriori*, pois essa transmitirá a informação experimental e o conhecimento prévio.

A Inferência Bayesiana é feita a partir da distribuição conjunta *a posteriori* **Eq.** (4.14), obtida a partir da verossimilhança **Eq.** (4.10) e da distribuição *a priori*, $p(\Omega, \sigma^2) = 1/\sigma^2$:

$$p(\Omega, \sigma^2|Y) \propto \sigma^{-2} \times \sigma^{-\frac{n}{2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} (Y - U\Omega)'(Y - U\Omega) \right\}. \quad (4.14)$$

No entanto, o cálculo de estimativas para Ω e para a variância σ^2 , por meio dos respectivos valores esperados, representa uma tarefa difícil, pois envolve integrais múltiplas sem soluções analíticas. Alternativamente, pode-se obter as distribuições marginais para cada parâmetro de interesse (Ω e σ^2) e, posteriormente, seus respectivos valores esperados, mas essa abordagem também envolve integrais complexas. Contorna-se essas dificuldades amostrando valores dos parâmetros de interesse alternadamente e iterativamente de suas respectivas distribuições condicionais completas, fazendo uso do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC). Esse algoritmo permite aproximar empiricamente, mas satisfatoriamente, as distribuições marginais de interesse [81] por meio das distribuições condicionais completas. Uma boa aproximação deve fornecer distribuições estáveis para

cada parâmetro. Na prática, investiga-se a convergência do algoritmo pois, se essa for alcançada, a distribuição de equilíbrio também será. A **Eq.** (4.15) fornece a distribuição condicional completa para Ω :

$$\Omega|\sigma^2, Y \sim N((U'U)^{-1}U'Y, \sigma^2(U'U)^{-1}), \quad (4.15)$$

sendo que essa notação indica que Ω , condicionado a σ^2 e Y , tem distribuição normal multivariada com média $(U'U)^{-1}U'Y$ e matriz de variância e covariância $\sigma^2(U'U)^{-1}$.

A distribuição condicional completa para σ^{-2} é:

$$\sigma^{-2}|\Omega, Y \sim G\left(\frac{n}{2} + 2, \frac{(Y - U\Omega)'(Y - U\Omega)}{2}\right), \quad (4.16)$$

ou seja, σ^{-2} tem distribuição Gama com parâmetros $n/2 + 2$ e $(Y - U\Omega)'(Y - U\Omega)/2$, respectivamente. Note que para obter σ^2 basta inverter σ^{-2} .

Portanto, o algoritmo proposto pode ser implementado recursivamente a partir das duas distribuições (**Eqs.** 4.13 e 4.14), onde Ω é a matriz de Carnall [65] e Y está associado à área da banda de absorção(veja a **Eq.** 4.7). A estimativa pontual de cada parâmetro $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ e σ^{-2} , pode ser determinados pela média das amostras obtidas por aplicação do algoritmo MCMC.

O algoritmo Monte Carlo via Cadeia Markov [82] foi implementado a partir da **Eqs.** (4.13) e (4.14) usando o software R [83] (veja Apêndice B.3). Os parâmetros obtidos são apresentados em termos de médias, desvio padrão e densidade de probabilidade [84].

A **Figura** 4.6 apresenta os perfis obtidos para as amostras co-dopadas (TiO_2 e Nd^{3+}) com concentração constante Nd_2O_3 (2,0 %) e crescente TiO_2 ($x = 0, 0,5, 1,0, \dots, 5,0$ % em massa). Por Inferência Bayesiana obteve-se a densidade de probabilidade das quantidades não-observáveis de interesse (os parâmetros de intensidade Ω_λ) e não simplesmente o valor estimado de cada parâmetro, como é feito pela metodologia dos mínimos quadrados. Em outras palavras, o método dos mínimos quadrados é muito mais dependente da quantidade de dados, implicando que a acurácia dos parâmetros espectroscópicos de JO ($\Omega_\lambda, A(J, J'), \chi, \dots$) seja fortemente dependente do número de transições observadas.

As curvas de densidade de probabilidade obtidas apresentam assimetrias (veja **Fig.** 4.6). Embora a razão para isso ainda não esteja clara, se são físicas ou metodológicas. Uma possibilidade é estar relacionada ao método usado para coletar as áreas das banda

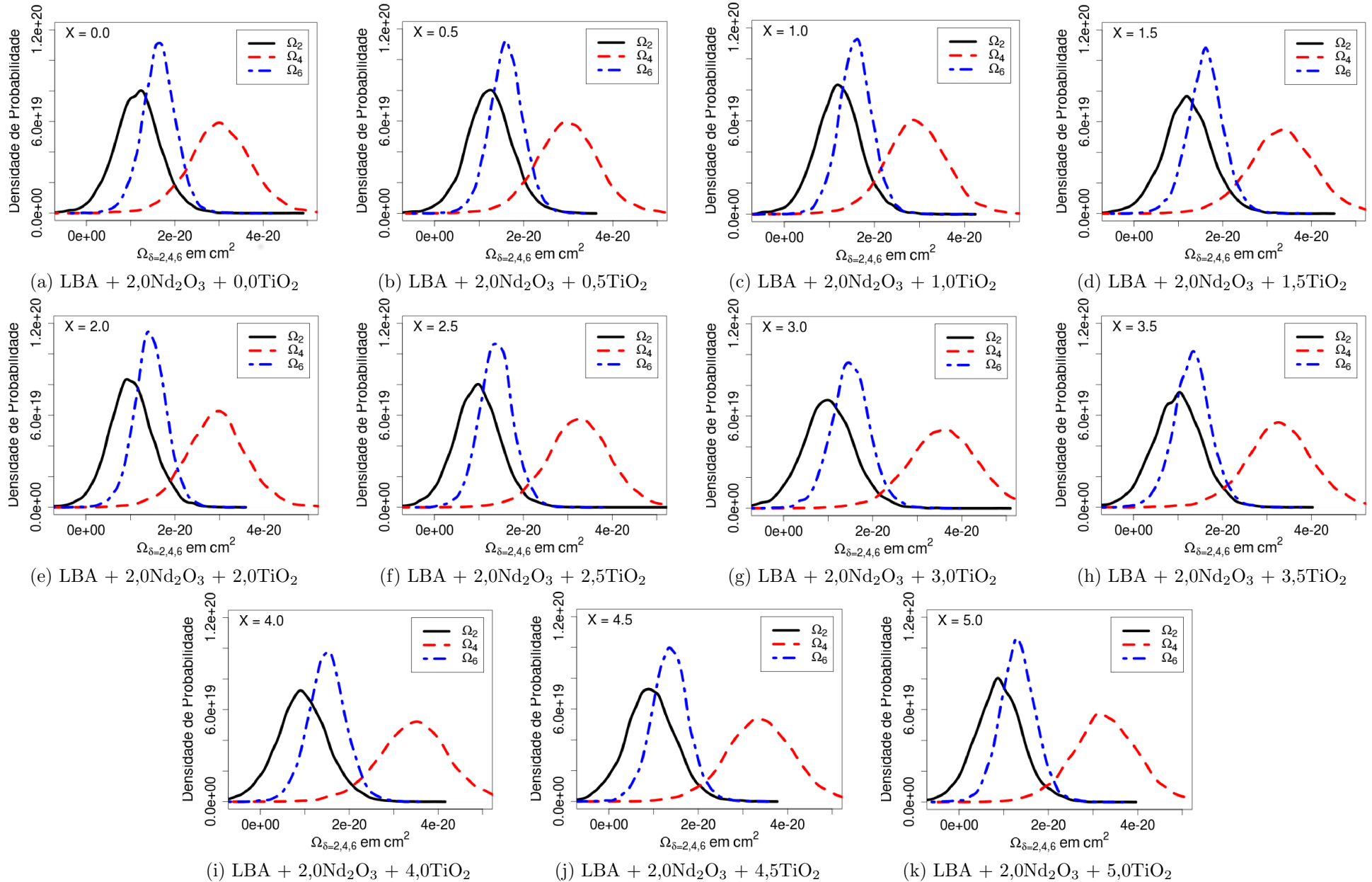


Figura 4.6: Perfis de densidade de probabilidade dos Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) para cada concentração x de TiO₂ (% em massa).

de absorção óptica, uma vez que os parâmetros espectroscópicos de JO são muito sensíveis a esse detalhe.

Observa-se que as curvas de densidade apresentam diferentes larguras à meia altura. Estatisticamente, significa que o parâmetro Ω_4 flutua mais que Ω_6 e esse mais que Ω_2 . Fisicamente, pode-se interpretar que o parâmetro Ω_4 apresenta maior sensibilidade às variações do meio do que os demais.

A **Figura 4.7** mostra os parâmetros de intensidade de JO (Ω_λ) em função da concentração de TiO_2 , enfatizando a barra de erro vertical (desvio padrão) associada com cada Ω_λ , obtidos da densidade de probabilidade (**Fig. 4.6**). Note que os parâmetros Ω_λ apresentam comportamento linear em função da concentração de TiO_2 ; crescente para Ω_4 enquanto decrescente para $\Omega_{2,6}$. De acordo com a literatura, essa observação caracteriza aumento da simetria em torno dos íons de TR (Ω_2) [68,69], aumento dos efeitos de longo alcance, tal como covalência entre íons de TR e a matriz vítrea (Ω_4) [71] e redução da rigidez do material (Ω_6) [37]. Uma vez que os parâmetros de intensidade (Ω_λ) são obtidos, parâmetros adicionais, tais como a taxa de transição radiativa $A(J, J')$ e a qualidade espectroscópica χ , podem ser facilmente calculados [85].

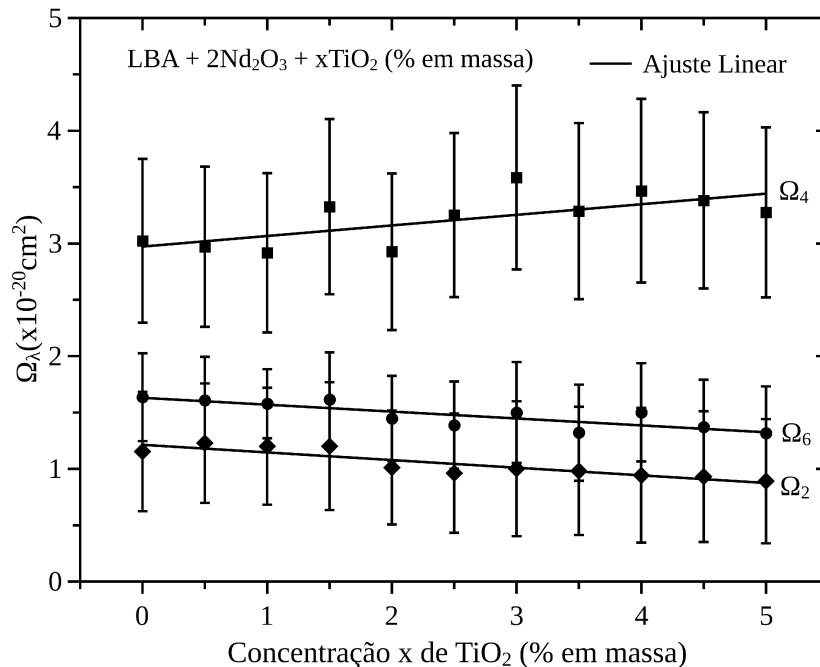


Figura 4.7: Comportamento dos parâmetros de intensidade $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ em função do aumento da concentração de TiO_2 . A concentração de Nd_2O_3 foi mantida constante (2,0 %).

A **Figura 4.8** apresenta as taxas de transição radiativas em função da concentração de TiO_2 . O comportamento apresentado pelos parâmetros de intensidade, $\Omega_{\lambda=2,4,6}$, reflete

o comportamento das taxas de transição radiativa, $A(J, J')$, e não o contrário, como sugere o cálculo JO. Em toda a faixa de concentração de TiO_2 investigada, a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ apresentou maior probabilidade de emissão espontânea quando comparada com as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Além disso, a taxa de emissão da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ apresentou comportamento crescente em função do aumento da concentração de TiO_2 , enquanto as outras duas apresentaram uma tendência de redução. No geral, tem-se a seguinte ordem:

$${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} > {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} > {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$$

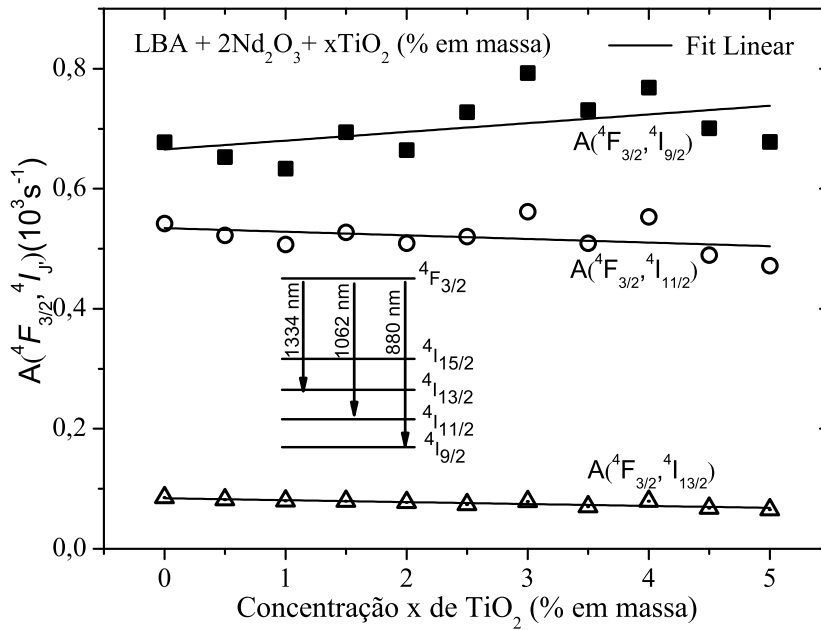


Figura 4.8: Taxas de transição radiativas do estado ${}^4F_{3/2}$ para o ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{9/2}$ em função da concentração de TiO_2 , enquanto a concentração de Nd_2O_3 é mantida constante (2,0 %).

As mudanças nas taxas de transição radiativas refletem as modificações das características do campo cristalino. Por exemplo, devido à interação íon-íon de TR, a relaxação cruzada torna-se mais efetiva à medida que a concentração de íons de TR aumenta, sendo esse efeito um dos principais responsáveis pela perda da eficiência quântica (veja **Tab. 4.3**) [72,86].

Uma vez que o processo de relaxação cruzada depende fortemente da quantidade de íons por cm^3 e todas as amostras sintetizadas e investigadas nesse estudo foram dopadas

com concentração fixa de Nd^{3+} (2,0% Nd_2O_3), a eficiência quântica, $\eta(\%)$, apresentou um valor praticamente constante, como indicado na última coluna da **Tabela 4.3**. No entanto, essa análise é simplista. Processos secundários, tais como decaimento multi-fônon, presença de estruturas O–H e fônons de alta energia no meio material também contribuem para a redução da eficiência quântica e devem ser considerados [72–74, 87–89].

Tabela 4.3: Densidade ρ , índice de refração I_R , qualidade espectroscópica χ , intensidade da banda de absorção óptica O–H em 2920 nm e a eficiência quântica η , para cada concentração de TiO_2 , enquanto a concentração de Nd_2O_3 permanece constante (2,0 % em massa).

x (%)	ρ (g/cm^3)	I_r	$\chi = \Omega_4/\Omega_6$	Banda O–H	$\eta(\%)$
0,0	2,31	1,5388	1,84	0,89	29,17
0,5	2,26	1,5289	1,84	0,95	28,10
1,0	2,32	1,5237	1,97	0,87	27,99
1,5	2,29	1,5079	2,06	0,94	28,66
2,0	2,34	1,5776	2,01	0,82	28,11
2,5	2,29	1,5630	2,34	0,82	30,09
3,0	2,31	1,5451	2,38	0,78	32,65
3,5	2,32	1,5854	2,50	0,80	29,21
4,0	2,27	1,5449	2,30	0,79	31,43
4,5	2,32	1,5150	2,47	0,76	28,13
5,0	2,31	1,4321	2,47	0,75	27,25

A **Figura 4.9** mostra a máxima energia de fônon observada na matriz LBA. Observe a banda larga em torno de 1462 cm^{-1} , considerando que a energia associada à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ aparece em torno de 7446 cm^{-1} , indicando a possibilidade de um processo de decaimento multi-fônon. Além disso, ainda na **Fig. 4.9**, observa-se que a dopagem com TiO_2 faz surgir duas bandas Raman adicionais em, aproximadamente, 855 e 274 cm^{-1} , atribuídas a ligações Ti–O [90]. Tipicamente, o surgimento de novos modos Raman ativos reduzem o tempo de vida, e portanto, a eficiência quântica.

Surpreendentemente, observa-se que a dopagem com TiO_2 reduz a densidade de ligações O–H, como mostra a **Tabela 4.3**, o que contribui para um aumento da eficiência quântica. Sendo assim, no que diz respeito à alteração no tempo de vida e, por conseguinte, na eficiência quântica, a combinação desse dois efeitos opostos (isto é, o surgimento de modos vibracionais adicionais e a redução da densidade de ligações O–H) leva à observação de uma eficiência quântica que é, aproximadamente, constante na faixa de concentração de TiO_2 investigada.

A **Tabela 4.3** apresenta também o comportamento da qualidade espectroscópica ($\chi = \Omega_4/\Omega_6$) para cada concentração de TiO_2 . Note que o parâmetro χ cresce monotoni-

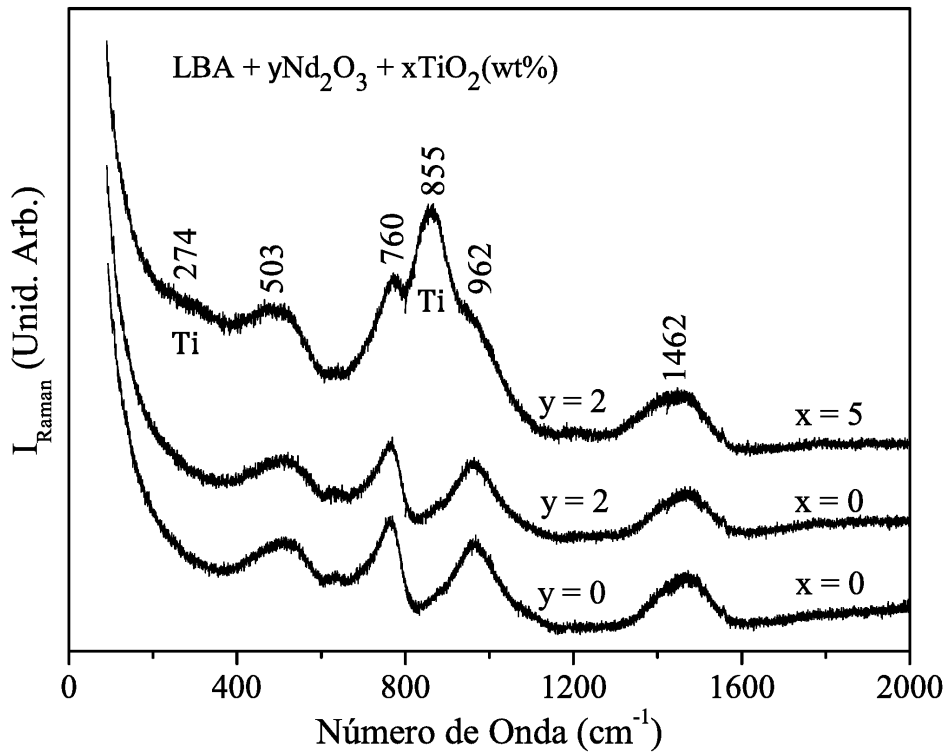


Figura 4.9: Espectros Micro Raman em função da concentração de TiO_2 , enquanto a concentração de Nd_2O_3 permanece constante.

camente de, aproximadamente, 1,8 a 2,5 refletindo os efeitos da co-dopagem com TiO_2 no campo cristalino. Para o caso dos íons de Nd^{3+} , a transição ${}^4F_{3/2}$ pode ser completamente caracterizada pelo parâmetro de intensidade Ω_4 , uma vez que os elementos de matriz para a transição $\langle {}^4F_{3/2} \parallel U^{(2)} \parallel {}^4I_J \rangle$ são nulos [65].

Em resumo, foi demonstrado que a Inferência Bayesiana é uma ferramenta eficiente para o cálculo de parâmetros espectroscópicos de íons de TR via Teoria de Judd–Ofelt. A possibilidade de visualizar os perfis da função de densidade permite a detecção de instabilidades no cálculo JO com a presença de máximos locais. A dopagem com TiO_2 modifica o campo cristalino e portanto mudanças ocorrem nos parâmetros de intensidade Ω_λ . Os parâmetros obtidos mostram que os íons de Ti atuam como agentes nucleantes contribuindo para o aumento da simetria entorno dos íons de Nd^{3+} e podendo promover nucleação e crescimento de cristais em um eventual processo de tratamento térmico. A ausência de modos vibracionais associados com íons de Nd^{3+} fornece evidências de que esses íons entram na matriz LBA intersticialmente. A matriz LBA dopada com Nd^{3+} e TiO_2 mostra-se ser favorável ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Esperamos que esses resultados encorajem a aplicação do método de Inferência Bayesiana para outros sistemas dopados com outros íons de TR.

4.3 Avaliação da refrigeração óptica de sólidos no sistema vítreo SNABP dopado com Yb^{3+} e/ou pontos quânticos de PbS

Apesar de um avanço significativo, tanto no entendimento do processo de refrigeração óptica de sólidos (veja a **Seção 2.4**), bem como na produção de amostras, pouco estudo tem sido feito adotando **vidros óxidos** como matrizes hospedeiras. Tipicamente, essas matrizes vítreas à base de óxidos apresentam alto percentual de transições eletrônicas não-radiativas, devido principalmente à alta energia de fônon e presença de estruturas O–H (quando sintetizadas em atmosfera ambiente), com a consequente redução da eficiência quântica a níveis desfavoráveis ao resfriamento óptico.

Recentemente, tem sido sugerido que semicondutores podem ser excelentes candidatos a Dispositivos Refrigerador Óptico de Estado Sólido (DROES), como uma alternativa aos íons de TR, devido ao fato do tempo de vida do estado excitado ser relativamente baixo comparado às terras raras (da ordem de micro segundos), devido à alta seção de choque óptica e à possibilidade de ajustar a energia de gap favorecendo processos de transferência ascendente de energia [49]. Tais características podem potencializar a refrigeração óptica, assim compensando as perdas por transições não-radiativas.

O sistema vítreo **SNABP**: $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ em particular, apresenta características peculiares. Os óxidos de silício (SiO_2) e de boro (B_2O_3) são formadores de vidro por excelência. O carbonato de sódio (Na_2CO_3) é modificador de rede vítrea e consequentemente reduz a temperatura de fusão. Já o óxido de chumbo PbO , quando acrescido em uma matriz vítrea, aumenta o índice de refração e a resistência mecânica (estabilidade) do vidro resultante. Por outro lado, adicionando-se óxido de alumínio Al_2O_3 a durabilidade química em geral aumenta e reduz a higroscopicidade (absorção de água), consequentemente ampliando suas aplicações tecnológicas.

Assim, nessa seção, é apresentada uma avaliação do sistema SNABP dopado com Yb^{3+} e/ou pontos quânticos semicondutores de PbS para aplicação em DROES. A matriz vítrea SNABP, com composição nominal de partida $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ (mol%), foi sintetizada pelo método de fusão, discutido anteriormente, em atmosfera ambiente e dopada com diferentes concentrações de Yb_2O_3 e/ou S (enxofre). Quando a amostra é tratada termicamente espera-se que os íons de S associem-se aos íons de Pb presente na composição da matriz crescendo nanocristais de PbS por difusão [14]. A fusão

ocorreu em forno à 1200 °C por 30 minutos de aquecimento. A dopagem foi efetuada adicionando os dopantes aos reagentes (composição química precursora da matriz SNABP), obtendo-se dessa forma o vidro dopado com compostos químicos pré-determinados.

Foram sintetizadas três séries de amostras que são discutidas independentemente no decorrer dessa seção.

Série I: SNABP + xYb₂O₃ (x % em massa)

Matrizes vítreas podem apresentar maior ou menor habilidade de cristalização espontaneamente. Como esse trabalho propõe, em certo momento, crescimento de pontos quânticos (PQs) via tratamento térmico, ou seja, cristalização a partir da difusão de precursores previamente selecionados e intencionalmente inseridos na matriz vítrea, foi selecionada uma matriz que possui baixa habilidade de cristalização espontânea, diferentemente das seções anteriores em que tinha-se a intenção de verificar a influência do campo cristalino na camada 4f dos íons de TR.

A **Figura 4.10** apresenta o termograma da matriz SNABP, sem dopagem (ou seja, x = 0) e sem tratamento térmico prévio. Observa-se a transição vítrea, T_g, em torno de 478 °C e a temperatura de fusão, T_m, em torno de 609 °C, onde não estão presentes picos exotérmicos de cristalização.

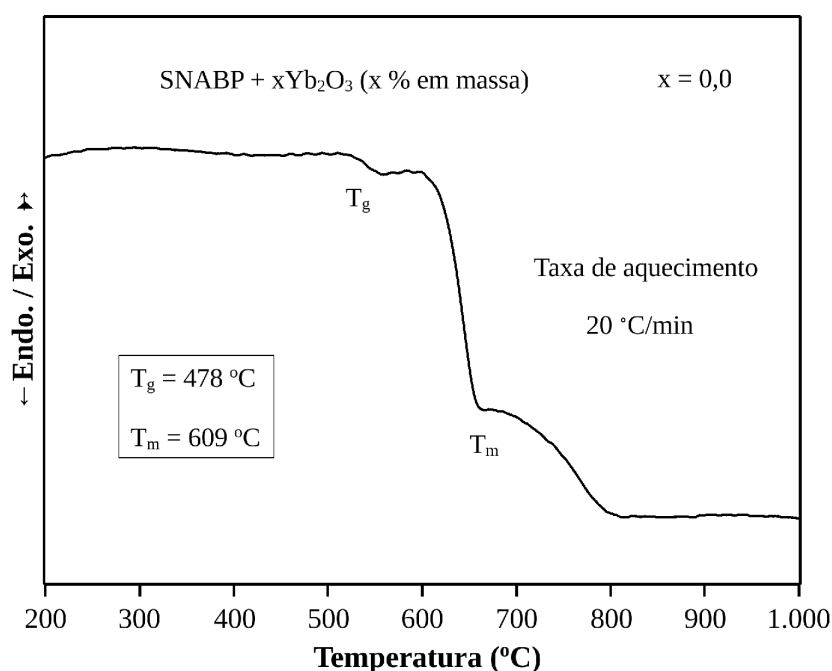


Figura 4.10: Curva de análise térmica diferencial (curva DTA) da matriz vítrea SNABP (x = 0), sem tratamento térmico prévio.

Existem dois mecanismos principais de nucleação e crescimento de cristais em amostras vítreas; a cristalização de superfície e a de volume. Tipicamente, matriz com alta habilidade de se cristalizar apresenta cristalização de superfície e isso pode ser observado em temperatura menores de T_g . Contudo, matrizes com baixa habilidade de cristalizar exigem tratamentos térmicos acima de T_g , mas que obviamente não devem ser superiores a T_m [54]. Apesar de existir certa dificuldade em quantificar a habilidade de cristalização a ausência de pico de cristalização entre T_g e T_m no termograma sugere baixa habilidade para cristalização. Outro dado importante é o parâmetro $\Delta T = T_m - T_g$, denominado parâmetro de estabilidade térmica. Esse intervalo define a região de interesse para síntese de PQs. Para a matriz SNABP tem-se $\Delta T = 131^\circ\text{C}$.

Segundo Zarzycki [2] definir um material como vidro passa pelo critério de existir transição vítrea (termograma). Além disso, espera-se que o mesmo seja amorfo. Logo, foi obtido um difractograma da matriz SNABP (ou seja, $x = 0$) e assim comprovada a estrutura desorganizada, como mostra a **Figura 4.11**. Portanto, a matriz SNABP cumpre os critérios de Zarzycki para um vidro (ser amorfo e apresentar T_g).

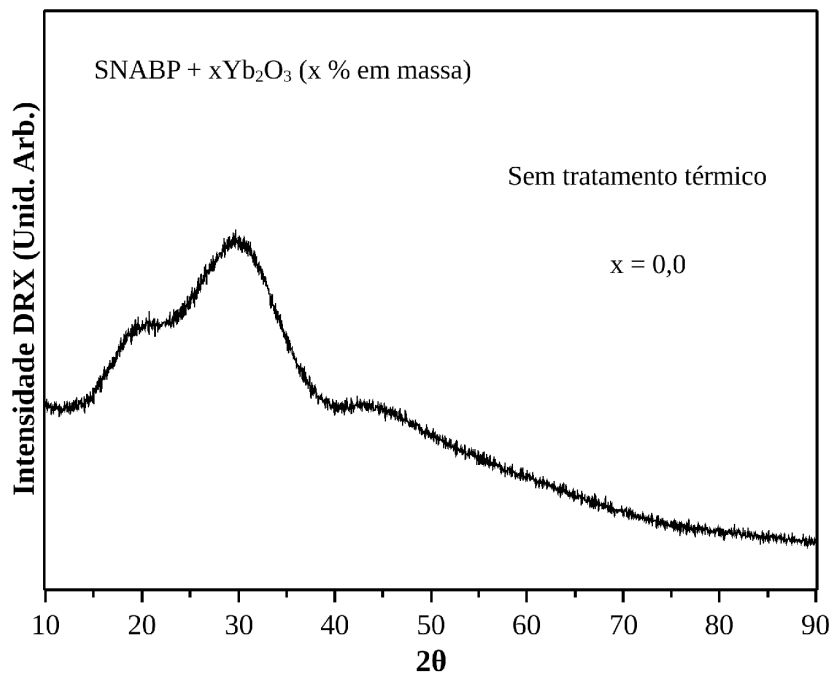


Figura 4.11: Difractograma da matriz vítrea SNABP ($x = 0$), sem tratamento térmico prévio.

A **Figura 4.12** apresenta curvas de absorção óptica da matriz vítrea SNABP ($x = 0$) tratada termicamente a 500°C , por tempos crescente de 0, 2, ..., 12h. Observa-se uma forte absorção para comprimentos de onda menor que 320 nm , associada ao gap óptico característico do vidros. Nota-se a transparência de, aproximadamente, 320 até

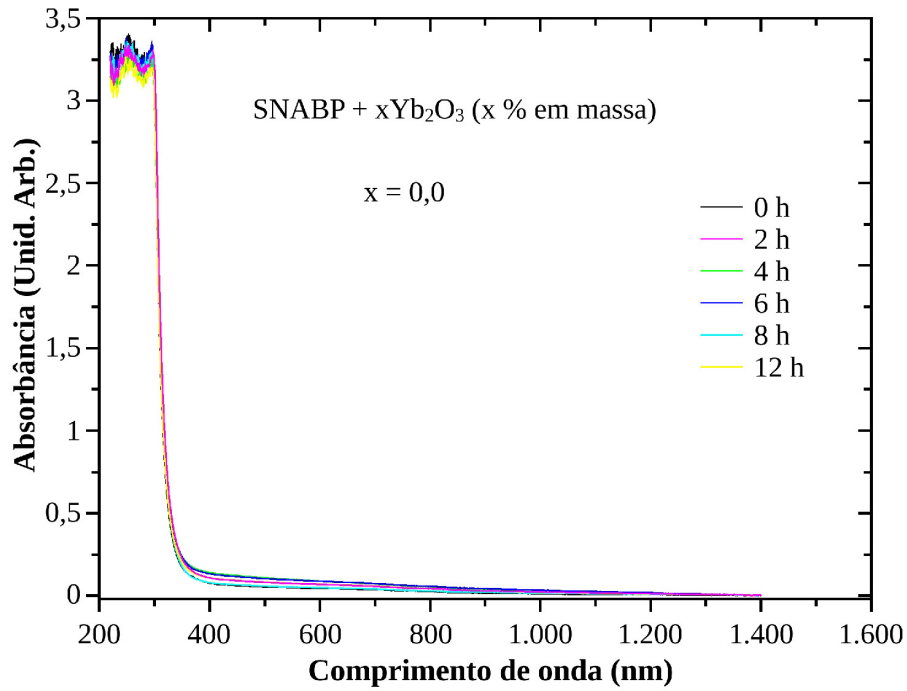


Figura 4.12: Absorção óptica da matriz vítrea SNABP ($x = 0$) tratada termicamente à 500°C , por tempos crescente de 0, 2, ...,12h.

1400 nm , compatível com a região de absorção/emissão de pontos quânticos de sais de chumbo e de íons de Yb^{3+} favorecendo a observação desses. Provavelmente, caso tivesse sido medido, seria observada uma banda de absorção em torno de 2200 nm , referente a estruturas/ligações O–H. A intenção desse procedimento é verificar que o tratamento térmico não provoca variação significativa no espectro de absorção. Fato esse importante para não confundir com as bandas de absorção dos PQs de PbS quando a matriz for dopada e tratada termicamente.

Já a **Figura 4.13** apresenta as curvas de absorção da matriz SNABP dopada com concentração fixa de Yb_2O_3 , 2% em massa ($x = 2$), e normalizadas pelo máximo da emissão do Yb^{3+} (em torno de 975 nm) em função da temperatura de tratamento térmico. Em destaque, a transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Essa banda deveria ser estreita uma vez que se trata de nível (bem definido) eletrônico interno (camada $4f$). Contudo, dado o efeito Stark, que quebra a degenerescência dos níveis e a diferença entre os sítios nos quais estão localizados os íons de Yb^{3+} , observa-se tal efeito. Nota-se ainda que não surgiu nenhuma absorção adicional decorrente do tratamento térmico.

Uma grandeza especial para a refrigeração óptica é o comprimento de onda médio da emissão (fotoluminescência), definida como [4]:

$$\lambda_F = \frac{\int I_\lambda d\lambda}{\int I_\lambda d\lambda / \lambda}. \quad (4.17)$$

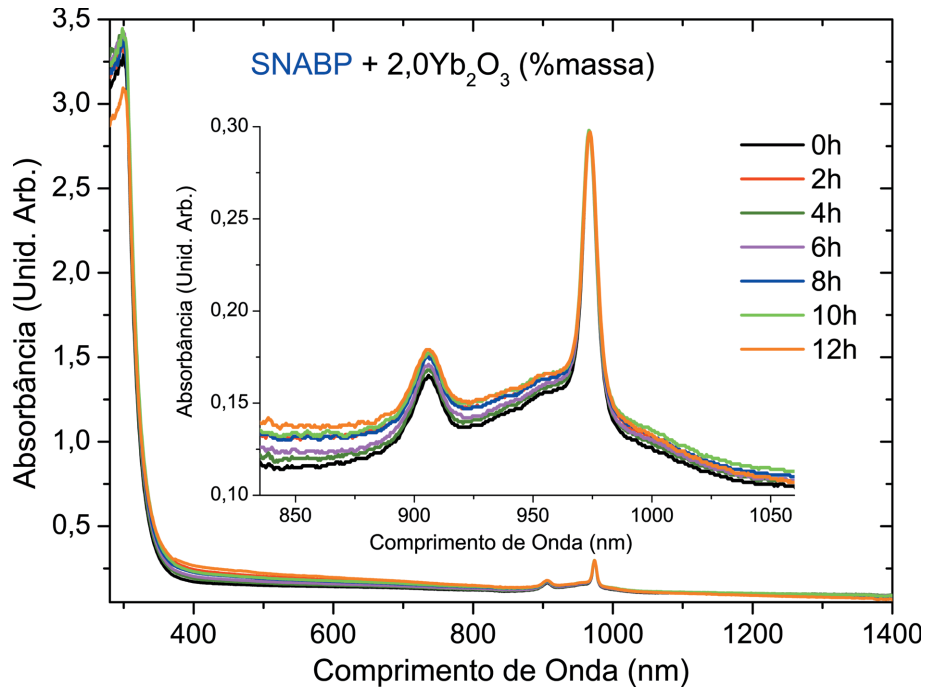


Figura 4.13: Absorção óptica da amostra SNABP + 2,0Yb₂O₃ (% em massa) normalizada pelo máximo da absorção em 975 nm.

Quando a intenção é investigar refrigeração efetiva da amostra essa deve ser excitada (laser) com um comprimento de onda λ maior do que λ_F . Para o caso específico da amostra SNABP + 2Yb₂O₃ deve-se trabalhar com comprimento de onda maior que 1007 nm. Teoricamente, quanto maior o comprimento de onda de excitação (λ), maior a diferença $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_F$ e maior a eficiência de refrigeração (η_{ref}). Veja **Eq.** (2.41). Contudo, é necessário que esse comprimento de onda médio sobreponha a cauda da absorção do centro ativo de refrigeração. Caso contrário, não há possibilidade de resfriamento, pois não haveria absorção e o ciclo de refrigeração não se iniciaria. Observe na **Figura 4.14** que λ_F está sobre a cauda do espectro de absorção (região x3), assim plausível de refrigeração [4].

A **Figura 4.15** apresenta as curvas de absorção da matriz vítrea SNABP dopada com concentrações crescentes de Yb₂O₃, $x = 0,0$ até 5,0 (amostras SNABP + xYb₂O₃) sem nenhum tipo de tratamento térmico. Observa-se a transição eletrônica ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, banda larga de 890 a 1050 nm, típica do íon Yb³⁺. Os parâmetros dessa banda podem ser visto da **Tabela 4.4**.

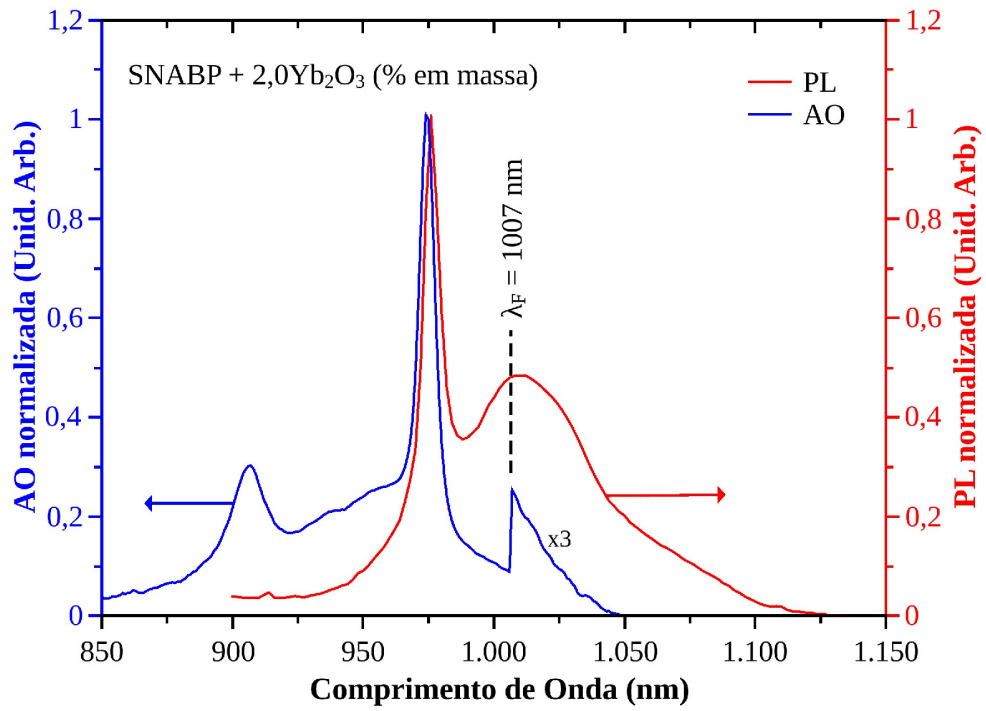


Figura 4.14: Análise do comprimento de onda médio da fotoluminescência, λ_F , para amostra SNABP + 2,0Yb₂O₃ (% em massa).

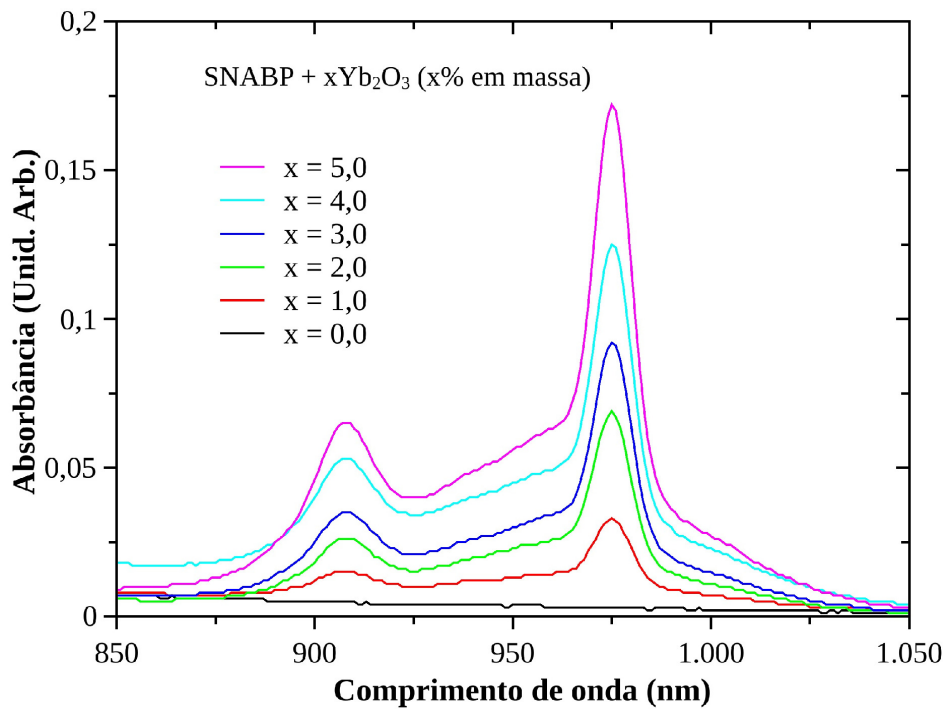


Figura 4.15: Curvas de absorção óptica (AO) das amostras SNABP + xYb₂O₃, para diferentes concentrações x de Yb₂O₃.

Tabela 4.4: Parâmetros das curvas de absorção, para diferentes concentrações de Yb_2O_3 , no que tange a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$.

Concentração x(%)	Área Sob a Curva	Int. Máxima Relativa	$\lambda(\text{nm})$ de Máximo
0,0	-	-	-
1,0	2,016	0,033	975
2,0	3,164	0,069	975
3,0	4,225	0,092	975
4,0	6,686	0,125	975
5,0	7,744	0,172	975

Série II: SNABP + yS(y, % em massa)

O conjunto de amostras SNABP + yS ($y = 0,5$ até $2,0$ % em massa) foi sintetizado repetidas vezes e investigado qual concentração de S apresentava a melhor cinética de crescimento de pontos quânticos de PbS. Os melhores resultados obtidos são apresentados aqui.

A **Figura 4.16** apresenta medidas de AO da amostra SNABP + 1,5S (% em massa) submetidas a sucessivos tempos de tratamento térmico a 500°C . A banda de absorção dos pontos quânticos de PbS (em torno de 1000 nm) desloca-se para maiores comprimentos de onda, em função do tempo de tratamento térmico, evidenciando o controle da cinética de crescimento.

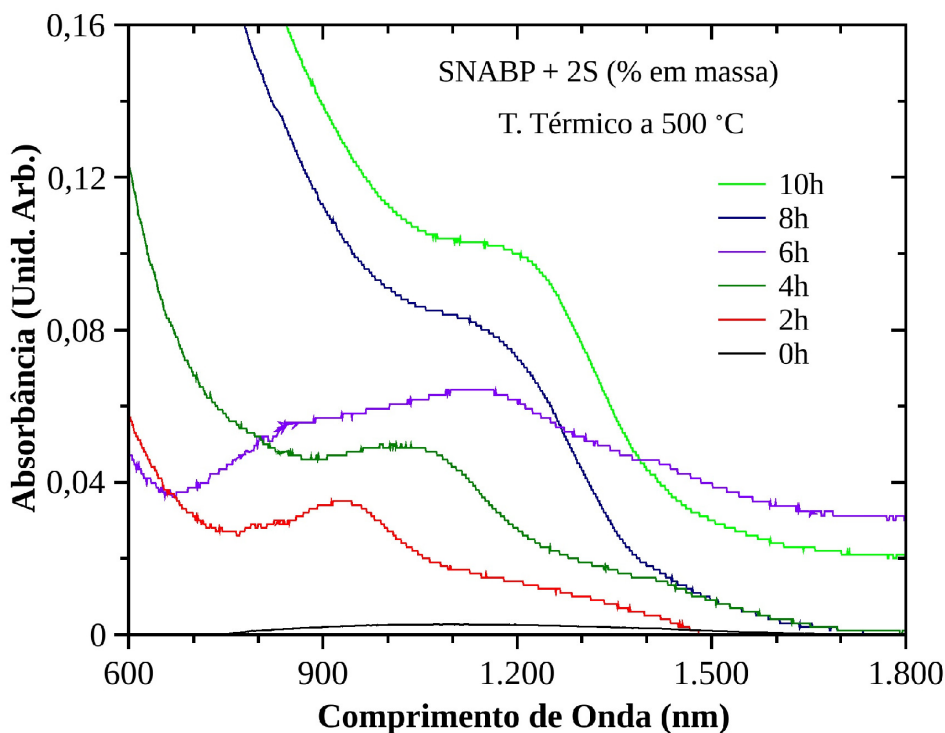


Figura 4.16: Espectros de absorção óptica da amostra SNABP + 2S (% em massa) em função do tempo de tratamento térmico.

A **Figura 4.17** apresenta um exemplo de ajuste feito nas curvas de absorção óptica da amostra SNABP + 1,5S(% em massa) tratada termicamente por 10 h. Os dados obtidos neste ajuste podem ser observados na **Tabela 4.5**, bem como os dados referentes aos demais ajustes.

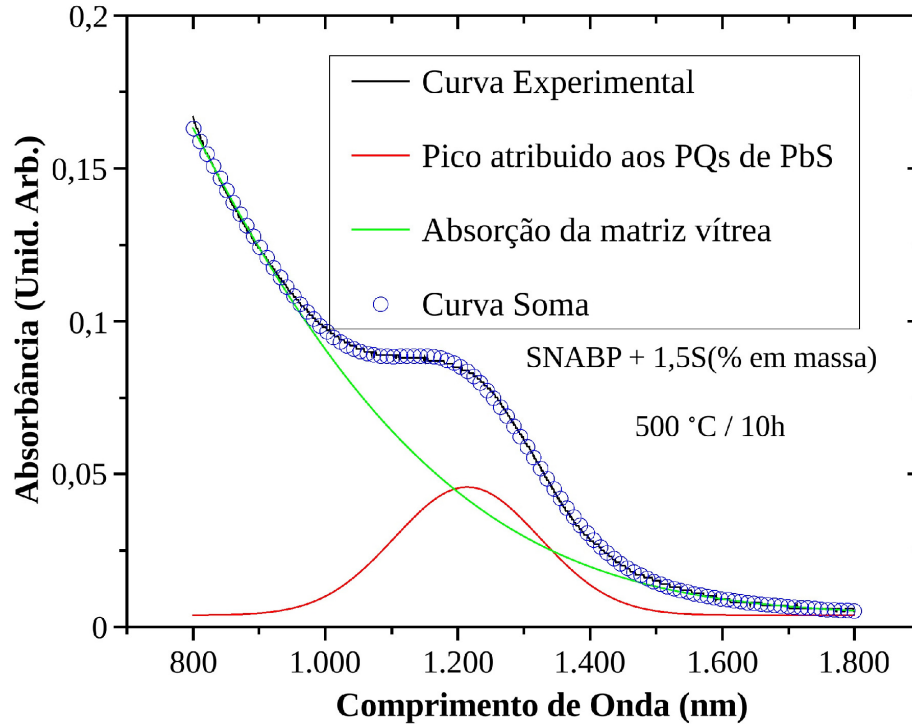


Figura 4.17: Exemplo de ajuste do espectro de absorção óptica da amostra SNABP + 1,5S (% em massa) tratada termicamente por 10h.

Tabela 4.5: Parâmetros associados à absorção dos cristais de PbS, obtidos via ajuste dos espectros de absorção óptica. Exceto λ_F , que é obtido a partir do espectro de fotoluminescência.

Tempo de Trat. Térmico (h)	$x_{max.}$ (nm)	FWHM (nm)	R^2	δS (nm)	λ_F (nm)
0	-	-	-	-	-
2	924,14	201,88	0,9975	153,86	1091,43
4	1025,47	277,83	0,9969	140,53	1166,83
6	1088,74	491,00	0,9938	141,26	1228,61
8	1140,74	307,11	0,9989	147,26	1255,25
10	1214,15	219,15	0,9997	81,85	1268,25

Por medidas de fotoluminescência fica evidente o controle da cinética de crescimento via tratamento térmico, como mostra a **Figura 4.18** (mesmas amostras apresentadas na **Figura 4.16**). No intuito de avaliar a possibilidade de refrigeração óptica nesse sistema, foi calculado o comprimento de onda médio da fotoluminescência (λ_F), e esse também é apresentado na **Tabela 4.5**, juntamente como valores obtidos para o desloca-

mento Stokes (δS) (veja **Figura 4.19**). Segundo a literatura, o deslocamento Stokes ocorre devido acoplamento elétron-fônon [91]. Esse processo deposita energia na rede, resultando em aquecimento do material. Assim, o processo de refrigeração óptica é dificultado, tendo que compensar esse efeito. Contudo, o comprimento de onda médio da fotoluminescência (λ_F) sobrepõe à curva de absorção óptica, obedecendo esse requisito.

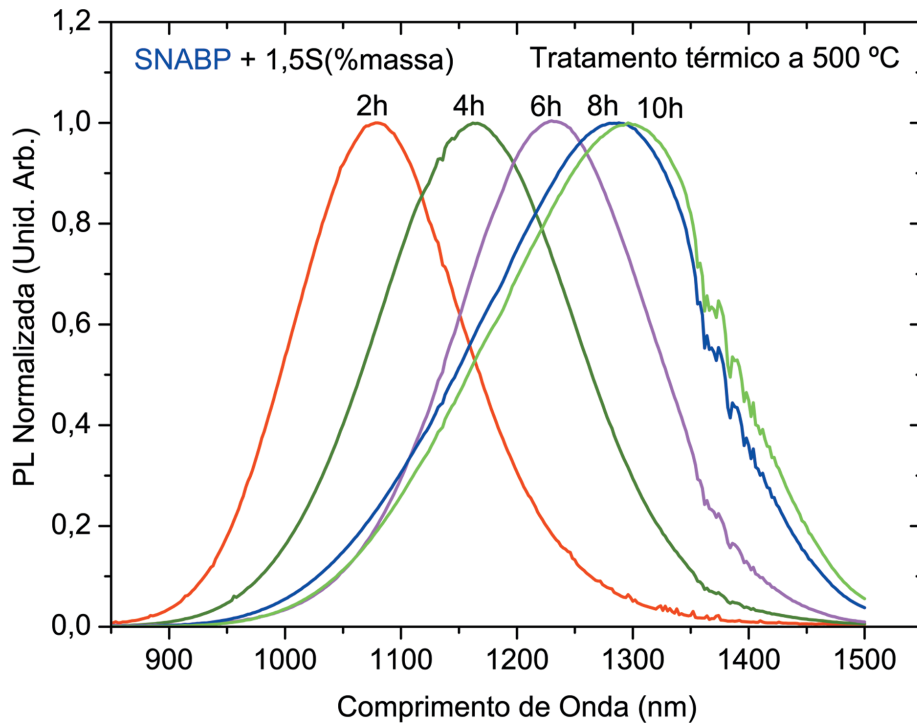


Figura 4.18: Fotoluminescência da amostra SNABP + 1,5S (% em massa) para diferentes tempos de tratamento térmico.

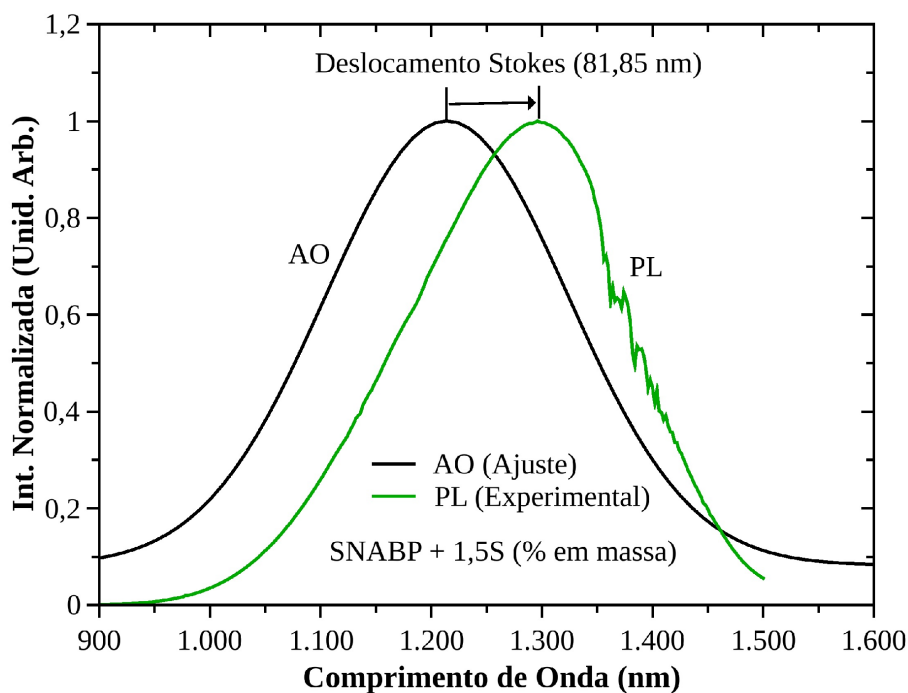


Figura 4.19: Absorção óptica (ajuste Gaussiano) e fotoluminescência (curva experimental) da amostra SNABP + 1,5S (% em massa), tratada termicamente por 10h a 500 °C.

Série III: SNABP + yS + xYb₂O₃(x, y, % em massa)

A **Figura 4.20** apresenta espectros de absorção óptica das amostras co-dopadas SNABP + yS + xYb₂O₃ para diferentes tempos de tratamento térmico. Observe a absorção referente à transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (900–1000 nm). Não é possível observar a banda referente aos PQs de PbS, provavelmente devido a sobreposição pela absorção da transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, que é posicionada na mesma faixa de comprimento de onda. Porém, as curvas de fotoluminescência apresentadas na **Figura 4.21** comprovam a presença dos PQs de PbS. Observe o aumento da intensidade e o deslocamento para maiores comprimentos de onda, devido o aumento da densidade de PQs na amostra bem como a redução da energia do gap previsto pela redução do efeito de confinamento quântico. Em detalhe, observe o pico de emissão característico dos íons de Yb³⁺ em 975 nm para 0 e 2 horas de tratamento térmico. Contudo, com o aumento do tempo de tratamento térmico (6, 8 e 10h), surge um vale nas curvas de emissão exatamente na mesma posição em que é observado o pico de emissão dos íons de Yb³⁺.

Íons de Yb³⁺ possuem o pico máximo de absorção e emissão praticamente ressonante. Além disso, a concentração desses íons para todas as curvas apresentadas na **Figura 4.21** é constante e assim a intensidade da emissão desses também. Mas, a densi-

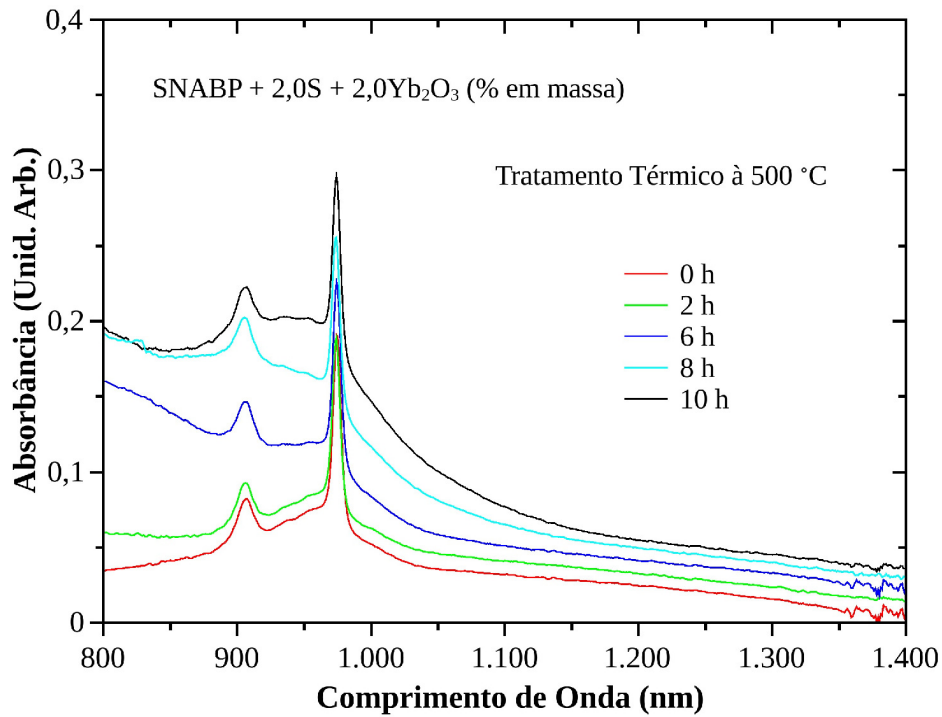


Figura 4.20: Absorção óptica da matriz SNABP co-dopada, submetida a 500 °C por tempos crescentes.

dade de PQs de PbS aumenta como o aumento do tempo de tratamento térmico, apesar da dopagem de enxofre ser constante. Assim, para baixas densidades de PQs é possível visualizar a emissão dos íons de Yb^{3+} . Contudo, com o aumento da densidade de PQs ocorre sobreposição e surge um vale na mesma posição atribuído a um processo de transferência de energia via reabsorção. Processos de transferência de energia de pontos quânticos para íons de terras raras (PQs \rightarrow TR) têm sido relatados em outros sistemas [18]. Porém, em nossas buscas, não encontramos trabalhos citando transferência de $\text{PbS} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

A **Figura 4.22** apresenta o espectro de absorção óptica e de emissão da amostra $\text{SNABP} + 2,0\text{S} + 2,0\text{Yb}_2\text{O}_3$ (x, y, % em massa) (6h). É possível, em torno de 975 (nm), observar a exata sobreposição do vale no espectro fotoluminescência (PL) com o máximo no espectro absorção óptica (AO), reforçando a hipótese de transferência de energia por reabsorção. Em detalhe, destacado para melhor visualização, apresenta-se a estrutura de vale presente no espectro PL, para melhor visualização.

Em resumo, pode-se concluir que a matriz SNABP foi sintetizada com sucesso. Essa matriz foi dopada como íons de Yb^{3+} e pontos quânticos de PbS, comprovado por medidas de absorção óptica e fotoluminescência.

Verifica-se que as amostras apresentam uma absorção óptica significativa nos comprimentos de onda mais longos do que a média da fotoluminescência. Tal fato foi investi-

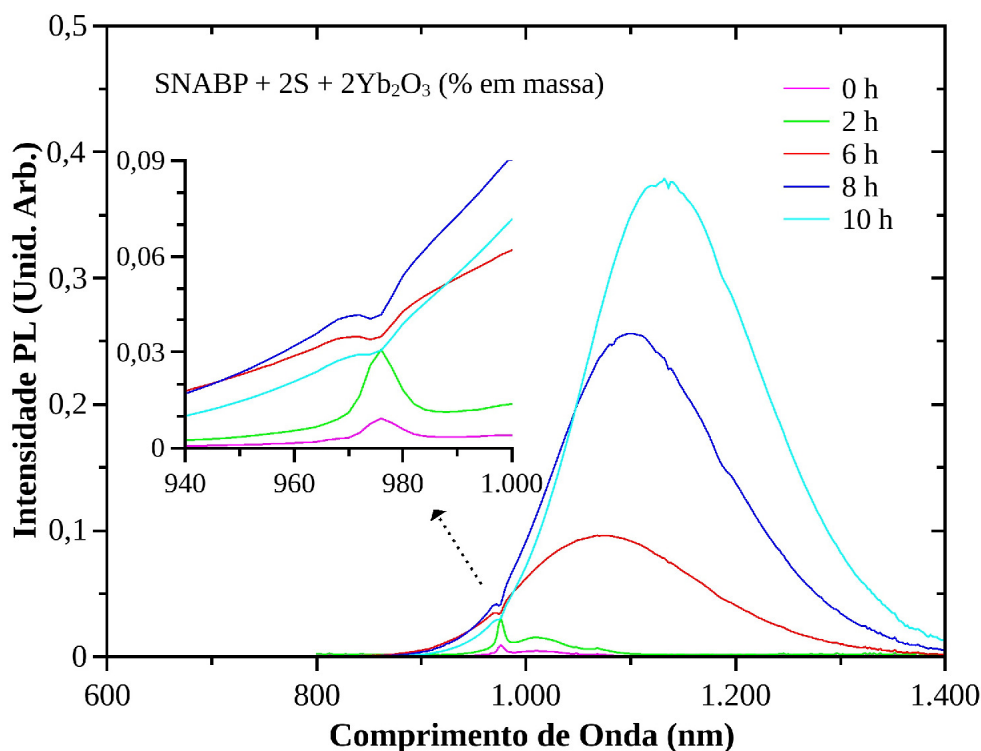


Figura 4.21: Fotoluminescência da matriz SNABP co-dopada, submetida a 500 °C por tempos crescentes.

gado nas amostras dopadas com Yb^{3+} e/ou pontos quânticos de PbS. Assim, essas amostras são promissoras para o resfriamento óptico, sugerindo análise da eficiência quântica em uma próxima etapa.

Constatou-se que os PQs de PbS apresentam um deslocamento Stokes relativamente grande. Isso compromete seriamente a refrigeração óptica para esses PQs em específico. Contudo, a co-dopagem PQs- Yb^{3+} mostrou-se interessante. Uma vez que o processo de transferência de energia foi observado, os PQs de PbS poderiam ser utilizados como fonte de bombeio aos íons de Yb^{3+} , suprimindo a deficiência de baixa seção de choque apresentada por íons de terras raras.

Ademais, estudos adicionais necessitam ser feitos para suportar conclusões a respeito do efeito da concentração de dopantes e do tempo de tratamento térmico, na eficiência de refrigeração ópticas nessas amostras.

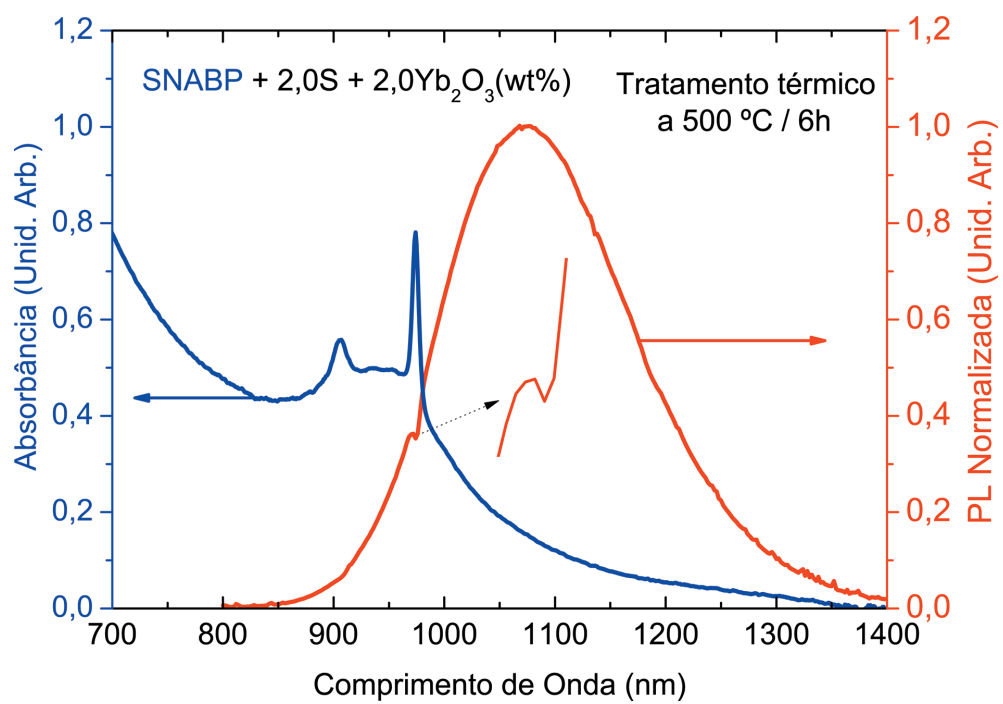


Figura 4.22: Observação de um provável processo de transferência de energia PQs \rightarrow Yb³⁺.

Capítulo 5

Considerações Finais

5.1 Conclusões Gerais

O vidro LBA apresenta intensa variação do campo cristalino, sendo uma excelente matriz para investigar os significados físicos dos Ω_λ , estudar cinética de nucleação e crescimento de cristais, investigar o papel de dopantes na estrutura vítrea, bem como ratificar a teoria de nucleação clássica. A matriz LBA é promissora para o estudo da refrigeração óptica em vitro-cerâmicas dado a facilidade de obter fases cristalinas nesse sistema. Esse material é relativamente instável estruturalmente comparado a outras matrizes vítreas.

A inferência Bayesiana (IB) mostrou-se promissora, uma vez que possibilita obter as densidades de probabilidade e não apenas o parâmetro de interesse porém, um pouco mais complexa de ser implantada quando comparada ao método de mínimos quadrados. Apesar da possibilidade de utilizar IB os parâmetros JO continuam dependendo de um ajuste bem feito das bandas de AO e PL para que os resultados sejam confiáveis.

Os pontos quânticos em matrizes vítreas apresentam amplo deslocamento Stokes, comprometendo a refrigeração óptica nesses sistema devido o deslocamento do comprimento de onda médio da fotoluminescência para maiores comprimentos de onda, reduzindo a cauda de refrigeração. Além disso, para observar um resfriamento óptico eficiente, um material tem que exibir certas propriedades ópticas, tal como uma eficiência quântica de luminescência maior que 97 % (veja **Seção 2.4**). Isso significa que os processos não-radiativos devem ser minimizados. Logo, reduzir a densidade de ligações O–H é essencial, tornando a síntese em atmosfera controlada necessária.

Por fim, percebe-se que a refrigeração óptica supre algumas vantagens da refrigeração termoelétrica (refrigeração Peltier), p. ex. a possibilidade de obter baixas tem-

peraturas, bem como algumas da refrigeração mecânica, p. ex. vibrações dos componentes dos refrigeradores. Assim, acreditamos que as futuras aplicações tecnológicas da refrigeração óptica serão norteadas pela possibilidade de reunir essas vantagens, e outras anteriormente discutidas, em um único Dispositivo Refrigerador de Estado Sólido (DROES).

5.2 Trabalhos Futuros

- Comparar dados de inferência Bayesiana com os obtidos por mínimos quadrados;
- Investigar, por medidas de DRX, a formação de estruturas cristalinas nas amostras quando a matriz LBA é dopada com concentrações crescentes de TiO_2 ou Nd_2O_3 ;
- Bombear as amostras na cauda de refrigeração óptica e investigar a redução de temperatura via técnicas como PBD, DLT e câmera de infravermelho.
- Dopar LBA com Yb^{3+} e investigar a variação da cauda de resfriamento em função da variação do campo cristalino;
- Implementar técnicas e procedimentos de purificação e de eliminação de estruturas O–H para obter maior eficiência quântica;
- Dominar a síntese de vidros fluoretos utilizando técnicas de purificação;
- Investigar refrigeração óptica na estrutura semicondutora GaAs, devido à alta eficiência quântica externa e cauda de refrigeração em 785 nm , compatível ao laser Ti:Safira presente no nosso grupo de pesquisa.

5.3 Financiamento

Por fim, gostaria de agradecer as agências de apoio à pesquisa. Em especial ao CNPq, quanto ao apoio disponibilizado para o desenvolvimento desse projeto de pesquisa, dentre outros a bolsa de doutorado (Processo CNPq: 158131/2013-4).

Bibliografia

- [1] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [2] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*. No. 9, Cambridge University Press, 1991.
- [3] W. J. Miniscalco, “Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses,” *Optical Engineering-New York-Marcel Dekker Incorporated*, vol. 71, pp. 17–112, 2001.
- [4] R. I. Epstein and M. Sheik-Bahae, *Optical refrigeration: Science and applications of laser cooling of solids*. John Wiley & Sons, 2010.
- [5] M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, and H. Weller, “Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot,” *Pure and applied chemistry*, vol. 72, no. 1-2, pp. 295–307, 2000.
- [6] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, “The spectra of the doubly and triply ionized rare earths,” *Applied optics*, vol. 2, no. 7, pp. 675–686, 1963.
- [7] M. Poulain, M. Poulain, and J. Lucas, “Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d’un verre dope au Nd^{3+} ,” *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 4, pp. 243–246, 1975.
- [8] “Tabela periódica gElemental.” <http://web.archive.org/web/20080209213045/http://www.kdau.com/projects/gelemental/>. acessado em 13/02/2017.
- [9] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, “Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} ,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, no. 10, pp. 4424–4442, 1968.

- [10] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, “Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+} ,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, no. 10, pp. 4412–4423, 1968.
- [11] B. R. Judd, “Optical absorption intensities of rare-earth ions,” *Physical Review*, vol. 127, no. 3, p. 750, 1962.
- [12] G. S. Ofelt, “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 511–520, 1962.
- [13] E. O. Serqueira, *Caracterização e estudo das propriedades ópticas de íons de Neodímio em uma matriz vítrea à base de óxidos*. Dissertação, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.
- [14] R. S. Silva, *Síntese e estudo das propriedades ópticas e magnéticas de pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ crescidos em matrizes vítreas*. Tese, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.
- [15] J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal, “Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 256, pp. 6–16, 1999.
- [16] J. A. Moon and D. T. Schaafsma, “Chalcogenide fibers: An overview of selected applications,” *Fiber & Integrated Optics*, vol. 19, no. 3, pp. 201–210, 2000.
- [17] R. R. Gonçalves, J. J. Guimaraes, J. L. Ferrari, L. J. Q. Maia, and S. J. L. Ribeiro, “Active planar waveguides based on Sol–Gel Er^{3+} -doped SiO_2 – ZrO_2 for photonic applications: Morphological, structural and optical properties,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 42, pp. 4846–4851, 2008.
- [18] E. O. Serqueira and N. O. Dantas, “Luminescence of Nd^{3+} ions under excitation of CdSe quantum dots in a glass system: Energy transfer,” *Optics letters*, vol. 39, no. 1, pp. 131–134, 2014.
- [19] P. Pringsheim, “Zwei bemerkungen über den unterschied von lumineszenz-und temperaturstrahlung,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 57, no. 11-12, pp. 739–746, 1929.
- [20] S. Loranger, A. Lesage-Landry, E. S. de Lima Filho, G. Nemova, N. O. Dantas, P. C. Morais, and R. Kashyap, “Spectroscopic and life-time measurements of quantum dot

- doped glass for optical refrigeration: a feasibility study,” in *SPIE OPTO*, pp. 86380I–86380I, International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [21] J. R. Silva, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, M. P. Hehlen, Y. Guyot, A. N. Medina, L. C. Malacarne, M. L. Baesso, and N. G. C. Astrath, “Laser-induced lensing effects in solid-state optical refrigerators,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 14, p. 141910, 2013.
- [22] G. Nemova and R. Kashyap, “Laser cooling with PbSe colloidal quantum dots,” *JOSA B*, vol. 29, no. 4, pp. 676–682, 2012.
- [23] V. M. Goldschmidt, “Shrifter Norske Videnskaps-akad, i: Mat,” *Naturvid kl*, vol. 2, 1926.
- [24] M. L. F. Nascimento, *Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros*. Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [25] M. N. Brekhovskikh, L. V. Moiseeva, S. K. Batygov, I. A. Zhidkova, and V. A. Fedorov, “Glasses on the basis of heavy metal fluorides,” *Inorganic Materials*, vol. 51, no. 13, pp. 1348–1361, 2015.
- [26] A. V. Novoselova, “Beryllium fluoride and fluoroberyllates,” *Usp. Khim.*, vol. 28, no. 1, pp. 33–43, 1959.
- [27] D. Tran, G. Sigel, and B. Bendow, “Heavy metal fluoride glasses and fibers: a review,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 2, no. 5, pp. 566–586, 1984.
- [28] X. Zhu and N. Peyghambarian, “High-power ZBLAN glass fiber lasers: review and prospect,” *Advances in OptoElectronics*, vol. 2010, 2010.
- [29] M. Poulain, A. Soufiane, Y. Messaddeq, and M. A. Aegerter, “Fluoride glasses: Synthesis and properties,” 2009.
- [30] R. I. Epstein, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, T. R. Gosnell, C. E. Mungan, *et al.*, “Observation of laser-induced fluorescent cooling of a solid,” *Nature*, vol. 377, no. 6549, pp. 500–503, 1995.
- [31] E. D. Zanotto, “Experimental studies of surface nucleation and crystallization of glasses,” *Ceramic Transactions*, vol. 30, pp. 65–65, 1993.

- [32] L. F. C. Zonetti, *Espectroscopia óptica de vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}* . Dissertação, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [33] S. Gasiorowicz, *Física quântica*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.
- [34] P. W. Atkins, *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 6a ed., 1999.
- [35] A. S. Rao, Y. N. Ahammed, R. R. Reddy, and T. V. R. Rao, “Spectroscopic studies of Nd^{3+} -doped alkali fluoroborophosphate glasses,” *Optical Materials*, vol. 10, no. 4, pp. 245–252, 1998.
- [36] F. Lahoz, I. R. Martin, U. R. Rodríguez-Mendoza, I. Iparraguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, R. Balda, J. Fernández, and V. Lavín, “Rare earths in nanocrystalline glass–ceramics,” *Optical Materials*, vol. 27, no. 11, pp. 1762–1770, 2005.
- [37] C. K. Jørgensen and R. Reisfeld, “Judd-Ofelt parameters and chemical bonding,” *Journal of the Less Common Metals*, vol. 93, no. 1, pp. 107–112, 1983.
- [38] M. J. Weber, “Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in Y_2O_3 ,” *Physical Review*, vol. 171, no. 2, p. 283, 1968.
- [39] W. D. Partlow and H. W. Moos, “Multiphonon relaxation in $LaCl_3:Nd^{3+}$,” *Physical Review*, vol. 157, no. 2, p. 252, 1967.
- [40] L. A. Riseberg, W. B. Gandrud, and H. W. Moos, “Multiphonon relaxation of near-infrared excited states of $LaCl_3:Dy^{3+}$,” *Physical Review*, vol. 159, no. 2, p. 262, 1967.
- [41] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, and R. N. Brown, “Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass,” *Physical Review B*, vol. 27, no. 11, p. 6635, 1983.
- [42] S. Vavilov, “Some remarks on the Stokes law,” *J. Phys.(Moscow)*, vol. 9, pp. 68–73, 1945.
- [43] S. Vavilov, “Photoluminescence and thermodynamics,” *J. Phys.(Moscow)*, vol. 10, pp. 499–501, 1946.
- [44] L. Landau, “On the thermodynamics of photoluminescence,” *Journal Physics*, vol. 10, pp. 503–506, 1946.

- [45] C. E. Mungan, M. I. Buchwald, and G. L. Mills, “All-solid-state optical coolers: History, status, and potential,” 2007.
- [46] A. Scherer and H. G. Craighead, “Fabrication of small laterally patterned multiple quantum wells,” *Applied physics letters*, vol. 49, no. 19, pp. 1284–1286, 1986.
- [47] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, “Preparation of II-VI quantum dot composites by electrospray OMCVD,” in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 326, pp. 275–275, Cambridge Univ Press, 1994.
- [48] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. DenBaars, and P. M. Petroff, “Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces,” *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 23, pp. 3203–3205, 1993.
- [49] J. Zhang, D. Li, R. Chen, and Q. Xiong, “Laser cooling of a semiconductor by 40 Kelvin,” *Nature*, vol. 493, no. 7433, pp. 504–508, 2013.
- [50] J. B. Khurgin, “Role of bandtail states in laser cooling of semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 23, p. 235206, 2008.
- [51] A. C. Boccara, W. Jackson, N. M. Amer, and D. Fournier, “Sensitive photothermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media,” *Optics letters*, vol. 5, no. 9, pp. 377–379, 1980.
- [52] B. Imangholi, M. P. Hasselbeck, D. A. Bender, C. Wang, M. Sheik-Bahae, R. I. Epstein, and S. Kurtz, “Differential luminescence thermometry in semiconductor laser cooling,” pp. 61151C–61151C, 2006.
- [53] E. S. Freitas Neto, *Estudo de pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos*. Tese, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- [54] N. O. Dantas, V. A. Silva, O. O. D. Neto, and M. L. F. Nascimento, “Control of crystallization kinetics and study of the thermal, structural and morphological properties of an $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ vitreous system,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 42, no. 5-6, pp. 347–354, 2012.
- [55] P. Becker, “Borate materials in nonlinear optics,” *Advanced Materials*, vol. 10, no. 13, pp. 979–992, 1998.

- [56] R. Cases, M. A. Chamarro, R. Alcalá, and V. D. Rodríguez, “Optical properties of Nd_{3+} and Dy_{3+} ions in $\text{ZnF}_2\text{-CdF}_2$ based glasses,” *Journal of luminescence*, vol. 48, pp. 509–514, 1991.
- [57] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, “Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 263, pp. 318–341, 2000.
- [58] E. V. Uhlmann, M. C. Weinberg, N. J. Kreidl, L. L. Burgner, R. Zanoni, and K. H. Church, “Spectroscopic properties of rare-earth-doped calcium-aluminate-based glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 178, pp. 15–22, 1994.
- [59] H. Hu, G. Yi, F. Lin, C. Qi, Y. Yu, A. Ye, and F. Gan, “Preparation of a Nd^{3+} -doped fluorozirconate glass laser fiber,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 184, pp. 218–221, 1995.
- [60] M. Hatanaka and S. Yabushita, “Theoretical study on the f–f transition intensities of lanthanide trihalide systems?,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 45, pp. 12615–12625, 2009.
- [61] F. G. Anderson, H. Weidner, P. L. Summers, and R. E. Peale, “Spectroscopy and crystal-field analysis for Nd^{3+} in GdLiF_4 ,” *Journal of luminescence*, vol. 62, no. 2, pp. 77–84, 1994.
- [62] A. F. H. Librantz, L. Gomes, S. L. Baldochi, I. M. Ranieri, and G. E. Brito, “Luminescence study of the $4f^25d$ configuration of Nd^{3+} in LiYF_4 , LiLuF_4 and BaY_2F_8 crystals,” *Journal of luminescence*, vol. 121, no. 1, pp. 137–148, 2006.
- [63] L. Yong-Ill, “Application of the Judd–Ofelt theory to Dy^{3+} -doped fluoroborate/sulphate glasses,” *Journal of Korean Physical Society*, vol. 59, p. 3300, 2011.
- [64] M. P. Hehlen, M. G. Brik, and K. W. Krämer, “50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist’s view of the formalism and its application,” *Journal of Luminescence*, vol. 136, pp. 221–239, 2013.
- [65] W. T. Carnall, P. R. Fields, and B. G. Wybourne, “Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} ,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, no. 11, pp. 3797–3806, 1965.

- [66] E. O. Serqueira, N. O. Dantas, A. F. G. Monte, and M. J. V. Bell, “Judd ofelt calculation of quantum efficiencies and branching ratios of Nd^{3+} doped glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, no. 32, pp. 3628–3632, 2006.
- [67] E. Pecoraro, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, S. Gama, and M. L. Baesso, “Spectroscopic properties of water free Nd_2O_3 -doped low silica calcium aluminosilicate glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 277, no. 2, pp. 73–81, 2000.
- [68] S. Tanabe, T. Hanada, T. Ohyagi, and N. Soga, “Correlation between Eu 151 Mossbauer isomer shift and Judd-Ofelt ω_6 parameters of Nd^{3+} ions in phosphate and silicate laser glasses,” *Physical Review B*, vol. 48, no. 14, p. 10591, 1993.
- [69] S. Tanabe, “Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 259, no. 1, pp. 1–9, 1999.
- [70] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, and T. Izumitani, “Effect of modifier ions on fluorescence and absorption of Eu^{3+} in alkali and alkaline earth silicate glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 169, no. 3, pp. 288–294, 1994.
- [71] E. W. J. L. Oomen and A. M. A. Van Dongen, “Europium (III) in oxide glasses: dependence of the emission spectrum upon glass composition,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 111, no. 2, pp. 205–213, 1989.
- [72] H. Desirena, E. De la Rosa, L. A. Diaz-Torres, and G. A. Kumar, “Concentration effect of Er^{3+} ion on the spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped phosphate glasses,” *Optical materials*, vol. 28, no. 5, pp. 560–568, 2006.
- [73] Z. Liu, C. Qi, S. Dai, Y. Jiang, and L. Hu, “Spectra and laser properties of Er^{3+} , Yb^{3+} : phosphate glasses,” *Optical Materials*, vol. 21, no. 4, pp. 789–794, 2003.
- [74] J. Yang, S. Dai, N. Dai, L. Wen, L. Hu, and Z. Jiang, “Investigation on nonradiative decay of ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} -doped oxide glasses,” *Journal of luminescence*, vol. 106, no. 1, pp. 9–14, 2004.
- [75] G. D. Chryssikos, M. S. Bitsis, J. A. Kapoutsis, and E. I. Kamitsos, “Vibrational investigation of lithium metaborate-metaaluminate glasses and crystals,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 217, no. 2, pp. 278–290, 1997.

- [76] W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels, “The structure of borate glasses studied by Raman scattering,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 18, no. 3, pp. 307–331, 1975.
- [77] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, and G. D. Chryssikos, “A vibrational study of lithium borate glasses with high Li₂O content,” *Physics and chemistry of glasses*, vol. 28, no. 5, pp. 203–209, 1987.
- [78] J. C. Mauro and E. D. Zanotto, “Two centuries of glass research: historical trends, current status, and grand challenges for the future,” *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 5, no. 3, pp. 313–327, 2014.
- [79] G. E. Box and G. C. Tiao, *Bayesian inference in statistical analysis*, vol. 40. John Wiley & Sons, 2011.
- [80] H. Jeffreys, “An invariant form for the prior probability in estimation problems,” in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 186, pp. 453–461, The Royal Society, 1946.
- [81] A. E. Gelfand and A. F. M. Smith, “Sampling-based approaches to calculating marginal densities,” *Journal of the American statistical association*, vol. 85, no. 410, pp. 398–409, 1990.
- [82] D. Gamerman and H. F. Lopes, *Markov chain Monte Carlo: stochastic simulation for Bayesian inference*. CRC Press, 2006.
- [83] R. D. C. Team, “<http://www.R-project.org>,” *R: A language and environment for statistical computing*, 2006.
- [84] A. E. Raftery and S. M. Lewis, “Practical Markov Chain Monte Carlo: comment: one long run with diagnostics: implementation strategies for markov chain monte carlo,” *Statistical science*, vol. 7, no. 4, pp. 493–497, 1992.
- [85] N. O. Dantas, E. O. Serqueira, M. J. V. Bell, V. Anjos, E. A. Carvalho, S. A. Lourenço, and M. A. Pereira-da Silva, “Influence of crystal field potential on the spectroscopic parameters of SiO₂–B₂O₃–PbO glass doped with Nd₂O₃,” *Journal of Luminescence*, vol. 131, no. 5, pp. 1029–1036, 2011.

- [86] S. E. Stokowski, R. A. Saroyan, and M. J. Weber, “Lawrence Livermore National Laboratory, M-095, Rev. 2, November, 1981,” *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, vol. 47, 1993.
- [87] S. Xu, Z. Yang, S. Dai, J. Yang, L. Hu, and Z. Jiang, “Spectral properties and thermal stability of Er^{3+} -doped oxyfluoride silicate glasses for broadband optical amplifier,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 361, no. 1, pp. 313–319, 2003.
- [88] Y. Yan, A. J. Faber, and H. De Waal, “Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 181, no. 3, pp. 283–290, 1995.
- [89] P. M. Peters and S. N. Houde-Walter, “Local structure of Er^{3+} in multicomponent glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 239, no. 1, pp. 162–169, 1998.
- [90] V. A. Silva, M. L. F. Nascimento, P. C. Morais, and N. O. Dantas, “The structural role of Ti in a thermally-treated $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ glass system,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 404, pp. 104–108, 2014.
- [91] N. O. Dantas, P. M. N. De Paula, R. S. Silva, V. Lopez-Richard, and G. E. Marques, “Radiative versus nonradiative optical processes in pbs nanocrystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 2, p. 024308, 2011.
- [92] N. G. Connelly, *Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [93] E. O. Serqueira, N. O. Dantas, and M. J. V. Bell, “Control of spectroscopic fluorescence parameters of Nd^{3+} ions as a function of concentration in a $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glass system,” *Chemical Physics Letters*, vol. 508, no. 1, pp. 125–129, 2011.

Apêndice

Apêndice A

Íons de Terras Raras

A.1 Definições e Símbolo Termo

Segundo a IUPAC, são denominados Terras Rara (TR) todos os elementos que possuem número atômico de 57 à 71 (série dos lantanídeos) incluindo o Escândio ($Z = 21$) e o Ítrio ($Z = 39$), contabilizando um total de 17 elementos [92].

Pode-se usar a configuração eletrônica do Xenônio $[\text{Xe}]4f^n5s^2$ e $[\text{Xe}]4f^n5d^1s^2$ com n variando de 1 a 14, para escrever a configuração dos íons de TR. Sendo que todos podem ser observados no estado trivalente TR^{3+} , formando óxidos do tipo TR_2O_3 [11]. Alguns podem ser observados com oxidação 2+ e 4+ como o Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{4+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} , contudo com menor frequência, uma vez que esses estados são menos estáveis comparados aos trivalentes. É impossível medidas absorção óptica e fotoluminescência oriunda da camada $4f$ para os alguns íons de TR, uma vez que alguns não a possuem ou esta é completa (Sc^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+}) [92].

A maioria dos íons de TR^{3+} , no entanto, possuem orbitais $4f$ parcialmente preenchidos e assim apresentam níveis de energia característicos de cada um, exibindo vários picos de absorção ou de emissão na região do UV-Vis e infravermelho. Muitos desses íons são utilizados como dopantes em matrizes vítreas como, por exemplo, Nd^{3+} e Yb^{3+} embebidos nas matrizes tais como LBA, SNAB e SBP [85, 93].

Para discutir transições eletrônicas em TR é necessário introduzir o conceito de **Símbolo de Termo**. Isso é, uma representação adotada para especificar os níveis de energia $4f$ dos elementos terras rara.

Veja o seguinte símbolo termo:

$${}^{(2S+1)}L_J \quad (\text{A.1})$$

em que L é o número quântico que indica a soma vetorial do momento angular orbital do estado eletrônico e, analogamente, S representa a soma vetorial do momento angular do spin do estado e J representa o momento angular total do estado eletrônico.

Para identificar a soma vetorial do momento angular orbital do estado eletrônico convencionou-se utilizar uma letra do alfabeto, ou seja, para $L = 0$ atribui-se a letra S , para $L = 1$ atribui-se a letra P e assim sucessivamente. Generalizando, para $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ tem-se $S, P, D, F, G, H, I, K, \dots$. Observe que a letra J não é utilizada para não confundir com o momento angular total. Veja, como ficam os estados fundamentais dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} utilizando nessa tese:

$$\text{Para } \text{Nd}^{3+} \text{ tem-se: } \rightarrow {}^{(2S+1)}L_J = {}^4I_{9/2}; S = 3/2; L = 6; J = 9/2 \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Para } \text{Yb}^{3+} \text{ tem-se: } \rightarrow {}^{(2S+1)}L_J = {}^2F_{7/2}; S = 1/2; L = 3; J = 7/2 \quad (\text{A.3})$$

As **Figuras** A.1 e A.2 apresentam os diagramas de energia e os símbolos termos correspondente a cada nível de energia $4f$ dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} , sendo esses valores extraídos da literatura [9, 10]. É possível observar os estados fundamentais analisados acima. Na **Figura** A.1, em particular, é possível observar um sistema de quatro níveis que é utilizado como modelo teórico na refrigeração óptica, sistema esse formado da degenerescência dos estados ${}^2F_{5/2}$ e ${}^2F_{7/2}$. Além disso, é indicado a energia necessária (980 nm) para excitar a transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$.

No diagrama de energia para o neodímio (**Figura** A.2) é apresentado o processo de absorção, quando excitado pela linha 514,5 nm, seguido pela relaxação (linha pontilhada) e depois a emissão em torno de 1346, 1062, 885 nm. A grande vantagem desse tipo diagrama, conhecidos como diagrama de Dieke [6], é que pode ser tomado como referência para quase todos os ambientes, considerando que a variação máxima dos níveis de energia em função do meio hospedeiro é da ordem de algumas centenas de cm^{-1} (lembrando que para cada íon TR existe um diagrama específico). Os elétrons da camada $4f$ dos íons terras raras apresentam uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$. Contudo é possível observar subníveis de energia devido à interação com o campo ligante (denominado “efeito Stark”).

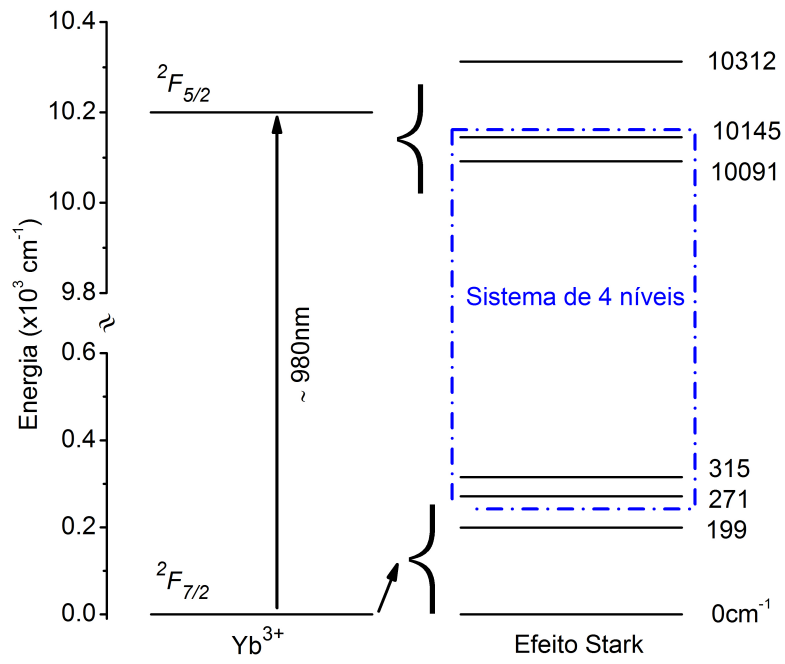


Figura A.1: Diagrama dos níveis de energia do íon Yb^{3+} . Adaptado do trabalho de Dieke [6].

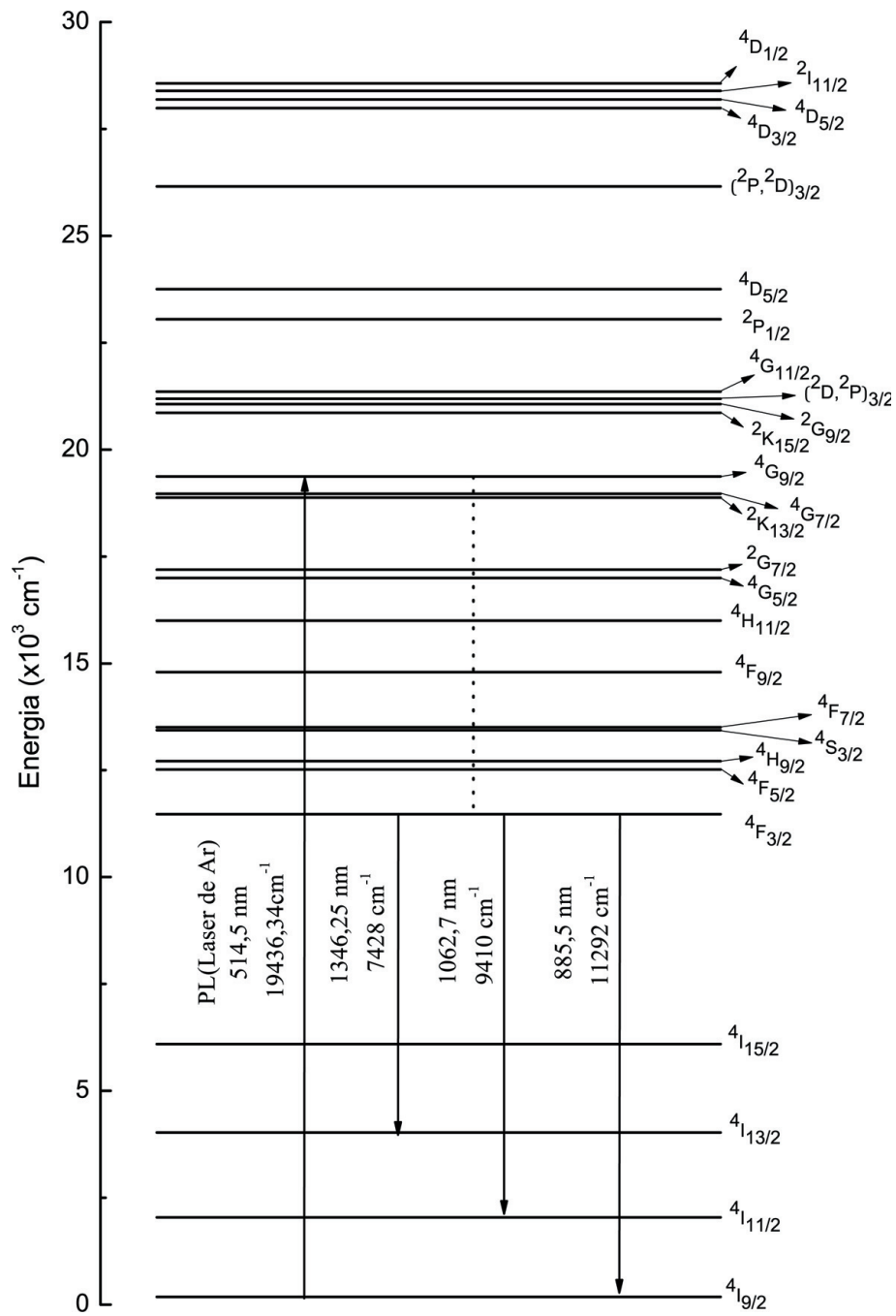


Figura A.2: Diagrama dos níveis de energia do íon Nd^{3+} . Adaptado do trabalhado de Dieke [6].

Veja na **Tabela A.1** as principais propriedades dos íons de terra rara no estado trivalente TR^{3+} . Na última coluna desta tabela é apresentado o símbolo termo atribuído ao estado fundamental de todos os íons terra rara.

Tabela A.1: Propriedades dos íons de terra rara no estado trivalente TR^{3+} [8].

Íon TR^{3+}	Raio iôn. (\AA)	Elétrons $4f$	S $\sum s$	L $\sum l$	J $\sum(S+L)$	Configuração Eletrônica	Estado Fund.
21Sc ³⁺	0,68		0	0	0	[Ar]3d ⁰	¹ S ₀
39Y ³⁺	0,89		0	0	0	[Kr]4d ⁰	¹ S ₀
57La ³⁺	1,03		0	0	0	[Xe]4f ⁰	¹ S ₀
58Ce ³⁺	1,03	↑	1/2	3	5/2	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}
59Pr ³⁺	1,01	↑↑	1	5	4	[Xe]4f ²	³ H ₄
60Nd ³⁺	0,99	↑↑↑	3/2	6	9/2	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}
61Pm ³⁺	0,98	↑↑↑↑	2	6	4	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄
62Sm ³⁺	0,96	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}
63Eu ³⁺	0,95	↑↑↑↑↑↑	3	3	0	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀
64Gd ³⁺	0,94	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}
65Tb ³⁺	0,92	↑↑↑↑↑↑↑↑	3	3	6	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆
66Dy ³⁺	0,91	↑↑↑↑↑↑↑↑↑	5/2	5	15/2	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}
67Ho ³⁺	0,89	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	2	6	8	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈
68Er ³⁺	0,88	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	3/2	6	15/2	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
69Tm ³⁺	0,87	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	1	5	6	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
70Yb ³⁺	0,86	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	1/2	3	7/2	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}
71Lu ³⁺	0,86	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	0	0	0	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

A.2 Tabela de Carnall et. al.

Segue a **Tabela A.2** das transições e dos elementos da matriz, $U^{(\lambda)}$, para o íon Nd^{3+} . Esses dados foram extraídos dos trabalhos publicados por Carnall et. al. [9, 10, 65] e utilizados nos cálculos de Judd–Ofelt, nas **Seções 4.1** e **4.2**.

Tabela A.2: Transições eletrônicas $4f$ e os elementos de matriz, $U^{(\lambda)}$, para o íon Nd^{3+} .

Nível	Nd^{3+} (LaCl_3)		Nd^{3+} (aquoso)		$U^{(\lambda)} = \langle bJ U^{(\lambda)} bJ' \rangle$		
	$E_{cal}(cm^{-1})$	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$	$E_{exp}(cm^{-1})$	U(2)	U(4)	U(6)
$^4I_{9/2}$	178	146	130	146	-	-	-
$^4I_{11/2}$	2043	2028	2007	2028	0,0194	0,1073	1,1652
$^4I_{13/2}$	4029	4010	4005	4050	0,0001	0,0136	0,4557
$^4I_{15/2}$	6092	6058	6080	6050	0,0000	0,0001	0,0452
$^4F_{3/2}$	11475	11438	11527	11460	0,0000	0,2293	0,0549
$^4F_{5/2}$	12517	12466	12573	12480	0,0010	0,2371	0,3970
$^2H_{9/2}$	12710	12618	12738	12590	0,0092	0,0080	0,1154
$^4F_{7/2}$	13504	13437	13460	13500	0	0,0027	0,2352
$^4S_{3/2}$	13435	13524	13565	13500	0,0010	0,0422	0,4245
$^4F_{9/2}$	14793	14722	14854	14700	0,0009	0,0092	0,0417
$^4H_{11/2}$	16001	15935	16026	15870	0,0001	0,0027	0,0104
$^4G_{5/2}$	16999	17135	17167	17300	0,8979	0,4093	0,0359
$^4G_{7/2}$	17194	-	17333	17460	0,0757	0,1848	0,0314
$^2F_{13/2}$	18874	-	19018	-	0,0068	0,0002	0,0312
$^4G_{7/2}$	18965	19020	19103	19160	0,0550	0,1570	0,0553
$^4G_{9/2}$	19369	19434	19544	19550	0,0046	0,0608	0,0406
$^4K_{15/2}$	20858	-	21016	21000	0	0,0052	0,0143
$^2G_{9/2}$	21060	21056	21171	21300	0,0010	0,0148	0,0139
$^2(D, P)_{3/2}$	21191	21129	21266	21300	0	0,0188	0,0002
$^2G_{11/2}$	21357	21426	21563	21650	0	0,0053	0,0080
$^2P_{1/2}$	23050	23214	23140	23250	0	0,0367	0
$^2D_{5/2}$	23750	23780	23865	23900	0	0,0002	0,0021
$^2(P, D)_{3/2}$	26158	26160	26260	26300	0	0,0014	0,0008
$^4D_{4/2}$	27990	27981	28312	28300	0	0,1960	0,0170
$^4D_{5/2}$	28187	-	28477	28500	0,0001	0,0567	0,0275
$^2I_{11/2}$	28388	-	28624	-	0,0049	0,0146	0,0034
$^4D_{1/2}$	28563	28563	28894	28850	0	0,2584	0

Apêndice B

Ajuste e Programação

Segue as linhas de comando para o método de mínimos quadrados e para inferência Bayesiana em linguagem R. Uma cortesia do Professor Dr. José Waldemar Silva da Faculdade de Matemática (FAMAT) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

B.1 Ajuste de Curvas

A **Figura B.1** apresenta um ajuste feito no espectro de absorção da amostra LBA + 2,0Nd₂O₃ + 5,0TiO₂ (%em massa), como exemplo. Em seguida são apresentados os dados resultantes referente as 10 bandas encontradas.

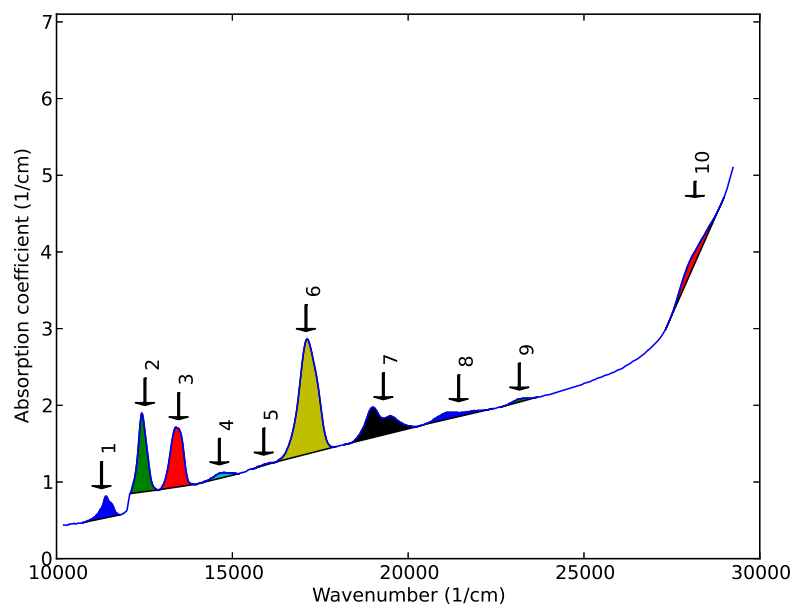


Figura B.1: Exemplo de ajuste no espectro de absorção óptica da amostra LBA + 2,0Nd₂O₃ + 5,0TiO₂ (% em massa).

Banda	Range (nm)	lambda_medio (nm)	Area (Hz.cm-1)	U2	U4	U6
1	(10752,11806)	11279	4.1911e+12	0.0000	0.2283	0.0554
2	(12091,12936)	12514	1.5366e+13	0.0101	0.2419	0.5178
3	(12919,14025)	13472	1.7915e+13	0.0011	0.0431	0.6619
4	(14064,15197)	14631	3.4483e+12	0.0009	0.0092	0.0406
5	(15552,16233)	15892	1.0456e+12	0.0000	0.0027	0.0104
6	(16233,17953)	17093	5.0940e+13	0.9682	0.5846	0.0617
7	(18181,20408)	19294	1.8897e+13	0.0711	0.2295	0.1279
8	(20449,22421)	21435	8.0677e+12	0.0000	0.0306	0.0229
9	(22624,23696)	23160	2.6881e+12	0.0000	0.0396	0.0000
10	(27322,28985)	28153	4.3368e+13	0.0000	0.2584	0.0000

Bandas Encontradas

- (1) For range (10752,11806) and lambda_medio 11279 (nm) found:
4F 3/2 \Leftrightarrow 4I 9/2
- (2) For range (12091,12936) and lambda_medio 12514 (nm) found:
4F 5/2 \Leftrightarrow 4I 9/2
4I 9/2 \Leftrightarrow 2H 9/2
- (3) For range (12919,14025) and lambda_medio 13472 (nm) found:
4F 7/2 \Leftrightarrow 4I 9/2
4S 3/2 \Leftrightarrow 4I 9/2
- (4) For range (14064,15197) and lambda_medio 14631 (nm) found:
4I 9/2 \Leftrightarrow 4F 9/2
- (5) For range (15552,16233) and lambda_medio 15892 (nm) found:
4I 9/2 \Leftrightarrow 2H 11/2
- (6) For range (16233,17953) and lambda_medio 17093 (nm) found:
2G 7/2 \Leftrightarrow 4I 9/2
4G 5/2 \Leftrightarrow 4I 9/2
- (7) For range (18181,20408) and lambda_medio 19294 (nm) found:
4G 7/2 \Leftrightarrow 4I 9/2
4I 9/2 \Leftrightarrow 2K 13/2
4I 9/2 \Leftrightarrow 4G 9/2
- (8) For range (20449,22421) and lambda_medio 21435 (nm) found:
2D 3/2 \Leftrightarrow 4I 9/2
4I 9/2 \Leftrightarrow 2K 15/2
4I 9/2 \Leftrightarrow 4G 11/2
- (9) For range (22624,23696) and lambda_medio 23160 (nm) found:
2P 1/2 \Leftrightarrow 4I 9/2
- (10) For range (27322,28985) and lambda_medio 28153 (nm) found:
4I 9/2 \Leftrightarrow 4D 5/2

B.2 Método dos Mínimos Quadrados em R

A partir da teoria de Judd-Ofelt obtém-se o sistema de equações condizente com as transições observadas ¹:

$$\begin{aligned}
 \frac{3h(2j+1)}{8\pi^2 m c \nu \xi} f_1 &= \Omega_2 (U_1^2)^2 + \Omega_4 (U_1^4)^2 + \Omega_6 (U_1^6)^2 + \epsilon_1 \\
 \frac{3h(2j+1)}{8\pi^2 m c \nu \xi} f_2 &= \Omega_2 (U_2^2)^2 + \Omega_4 (U_2^4)^2 + \Omega_6 (U_2^6)^2 + \epsilon_2 \\
 \frac{3h(2j+1)}{8\pi^2 m c \nu \xi} f_3 &= \Omega_2 (U_3^2)^2 + \Omega_4 (U_3^4)^2 + \Omega_6 (U_3^6)^2 + \epsilon_3 \\
 &\vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \\
 \frac{3h(2j+1)}{8\pi^2 m c \nu \xi} f_i &= \Omega_2 (U_i^2)^2 + \Omega_4 (U_i^4)^2 + \Omega_6 (U_i^6)^2 + \epsilon_i
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

em que, cada linha do sistema é associada a uma dada transição $f - f$. Um requisito para o método dos mínimos quadrados é que o fator imprevisível (erro) seja distribuído aleatoriamente, essa distribuição seja normal e independente. Assim, esse sistema pode ser reescrito para a forma matricial, como:

$$\begin{bmatrix} (U_1^2)^2 & (U_1^4)^2 & (U_1^6)^2 \\ (U_2^2)^2 & (U_2^4)^2 & (U_2^6)^2 \\ (U_3^2)^2 & (U_3^4)^2 & (U_3^6)^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ (U_i^2)^2 & (U_i^4)^2 & (U_i^6)^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Omega_2 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \vdots \\ \epsilon_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_i \end{bmatrix}$$

em que,

$$y_i \equiv \frac{3h(2j+1)}{8\pi^2 m c \nu \xi} f_i, \tag{B.2}$$

sendo f_i obtido a partir de ajuste no espectro se absorção óptica (veja B.1). Renomeando cada matriz como:

$$\begin{bmatrix} (U_1^2)^2 & (U_1^4)^2 & (U_1^6)^2 \\ (U_2^2)^2 & (U_2^4)^2 & (U_2^6)^2 \\ (U_3^2)^2 & (U_3^4)^2 & (U_3^6)^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ (U_i^2)^2 & (U_i^4)^2 & (U_i^6)^2 \end{bmatrix} = U, \quad \begin{bmatrix} \Omega_2 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{bmatrix} = \Omega, \quad \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \vdots \\ \epsilon_i \end{bmatrix} = \epsilon \quad e \quad \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_i \end{bmatrix} = Y$$

¹Caso queira, retorne ao início da discussão sobre Inferência Bayesiana, **Seção 4.2**, para visualizar a demonstração de como chegar ao sistema de equações B.1.

tem-se: $U\Omega + \epsilon = Y$. Logo $\epsilon = Y - U\Omega$.

O Método dos Mínimos Quadrados (MMQ), é uma técnica que procura encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados, logo:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \epsilon^T \epsilon}{\partial \Omega} &= \frac{\partial}{\partial \Omega} \left[(Y - U\Omega)^T (Y - U\Omega) \right] = 0 \\ U^T (Y - U\Omega) + (Y - U\Omega)^T U &= 0 \\ U^T (Y - U\Omega) + U^T (Y - U\Omega) &= 0 \\ U^T Y - U^T U \Omega &= 0 \\ U^T U \Omega &= U^T Y.\end{aligned}\tag{B.3}$$

Essas equações, definidas na **Eq.** (B.3), são denominadas *equações normais* ou *sistema de equações normais*. Inserindo o termo $(U^T U)^{-1}$ em ambos os lados da equação, obtém-se:

$$I\Omega = (U^T U)^{-1} U^T Y.\tag{B.4}$$

Sendo $I\Omega = \Omega$, resta calcular a matriz $(U^T U)^{-1} U^T Y$ e assim obter a matriz Ω , ou seja, os parâmetros de intensidade $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ de Judd-Ofelt.

Segue as linhas de comando em linguagem R para cálculo por esse método, utilizadas nesse trabalho.

```
U<-rbind(c(0, 0.2293, 0.0549), ###4F3/2
c(0.0010, 0.2371, 0.3970), ###4F5/2
c( 0, 0.0027, 0.2352), ###4F7/2
c(0.0010, 0.0422, 0.4245), ###4S3/2
c(0.0757, 0.1848, 0.0314), ###2G7/2
c(0.0550, 0.1570, 0.0553), ###4G7/2
c(0.0046, 0.0608, 0.0406)) ###4G9/2

Y<-c( 1.7502*10^-20,
5.1819*10^-20,
4.8879*10^-20,
0.2099*10^-20,
```

```
9.1117*10^-20,  
2.0875*10^-20,  
0.9219*10^-20)
```

```
library(MASS)
```

```
ginv(t(U)**U)**t(U)**Y
```

B.3 Inferência Bayesiana em R

Segue as linhas de comando utilizadas em linguagem R para cálculo pelo método da Inferência Bayesiana.

```
library(MASS)
library(msm)

dados<-read.table("dadosvaldeir.txt",h=T) ## importando os dados
attach(dados)
exp1<-dados[concentracao=="1",] ## restringido à concentração 1

Y<-exp1$Y
X<-cbind(exp1$02,exp1$04,exp1$06) ## matriz com omegas 2, 4 e 6
n<-length(Y) ## quantidade de observações

iter<-15000 ## quantidade de interações

## descarte inicial - Burn in.
## Objetivo: eliminar o efeito do chute inicial
B = 1000

## Saltos - thin (distância entre valores).
## Objetivo: eliminar a autocorrelação
T = 10

## amostra final - amostra válida
amostra<-matrix(0, (iter-B)/T ,4)

## chute inicial para o parâmetro de precisão
## (inverso da variância)
tau<-1.197270e+41

## chutes iniciais para os parâmetros do modelo de regressão
```



```

b<-c(1.320620e-20,2.853189e-20,1.591772e-20)

### laço para obtenção da amostra para os parâmetros
for(i in 2:iter)
{
  tau<-rgamma(1,(n/2)+1,sum((Y-X**b)^2)/2)
  ## amostra valores de tau
  b<-mvrnorm(1,ginv(t(X)**X)**t(X)**Y,ginv(t(X)**X)/tau)
  ## amostra valores de b - coeficientes do modelo

  if((i-B)%T == 0) {amostra[(i-B)/T,]<-c(b,tau)}
  ## armazena um valor a cada T valores depois das
  ## B primeira interações
}

library(coda)
summary(mcmc(amostra))
## estatísticas - resumo

HPDinterval(mcmc(amostra))
## Intervalo de Máxima Densidade a Posteriori

```