

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS

MARCOS VINICIUS GAUGLITZ

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS TELURETOS
DOPADOS COM Tm^{3+}

PONTA GROSSA
2025

MARCOS VINICIUS GAUGLITZ

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS TELURETOS
DOPADOS COM Tm^{3+}

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Profa. Dra. Andressa Novatski

PONTA GROSSA
2025

G268 Gauglitz, Marcos Vinicius
Propriedades estruturais e espectroscópicas de vidros teluretos dopados
com Tm^{3+} / Marcos Vinicius Gauglitz. Ponta Grossa, 2026.
87 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Física),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Andressa Novatski.

Coorientador: Prof. Dr. Aloisi Somer.

1. Luminescência. 2. Inokuti hirayama. 3. TeO_2 - Li_2O - ZnO . I. Novatski,
Andressa. II. Somer, Aloisi. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física.
IV.T.

CDD: 530

TERMO DE APROVAÇÃO

MARCOS VINICIUS GAUGLITZ

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS TELURETOS DOPADOS COM TM3+

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Ciências, Área de Concentração: Física dos Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador -



Documento assinado digitalmente
ANDRESSA NOVATSKI
Data: 04/05/2026 17:59:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Andressa Novatski – UEPG – Presidente



Documento assinado digitalmente
ALOISI SOMER
Data: 04/05/2026 18:19:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Aloisi Somer – UEPG – Titular



Documento assinado digitalmente
CARLOS JACINTO DA SILVA
Data: 18/05/2026 11:10:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Carlos Jacinto da Silva – UFAL – Titular

Ponta Grossa, 19 de fevereiro de 2026

"O importante é não parar de questionar; a curiosidade tem sua própria razão de existir."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão à Professora Andressa Novatski, minha orientadora, por me proporcionar a oportunidade de participar do grupo de pesquisa e pelo apoio em todos os projetos apresentados.

Também agradeço a Jaqueline Valeski Gunha, Aloisi Somer e a todos do Grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais - GPEViM, onde cada contribuição foi fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa.

Sou grato à Universidade Estadual de Ponta Grossa pelo apoio prestado e pela infraestrutura que tornou este estudo possível.

Além disso, quero agradecer aos funcionários do C-LABMU/UEPG, que forneceram o suporte necessário para o progresso bem-sucedido desta pesquisa.

Às agências de fomento FINEP, CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte.

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades físicas, estruturais e espectroscópicas do sistema vítreo $65\text{TeO}_2\text{--}15\text{Li}_2\text{O--}20\text{ZnO}$ dopado com diferentes concentrações de Tm_2O_3 . Os difratogramas de raios X confirmaram que a incorporação de Tm^{3+} preserva o caráter amorfo das amostras em todas as concentrações estudadas. As medidas de densidade, volume molar e densidade de empacotamento de oxigênio (OPD) indicaram modificações estruturais associadas à reorganização da rede vítrea e à interação entre Tm^{3+} e oxigênios não ligantes (NBOs). Os resultados de espectroscopia Raman corroboraram essa tendência, evidenciando alterações relativas nas unidades TeO_4 e TeO_3 . O índice de refração apresentou valor máximo para a composição contendo 0,15 mol% de Tm^{3+} , sugerindo aumento da polarizabilidade eletrônica local nessa concentração. Na caracterização espectroscópica, sob excitação em 325 nm observou-se emissão centrada em 454 nm atribuída à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, com dependência do tempo de vida em função da concentração. Sob excitação em 470 nm foi analisada a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ em 650 nm, cujos decaimentos foram ajustados pelo modelo de Inokuti–Hirayama, indicando predominância de interação dipolo – dipolo ($S = 6$) e aumento do parâmetro γDD com a concentração de Tm^{3+} , acompanhado pela redução da distância média interiônica $\bar{R}$. Sob excitação em 808 nm foram investigadas as emissões no infravermelho próximo associadas às transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ em 1465 nm e $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ em aproximadamente 1800 nm. O nível $^3\text{H}_4$ apresentou comportamento predominantemente radiativo para concentrações entre 0,10 e 0,20 mol%, com máximo do tempo de vida médio em 0,15 mol%, enquanto concentrações superiores evidenciaram intensificação de processos não radiativos associados à relaxação cruzada $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$. A emissão em torno de 1800 nm apresentou tempos de vida da ordem de milissegundos nas menores concentrações, mantendo caráter majoritariamente radiativo mesmo com aumento do dopante. Os resultados demonstram que a dopagem com Tm^{3+} modifica simultaneamente a estrutura local e a dinâmica de transferência de energia no sistema TLZ, permitindo a definição de concentrações otimizadas para aplicações no visível e no infravermelho próximo.

Palavras-chave: luminescência, modelo de Inokuti–Hirayama, vidros $\text{TeO}_2\text{--Li}_2\text{O--ZnO}$.

ABSTRACT

This work investigates the physical, structural and spectroscopic properties of 65 TeO₂ – 15 Li₂O – 20 ZnO glasses doped with different concentrations of Tm₂O₃. X-ray diffraction confirmed the amorphous nature of all samples, demonstrating that Tm³⁺ incorporation does not induce crystallization within the studied concentration range. Density, molar volume and oxygen packing density (OPD) measurements revealed structural modifications associated with glass network reorganization and interaction between Tm³⁺ ions and non-bridging oxygens. Raman spectroscopy supported these findings, indicating relative variations between TeO₄ and TeO₃ structural units as a function of dopant concentration. The refractive index reached a maximum at 0.15 mol% Tm³⁺, suggesting enhanced local electronic polarizability at this composition. Under 325 nm excitation, an emission centered at 454 nm corresponding to the ¹D₂ → ³F₄ transition was observed, with lifetime values dependent on concentration. Under 470 nm excitation, the ¹G₄ → ³F₄ transition at 650 nm was analyzed, and the decay curves were fitted using the Inokuti–Hirayama model, indicating dipole–dipole interaction (S = 6) as the dominant energy transfer mechanism, with increasing γ_{DD} and decreasing average interionic distance $\bar{R}$ as Tm³⁺ concentration increases. Under 808 nm excitation, near-infrared emissions associated with the ³H₄ → ³F₄ transition at 1465 nm and the ³F₄ → ³H₆ transition near 1800 nm were investigated. The ³H₄ level exhibited predominantly radiative behavior for concentrations between 0.10 mol% and 0.20 mol%, with maximum lifetime at 0.15 mol%, whereas higher concentrations showed increased non-radiative contributions attributed to cross-relaxation ³H₄+³H₆ → ³F₄+³F₄. The emission around 1800 nm presented millisecond-scale lifetimes at lower concentrations, maintaining largely radiative character with increasing dopant content. These results demonstrate that Tm³⁺ incorporation simultaneously modifies the local glass structure and energy transfer dynamics in the TLZ system, enabling identification of optimized concentration ranges for visible and near-infrared photonic applications.

Key-words: luminescence, Inokuti–Hirayama model, TeO₂–Li₂O–ZnO glasses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação bidimensional de um cristal e um vidro do mesmo composto A_2O_3 : a) Arranjo simétrico e periódico de um cristal, b) representação da rede desordenada de um vidro sem periodicidade e simetria.	21
Figura 2 – Esquema do comportamento da temperatura de transição vítrea.	23
Figura 3 – Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição, (T_g). Porção hachurada: intervalo de transição (T_g). Um resfriamento rápido desloca T_g para temperaturas mais altas, enquanto um resfriamento mais lento a move para temperaturas mais baixas	24
Figura 4 – Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) Paratelite ($\alpha - TeO_2$), unidade estrutural TeO_4 , bipirâmide trigonal; (b) telureto ($\beta - TeO_2$), unidade estrutural TeO_{3+1} , bipirâmide trigonal; (c) TeO_3 , pirâmide trigonal.	26
Figura 5 – Estrutura atômica de um íon terra-rara.	27
Figura 6 – Diagrama dos níveis de energia dos íons terras-raras no estado $^{3+}$, indicando as emissões laser já reportadas na literatura (setas ascendentes). Os comprimentos de onda das emissões estão expressos em micrômetros (μm). As setas descendentes indicam emissões adicionais possíveis para esses íons	29
Figura 7 – Diagrama de nível de energia parcial de Tm^{3+} em vidros teluretos ($TeO_2-ZnO-Na_2O$).	31
Figura 8 – Esquema experimental da balança para determinação da densidade pelo método de Arquimedes.	32
Figura 9 – Difrátograma comparativo entre um cristal e um vidro. A imagem a) apresenta picos de difração bem definidos, característicos de uma estrutura cristalina. Já em b), observa-se um halo largo e difuso, sem a presença de picos de intensidade distintos, evidenciando o comportamento típico de uma amostra vítrea.	34
Figura 10 – Esquema da difração na condição de Bragg.	35
Figura 11 – Gráfico de espectro Raman: Os picos correspondem a diferentes frequências de energia em relação ao pico central, que é uma referência ao espalhamento Rayleigh.	35
Figura 12 – Fluxograma das análises físicas, estruturais, vibracionais, ópticas e fotofísicas realizadas nos vidros TLZ:Tm.	43
Figura 13 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão das amostras.	45
Figura 14 – Arranjo experimental utilizado para obter os espectros de luminescência e as curvas de decaimento para os tempos de vida.	47
Figura 15 – Difrátogramas de raios X das amostras TLZ dopadas com Tm^{3+} , evidenciando a estrutura amorfa em função da concentração do dopante.	50

Figura 16 – Comportamento da densidade, OPD, volume molar e massa molar das amostras TLZ dopadas com Tm_2O_3	51
Figura 17 – Espectros Raman das amostras TLZ dopadas com Tm^{3+} normalizados, evidenciando modificações estruturais da rede vítrea.	53
Figura 18 – a) Espectros de Raman detalhado com o ajuste gaussiano para a amostra 0.5Tm. b) Áreas dos centros de bandas das deconvolução Gaussiana do Raman.	53
Figura 19 – Variação do parâmetro Himei, definido pela razão $(I_{780}+I_{730})/I_{665}$, em função da concentração de Tm^{3+} nos vidros TLZ.	55
Figura 20 – Índice de refração (n) em função do comprimento de onda para amostras vítreas TLZ dopadas com Tm_2O_3	57
Figura 21 – Espectro de absorção Tm^{3+} :TLZ, registrado na faixa de 450-2500 nm. . . .	58
Figura 22 – Espectros de emissão dos vidros Tm^{3+} :TLZ sob excitação em 325 nm, normalizados pela transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, centrada em 454 nm.	60
Figura 23 – a) Curvas de decaimento de luminescência sob excitação em 350 nm, evidenciando a transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ em 454 nm. b) Tempo de vida médio experimental (τ_m).	61
Figura 24 – Curva de decaimento luminescente do nível $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ajustada por exponencial simples para a amostra 0.10Tm.	62
Figura 25 – Espectros de emissão dos vidros Tm^{3+} :TLZ sob excitação em 470 nm, normalizados pela transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, centrada em 650 nm.	63
Figura 26 – a) Curvas de decaimento de luminescência sob excitação em 470 nm, evidenciando a transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ em 650 nm. b) Tempo de vida médio experimental (τ_m).	64
Figura 27 – Exemplo do ajuste da curva de decaimento luminescente da transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ pelo modelo de Inokuti–Hirayama, considerando interação dipolo–dipolo para a amostra 0.10Tm.	66
Figura 28 – (a) Parâmetros γ_{DD} obtidos pelo modelo de Inokuti–Hirayama sob excitação em 470 nm e emissão em 650 nm, associados à transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$; (b) Variação do raio crítico de interação R_C em função da concentração de Tm^{3+}	67
Figura 29 – Espectro de emissão no NIR (1300-1600 nm) sob excitação em 808 nm, normalizado pela transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$, centrada em 1465 nm.	69
Figura 30 – (a) Curvas de decaimento de luminescência sob excitação em 808 nm, evidenciando a transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ em 1465 nm. (b) Tempo de vida médio (τ_m).	70
Figura 31 – Curva de decaimento luminescente do nível $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ajustada por exponencial simples para a amostra 0.10Tm	71

Figura 32 – a) Curvas de decaimento de luminescência sob excitação em 808 nm, evidenciando a transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ em 1800 nm. b) Tempo de vida médio experimental (τ_m).	73
Figura 33 – Curva de decaimento luminescente do nível ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ajustada por exponencial simples para a amostra 0.15Tm	74
Figura 34 – Diagrama dos níveis de energia das amostras TLZ:Tm ³⁺ quando excitadas em 325, 470 e 808 nm. RMF e RC significam respectivamente relaxação de multifônons e Relaxação cruzada	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas das primeiras comparações das características ópticas e físicas de vidros teluretos criado por Stanworth.	24
Tabela 2 – Comparação das propriedades ópticas dos vidros.	25
Tabela 3 – Comparação das propriedades físicas dos vidros.	25
Tabela 4 – Nomenclatura e composição das amostras preparadas.	44
Tabela 5 – Valores obtidos para as medidas de densidade, V_m e OPD.	51
Tabela 6 – Valores do índice de refração medidos em quatro comprimentos de onda (480, 660, 690 e 792 nm).	56
Tabela 7 – Área sob a curva das bandas espectrais (nm) obtidas por espectroscopia UV–Vis–NIR nas amostras TLZ: Tm^{3+}	59
Tabela 8 – Valores do tempo de vida obtidos para a transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ nas amostras TLZ: Tm^{3+}	62
Tabela 9 – Valores do tempo de vida obtidos para a transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ nas amostras TLZ: Tm^{3+}	65
Tabela 10 – Parâmetros de interação multipolar dipolo–dipolo (γ_{DD}), raio crítico de interação (R_C) e distância média entre íons ($\bar{R}$) para as amostras TLZ: Tm^{3+}	67
Tabela 11 – Valores do tempo de vida obtidos para a transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ nas amostras TLZ: Tm^{3+}	70
Tabela 12 – Valores do tempo de vida obtidos para a transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ nas amostras TLZ: Tm^{3+}	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C.	Antes de Cristo
C-LabMu	Complexo de Laboratórios Multiusuários
	Depois de Cristo
d.C.	
DD	Interação dipolo–dipolo
DRX	Difração de Raios X
	Transferência de Energia
ET	
GPEViM	Grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais
	Modelo de Inokuti–Hirayama
IH	
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
	Líquido super-resfriado
LSR	
	Oxigênios não ligantes
NBO	
NIR	Infravermelho Próximo
	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ODS	
	Sistema vítreo composto por $65\text{TeO}_2\text{--}15\text{Li}_2\text{O--}20\text{ZnO}$
TLZ	
TR	Terra-rara
	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UEPG	
UV–Vis	Espectroscopia no Ultravioleta–Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
ΔV_f	Variação de temperatura específica
α -TeO ₂	Fase paratелureta do dióxido de telúrio
β -TeO ₂	Fase telureta do dióxido de telúrio
λ	Comprimento de onda
B ₂ O ₃	Trióxido de boro
BaO	Óxido de bário
CaO	Óxido de cálcio
CuK _{α}	Radiação característica do cobre
K ₂ O	Óxido de potássio
Li ₂ CO ₃	Carbonato de lítio
Li ₂ O	Óxido de lítio
MoO ₃	Trióxido de molibdênio
Na ₂ O	Óxido de sódio
PbO	Óxido de chumbo
SiO ₂	Dióxido de silício
TeO ₂	Dióxido de telúrio
TeO ₃	Unidade estrutural piramidal de telúrio
TeO ₃₊₁	Unidade estrutural intermediária entre TeO ₃ e TeO ₄
TeO	Óxido de telúrio
TiO ₂	Dióxido de titânio
Tm ₂ O ₃	Óxido de túlio

WO_3	Trióxido de tungstênio
W	Watt
ZnF_2	Fluoreto de zinco
ZnO	Óxido de zinco
cm	Centímetro
dB/km	Decibéis por quilômetro
dPa · s	Decipascal-segundo (unidade de viscosidade)
eV	Elétron-volt
g	Grama
kV	Quilovolt
mA	Miliampère
m	Metro
nm	Nanômetro
μm	Micrômetro
ρ	Densidade
Å	Ångström (10^{-10} m)
θ	Ângulo de difração
°C	Grau Celsius
n_2	Índice de refração não linear
n	Índice de refração
$^3\text{H}_4$	Nível de energia emissor do íon Tm^{3+}

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	Breve História dos Vidros	19
2.2	Definição do Vidro	20
2.2.1	Transição vítrea	22
2.2.2	Características dos vidros teluretos	23
2.2.3	Estrutura e organização atômica dos vidros teluretos	25
2.2.4	Íons terras-raras	26
2.2.5	Vidros dopados com óxido de túlio (Tm_2O_3)	30
2.3	Técnicas de Caracterização	32
2.3.1	Densidade, volume molar e densidade de empacotamento de oxigênio (OPD)	32
2.3.2	Difração de Raios-X (DRX)	33
2.3.3	Espectroscopia Raman	34
2.3.4	Índice de refração	36
2.3.5	Espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	37
2.3.6	Espectroscopia de fotoluminescência na região visível-nir	38
2.3.7	Tempo de vida de emissão	40
2.3.8	Modelos de transferência de energia	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Preparação das Amostras	43
3.2	Densidade	45
3.3	Difração de Raios-X	45
3.4	Espectroscopia Raman	46
3.5	Índice de Refração	46
3.6	Espectroscopia de Absorção Óptica na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	46
3.7	Espectroscopia de Emissão Óptica na Região do Visível e Infravermelho Próximo (NIR)	47
3.7.1	Laser 325 nm	47
3.7.2	LED 470 nm	48
3.7.3	Laser 808 nm	48
3.7.4	Tempo de vida de emissão	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	Propriedades Físicas e Estruturais	49
4.1.1	Difração de raios x	49

4.1.2	Densidade, volume molar, massa molar e densidade de empacotamento de oxigênio	50
4.2	Propriedades Vibracionais	52
4.2.1	Espectroscopia raman	52
4.3	Propriedades Espectroscópicas	56
4.3.1	Índice de refração	56
4.3.2	Absorção óptica	58
4.3.3	Luminescência	59
4.3.4	Luminescência sob excitação em 325 nm	60
4.3.4.1	<i>Decaimento</i> $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	60
4.3.5	Luminescência sob excitação em 470 nm	63
4.3.5.1	<i>Decaimento</i> $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$	63
4.3.6	Luminescência sob excitação em 808 nm	68
4.3.6.1	<i>Decaimento</i> $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	69
4.3.6.2	<i>Decaimento</i> $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	72
4.4	Diagrama dos Níveis de Energia	75
5	CONCLUSÃO	77
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	78
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Em 2015, líderes mundiais e representantes se reuniram na sede das Nações Unidas em Nova York para estabelecer os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) globais. Esses objetivos têm como meta "construir infraestrutura resiliente, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação", abrangendo diversas metas específicas. A meta 9c, em particular, visa "aumentar significativamente o acesso às tecnologias de informação e comunicação e se esforçar para fornecer acesso universal e acessível à Internet" (Agrawal, 2012; Becker; Olsson; Simpson, 1999; Chandrasekhar, 2017; Zorzo et al., 2022). O presente trabalho está alinhado ao ODS 9, especialmente à meta 9c, ao investigar materiais promissores para aplicações em fotônica e transmissão de dados, promovendo um desenvolvimento sustentável e inclusivo.

Dentre os materiais promissores para esse tipo de aplicação, podemos destacar os vidros dopados com íons terras-raras (TR), os quais têm recebido atenção crescente devido às suas propriedades ópticas singulares, que incluem absorção espectral, índice de refração e luminescência em regiões específicas do espectro eletromagnético, possibilitando a fabricação de filtros ópticos e dispositivos seletivos em comprimento de onda. O índice de refração elevado permite a confecção de componentes ópticos compactos, com maior confinamento de luz. Já a luminescência, por sua vez, resulta de transições eletrônicas características dos íons terras-raras, tornando esses materiais relevantes para lasers, amplificadores ópticos, sensores e dispositivos fotônicos avançados (Henderson; Imbusch, 1989; Klingshirn, 2007; Li et al., 2012; Shen et al., 2002; Sidkey et al., 2002).

Nesse contexto, os vidros teluretos se destacam como uma matriz promissora em fotônica. Visto que estes materiais apresentam boa estabilidade térmica, energia de fônons relativamente baixa ($650\text{--}750\text{ cm}^{-1}$, sendo inferior à de vidros silicatos), alto índice de refração (1,9–2,3), ampla janela de transparência ($0,3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$), baixo ponto de fusão ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) e elevada estabilidade química (Tanabe, 2002; El-mallawany, 2002). Tais propriedades favorecem a incorporação de íons opticamente ativos e tornam os teluretos fortes candidatos para aplicações envolvendo emissão no infravermelho e dispositivos ópticos não lineares.

O Grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais (GPEViM) tem se dedicado ao desenvolvimento de matrizes teluretas com propriedades térmicas, estruturais e ópticas aprimoradas. Entre os sistemas já investigados pelo grupo estão $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$, $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{BaO}$, $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO}$, todos apresentando características relevantes, como altos valores de estabilidade térmica, baixo grau de devitrificação e comportamento óptico favorável (Gonçalves et al., 2018a; Alzahrani et al., 2022; Gomes et al., 2015; Gomes et al., 2018; Alfryyan et al., 2023; Gunha et al., 2019; Gunha et al., 2019; Novatski et al., 2019).

Entre esses sistemas, destaca-se o ternário $65\text{TeO}_2\text{--}15\text{Li}_2\text{O--}20\text{ZnO}$ (TLZ), que combina a alta polarizabilidade e a baixa energia de fônons do TeO_2 , a capacidade do Li_2O de modificar a rede, atuando na formação de oxigênios não ligantes (NBO)) (Rawson, 1980), e o papel estabilizador do ZnO , que contribui para propriedades térmicas robustas e para o aumento da rigidez da rede (Sidebottom, 1997).

Essas características tornam esse sistema uma matriz adequada para aplicações em fotônica. Dentre os terras-raras utilizados para este fim, podemos destacar o íon Tm^{3+} , o qual apresenta forte emissão em $1,46\ \mu\text{m}$ (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), utilizada em telecomunicações, além de transições na região do visível. Em diferentes matrizes vítreas, o Tm^{3+} tem se mostrado relevante para aplicações no visível e no infravermelho, especialmente em sistemas voltados à transmissão de sinais e fotônica integrada (Cankaya et al., 2018; Shen; Zhou; Lin, 2002; Brenier et al., 1989).

Neste contexto, não há estudos sistemáticos que investiguem amplamente o sistema vítreo $65\text{TeO}_2 - 15\text{Li}_2\text{O} - 20\text{ZnO}$ dopados com diferentes concentrações de Tm_2O_3 . Assim, permanecem desconhecidos os efeitos da concentração de Tm^{3+} sobre a estrutura local (unidades $\text{TeO}_4/\text{TeO}_3$), a conectividade da rede vítrea, a resposta vibracional e como estas afetam as propriedades espectroscópicas do material. Essa ausência de informações constitui uma lacuna relevante na literatura e motiva a investigação proposta neste trabalho. Portanto, este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento das propriedades físicas, estruturais e espectroscópicas do sistema ternário, $65\text{TeO}_2 - 15\text{Li}_2\text{O} - 20\text{ZnO}$ dopado com diferentes concentrações de Tm_2O_3 .

Como objetivos específicos, pretende-se:

- Preparar amostras no sistema ternário $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO}$ dopado com diferentes concentrações de Tm_2O_3 ;
- Caracterizar as propriedades físicas e estruturais por meio de medidas de densidade, difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman;
- Caracterizar as propriedades espectroscópicas por meio de medidas de índice de refração e espectroscopia de absorção óptica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), luminescência e tempo de vida, além de análises dos processos de transferência de energia utilizando o modelo de Inokuti-Hirayama (IH);

Esta dissertação de mestrado está organizada em quatro capítulos, cada um com sua finalidade e foco específicos:

Capítulo 2 (Fundamentação Teórica): Neste capítulo, são abordados a breve história dos vidros, a definição de vidros e uma breve revisão bibliográfica sobre vidros teluretos. Além disso, são apresentados conceitos relacionados à utilização do óxido de túlio como dopante e suas características para aplicações em vidros teluretos.

Capítulo 3 (Materiais e Métodos): Este capítulo descreve detalhadamente o procedimento experimental adotado para a preparação das amostras de vidros teluretos dopados com

Tm₂O₃. São apresentados os parâmetros e condições empregados nas diferentes técnicas de caracterização utilizadas. As técnicas de investigação incluem a difração de raios X (DRX) e a espectroscopia Raman, além de propriedades físicas como densidade, volume molar, densidade de empacotamento de oxigênio (OPD), basicidade óptica e concentração iônica. As propriedades ópticas foram avaliadas por medidas de índice de refração e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). As propriedades espectroscópicas foram investigadas por meio de medidas de luminescência, tempo de vida e pelo modelo de transferência de energia.

Capítulo 4 (Resultados): Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos por meio das diferentes técnicas experimentais utilizadas. Os resultados são discutidos e comparados com achados na literatura científica, proporcionando uma análise crítica das observações.

Capítulo 5 (Conclusões): Este último capítulo abrange as conclusões derivadas dos resultados obtidos na pesquisa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Breve História dos Vidros

Os primeiros registros de fabricação e comercialização do vidro remontam ao período entre 4000 e 2500a.C., no Egito e na Mesopotâmia Oriental, onde pequenos artefatos e amuletos eram produzidos em moldes de argila (Brill, 1999; Stern, 1999; Freestone, 2016).

Por volta de 1500 a.C., surgiram os primeiros vasos e objetos de vidro mais elaborados, como jarros, copos, pratos e elementos decorativos. Para produzi-los, empregava-se um processo chamado de "técnica do núcleo"(core forming), que consistia em três etapas: primeiro, todo o material era derretido para criar uma quantidade de vidro conhecida como matéria-prima; em seguida, a matéria-prima era derretida novamente, dando origem aos objetos desejados; por último, esses objetos eram decorados com vidro fundido, talhados e, em alguns casos, pintados(Barag; Gilboa, 1974; Whitehouse, 2012).

Foi em torno de 650 a.C. que os primeiros manuais sobre a produção e moldagem do vidro foram encontrados. Contudo, a grande revolução na arte de criar vidros ocorreu por volta de 100 - 50 a.C., com a invenção do tubo de sopro na Síria (Neto, 2023) (Shortland; Eremin, 2006). O tubo de sopro, também conhecido como "cana", consiste em um tubo metálico por meio do qual o vidro derretido é coletado em uma extremidade e soprado na outra. Essa técnica é utilizada até os dias atuais e tornou a fabricação de vidros mais econômica e rápida. Isso permitiu que o vidro se tornasse acessível a um público mais amplo, não se limitando apenas à realeza (Neto, 2023).

É amplamente aceito que o vidro tenha sido produzido naturalmente por erupções vulcânicas ao longo de milhões de anos. A obsidiana, é um excelente exemplo desse vidro natural, que é gerada quando a lava de um vulcão resfria rapidamente. Ela pode ser encontrada em várias regiões do mundo. A presença deles na natureza é uma prova impressionante da variedade de materiais que a Terra produz naturalmente ao longo de sua história geológica. Tendo sido utilizada por várias culturas antigas para uma ampla gama de usos, desde ferramentas afiadas até objetos decorativos, a obsidiana desempenhou um papel importante na história e na evolução das tecnologias humanas. (Whitehouse, 2012; Popescu, 2001).

A comercialização e a fabricação de vidro aumentaram exponencialmente ao longo dos séculos, resultando no desenvolvimento de várias técnicas e processos na sua produção. No entanto, por volta de 1200 d.C., o processo de produção de vidro passou por uma nova revolução. Na ilha de Murano, em Veneza, Itália, foram desenvolvidos os vidros transparentes, conhecidos como "Cristallo". Anteriormente, os vidros produzidos eram opacos e possuíam

coloração intensa (Neto, 2023).

A descoberta da produção de vidros transparentes possibilitou o aperfeiçoamento e ampliou a utilidade dos vidros, que deixou de ser usado apenas como decoração e objetos simples, para ser empregado como ferramentas de estudo (Whitehouse, 2012; Neto, 2023). A partir desses estudos, surgiram diversas invenções, como os binóculos (1590), microscópios (1595), telescópios (1611) e termômetros (1612), que impulsionaram significativamente o desenvolvimento dos estudos em química, física e biologia. Essas invenções revolucionaram a capacidade de observação e medição, permitindo avanços notáveis em várias áreas do conhecimento científico (Kusukawa, 2011; Heilbron, 1999).

Desta forma, chegamos ao Século XX, mais especificamente por volta da década de 1960, quando uma série de pesquisas significativas relacionadas aos vidros surgiram. Pesquisas desenvolvidas nesse período investigaram vidros à base de dióxido de silício (SiO_2) quanto vidros contendo óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de cálcio (CaO), óxido de chumbo (PbO) e outros componentes. Durante esse período, testes de dopagem de vidros, especialmente com terras-raras, foram realizados como parte dessas pesquisas (Zachariasen, 1932; Varshneya, 2019; Shelby, 2005).

Ao longo da história, o vidro demonstrou ser um material versátil e indispensável. Seu desenvolvimento acompanha o progresso científico, tecnológico e cultural da humanidade. Atualmente, sua relevância se estende desde o uso cotidiano até aplicações de alta complexidade em sensores, dispositivos ópticos, eletrônicos, engenharia biomédica e sistemas de comunicação, evidenciando o papel central que esse material desempenha no avanço das ciências e das tecnologias modernas.

2.2 Definição do Vidro

Em 1932, Walter H. Zachariasen, físico e cristalógrafo dinamarquês, publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass*, no qual estabeleceu uma das descrições mais influentes sobre o que caracteriza um vidro. Segundo Zachariasen, o vidro é caracterizado como um sólido amorfo com estrutura desordenada de longo alcance podendo ser simétrico em curto alcance que nem um cristal porem não periódico, além de possuir arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresenta ausência de simetria e periodicidade. (Zachariasen, 1932). Essa definição estabeleceu uma compreensão fundamental da natureza do vidro, enfatizando a desordem na disposição dos átomos e moléculas, o que o distingue dos materiais cristalinos.

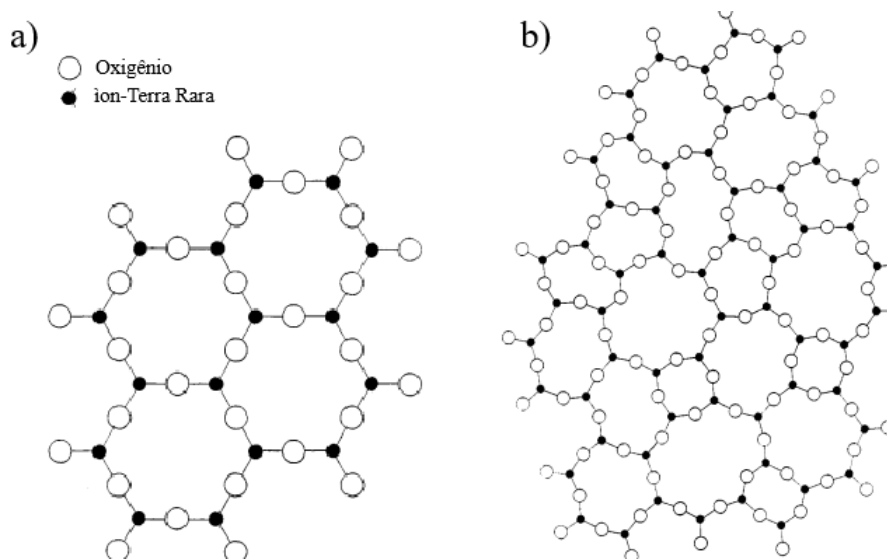
Em sua pesquisa, Zachariasen diferenciou um cristal de um vidro com base na presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional. De acordo com esse estudo,

os átomos que compõem o vidro devem permanecer ligados pela mesma força que um cristal, porém com uma estrutura desordenada. Para que um material forme uma rede vítrea estável, Zachariasen propôs três regras fundamentais (Zachariasen, 1932):

1. Cada oxigênio está ligado a no máximo dois cátions formadores de rede;
2. A coordenação do cátion formador de rede é pequena (3 ou 4);
3. Os poliedros compartilham apenas vértices, não arestas ou faces;
4. Cada vértice é compartilhado por no mínimo três poliedros.

A Figura 1-a) ilustra a representação esquemática de Zachariasen para um cristal com uma representação bidimensional sobre a estrutura que possui configuração ordenada, com cadeias simétricas e periodicidade de longo alcance. Enquanto a Figura 1-b) traz a representação bidimensional para um vidro, que tem uma estrutura desordenada, em outras palavras, ausência de simetria ou nenhuma periodicidade na rede (Jr; Rethwisch, 2012). Essas representações visuais ajudam a diferenciar claramente a organização ordenada dos cristais da estrutura desordenada dos vidros.

Figura 1 – Representação bidimensional de um cristal e um vidro do mesmo composto A_2O_3 : a) Arranjo simétrico e periódico de um cristal, b) representação da rede desordenada de um vidro sem periodicidade e simetria.



Fonte: (Júnior, 2005)

Quando o vidro é aquecido, sua mobilidade molecular aumenta até atingir o estado líquido. Ao ser resfriado rapidamente, impede-se a formação de cristais, preservando-se um arranjo atômico desordenado no estado sólido. Essa estrutura desordenada é o que diferencia o vidro de materiais cristalinos, que possuem um arranjo atômico regular e repetitivo (Shelby, 2005; Jr; Rethwisch, 2012). A maleabilidade do vidro e sua estrutura molecular versátil tornam-no um material de grande importância em diversas áreas. Sua estrutura amorfa facilita a dopagem

e tratamentos visando aprimorar suas propriedades para atender a diferentes usos e aplicações (Shelby, 2005; Varshneya, 2019). Isso torna o vidro um material excepcionalmente aplicável a uma ampla gama de setores.

Ao longo dos anos, o vidro recebeu diversas definições propostas por pesquisadores. No início do século XIX, o vidro era descrito como um "estado superesfriado" da matéria, ou seja, uma substância resfriada abaixo de sua temperatura vítrea sem formar uma estrutura cristalina. A partir da revisão histórica e conceitual do tema, Zanotto apresenta a seguinte definição: (Zanotto; Mauro, 2017).

Vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos superesfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.

De modo geral, a incorporação de óxidos modificadores à rede vítrea exerce papel fundamental na definição da estrutura amorfa dos vidros. Esses óxidos não participam diretamente da formação da rede tridimensional contínua, mas atuam rompendo ligações entre unidades estruturais vizinhas, o que resulta no aumento da desordem estrutural, especialmente em escala de curto alcance. Esse processo leva à formação de oxigênios não ligantes (Non-Bridging Oxygens – NBO), que alteram significativamente as propriedades físicas e químicas do material, como viscosidade, estabilidade térmica e comportamento óptico (Rawson, 2006; Zanotto; Mauro, 2017).

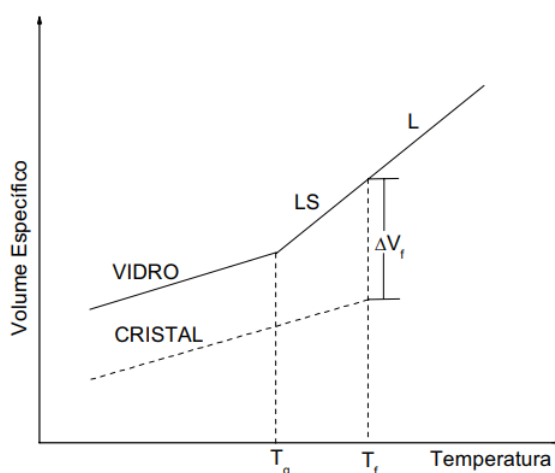
Assim, a estrutura vítrea pode ser compreendida como um arranjo dinâmico e desordenado, sensível à composição química e às condições de processamento. A presença de modificadores de rede promove diferentes graus de desordem e relaxação estrutural, permitindo a obtenção de vidros com propriedades ajustáveis para aplicações específicas. Essa flexibilidade estrutural é uma das principais características que tornam os vidros materiais tecnologicamente relevantes em diversas áreas da ciência e da engenharia.

2.2.1 Transição vítrea

A maneira tradicional de produzir vidros envolve o resfriamento rápido do líquido vítreo, impedindo a cristalização. À medida que a temperatura diminui, a viscosidade do líquido aumenta gradualmente, levando à sua solidificação. Ocorrendo em uma faixa de temperatura designada como transição vítrea, como ilustrado na Figura 2. Considerando que a temperatura de transição vítrea não é fixa e depende do método e da taxa de resfriamento para variar em direção a altas ou baixas temperaturas, o que pode influenciar na formação do vidro, como demonstrado na Figura 3 (Shelby, 2005; Júnior, 2005; Zanotto, 1998).

Quando um material no estado líquido é resfriado gradualmente até atingir o ponto de fusão T_f , dois fenômenos distintos podem ocorrer: o líquido pode cristalizar devido a uma descontinuidade no volume específico ΔV_f , ou a cristalização pode ser evitada, levando o líquido a um estado conhecido como líquido superesfriado (LSR). No último caso, a temperatura de fusão T_f não apresenta uma descontinuidade, ou seja, o líquido superesfriado mantém uma taxa constante de contração no volume, sem a formação de cristais (Ritland, 1954; Angell, 1995; Júnior, 2005).

Figura 2 – Esquema do comportamento da temperatura de transição vítrea.



Fonte: (Júnior, 2005).

A diminuição da temperatura provoca um aumento acentuado da viscosidade do material. Quando essa viscosidade atinge valores próximos de 10^{13} dPa · s, ocorre a transição vítrea em uma temperatura específica denominada T_g . Nesse ponto, o líquido superesfriado deixa de fluir e se transforma em estado vítreo (Shelby, 2005).

2.2.2 Características dos vidros teluretos

Em 1834, Berzelius observou que o telúrio puro apresenta limitações para formar vidro por técnicas convencionais. No entanto, ao adicionar óxidos metálicos como o óxido de bário (BaO) ao TeO_2 , eram formados vidros conhecidos hoje como vidros binários. Após as descobertas de Berzelius, novos pesquisadores apontaram a formação de vidros em outros sistemas, como $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}-\text{TeO}_2$, além da formação de vidros ternários, como o $\text{TeO}_2-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Isso resultou em um aumento significativo de pesquisas voltadas para vidros teluretos dopados com óxidos de alcalinos terrosos e alcalinos (El-mallawany, 2002; Doremus, 1994a).

Em 1952, J. E. Stanworth iniciou estudos significativos em vidros binários e ternários

resultando em uma maior precisão nas informações obtidas. Isso possibilitou a criação de uma tabela com as características de diversos vidros, como ilustrado nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Comparação das propriedades ópticas dos vidros.

Propriedades ópticas	TELURETO	FLUORETO	CALCOGENETO	SILICATO
Índices de refração (n)(589,9 nm)	1,8 - 2,3	1,5	2,83	1,46
Número de Abbe (v)	10-20	60-110	-	80
Índice de refração não-linear (n_2 , m ² /W)	25x10 ⁻¹⁹	10 ⁻²¹	Alto	10 ⁻²⁰
Janela de transmissão (μ m)	0,4-0,5	0,2-0,7	0,8-16	0,2-2,5
Energia de fônons mais alta (cm ⁻¹)	800	500	300	1000
Comprimento de ondas fluorescentes (μ m)	2,8	4,4	7,4	2,2
GAP (eV)	3	-	1,3	10

Fonte: ADAPTADO DE (El-mallawany, 2002; Tanabe, 2002)

Tabela 3 – Comparação das propriedades físicas dos vidros.

Propriedades físicas	TELURETO	FLUORETO	CALCOGENETO	SILICATO
Transição Vítrea T_g (°C)	300	300	300	1000
Expansão Termica (10 ⁻⁷ °C)	120-170	150	140	5
Densidade (ρ)	5,5	5,0	4,51	2,2
Constante Dielétrica	13-35	-	-	4,0
Solubilidade em água	< 10 ⁻²	Solúvel	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻³
Atenuação (dB/km)	1,9(μ m)	1,5-2,75 (μ m)	6,5 (μ m)	1,5 (μ m)
Ligação	Covalente/Iônica	Iônica	Covalente	Covalente/Iônica

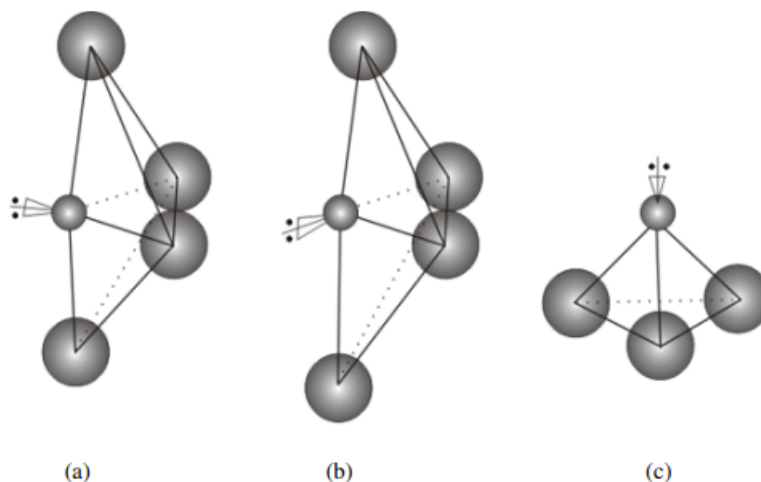
Fonte: ADAPTADO DE (Júnior, 2005; Shelby, 2005)

2.2.3 Estrutura e organização atômica dos vidros teluretos

Vidros que têm o dióxido de telúrio como elemento formador de rede são conhecidos como vidros teluretos. O telúrio é um sólido cristalino de cor branca que adquire uma tonalidade amarelada ao ser aquecido e funde a aproximadamente 700 °C. O telúrio assume sua forma mais estável em altas temperaturas como o TeO₂. O TeO sofre oxidação, para formar o dióxido de telúrio (TeO₂). Essa reação envolve a adição de oxigênio ao telúrio, resultando na formação do composto mais estável, o TeO₂. No entanto o trióxido telúrio (TeO₃) pode se decompor quando exposto a altas temperaturas, liberando oxigênio e transformando-se em dióxido de telúrio (TeO₂). Essa decomposição ocorre devido à instabilidade do TeO₃ em altas temperaturas. As formas estruturais mais estáveis do TeO₂ são conhecidas como α -TeO₂ (paratelureto) e β -TeO₂ (telureto)(Greenwood; Earnshaw, 1997; El-mallawany, 2002; Júnior, 2005).

No entanto, o telúrio pode ser encontrado em três diferentes formas na estrutura TeO₂ como ilustrado na Figura 4. A diferença entre o α -TeO₂ (paratelureto) e o β -TeO₂ (telureto) reside

Figura 4 – Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) Parateltureto (α -TeO₂), unidade estrutural TeO₄, bipirâmide trigonal; (b) telureto (β -TeO₂), unidade estrutural TeO₃₊₁, bipirâmide trigonal; (c) TeO₃, pirâmide trigonal.



Fonte: (Júnior, 2005)

na estrutura molecular. O α -TeO₂ possui uma estrutura simétrica do tipo bipirâmide trigonal, onde o átomo de telúrio encontra-se no centro, ligado a dois oxigênios axiais e dois equatoriais. As distâncias nas ligações axiais são aproximadamente 2,08 Å, enquanto nas equatoriais são cerca de 1,90 Å (Bhatia; Ghosh, 1988; Gonçalves et al., 2016).

Por outro lado, o β -TeO₂ apresenta uma estrutura assimétrica do tipo bipirâmide trigonal distorcida. Nessa configuração, o átomo de telúrio encontra-se coordenado a quatro átomos de oxigênio, porém com três ligações Te–O mais curtas e uma ligação adicional significativamente mais longa, com distância superior a 2,20 Å. Essa coordenação é usualmente descrita como uma unidade estrutural do tipo TeO₃₊₁, a qual não deve ser confundida com a unidade TeO₃, uma vez que o quarto oxigênio, embora fracamente ligado, ainda participa da coordenação do telúrio (Gonçalves et al., 2016).

2.2.4 Íons terras-raras

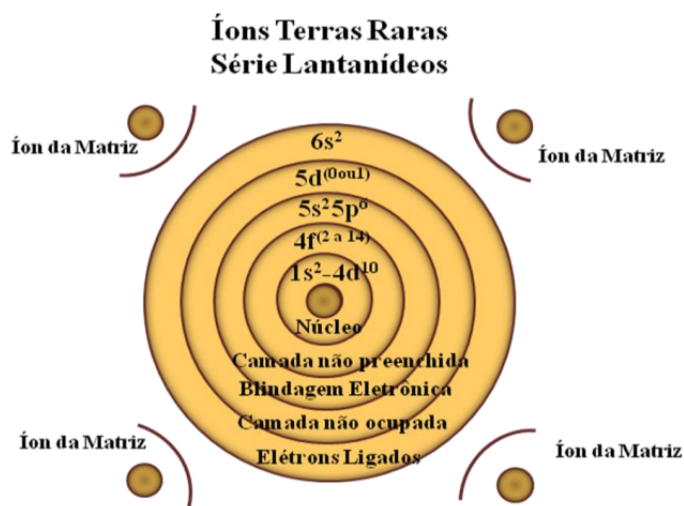
Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (União Internacional de Química Pura e Aplicada) (Connelly et al., 2005), os elementos químicos denominados terras-raras (TR) correspondem aos elementos da série dos lantanídeos na Tabela Periódica, correspondendo aos quinze lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), além do ítrio (Y) e do escândio (Sc). Esse grupo apresenta propriedades eletrônicas e espectroscópicas singulares, de grande relevância em aplicações ópticas, fotônicas e de telecomunicações.

Historicamente, a denominação "terras-raras" surgiu porque esses elementos não eram encontrados em sua forma metálica, mas sim como óxidos (denominados "terras") em minerais

complexos. O termo "raras" se referia, à época, à grande dificuldade de separação química, e não à sua disponibilidade na crosta terrestre (Martins, 2013). Técnicas eficientes de extração e purificação foram alcançadas apenas ao longo do século XX (Martins, 2013; Gupta; Krishnamurthy, 2005), tornando possível a obtenção desses compostos com elevado grau de pureza, frequentemente ultrapassando 99,9999% (Sandrini, 2016).

Apesar da nomenclatura, sabe-se hoje que muitos elementos terras-raras não são verdadeiramente escassos. O cério (Ce), por exemplo, é tão abundante quanto zinco (Zn) e estanho (Sn), enquanto o túlio (Tm) é o lantanídeo menos abundante, ocorre em concentrações comparáveis às de ouro (Au) e prata (Ag) (Camargo, 2003; Habashi, 1997). Essa abundância, aliada a propriedades eletrônicas únicas, torna as terras-raras importantes para aplicações tecnológicas, desde lasers e amplificadores ópticos até sensores, dispositivos fotônicos e sistemas de armazenamento de energia.

Figura 5 – Estrutura atômica de um íon terra-rara.



(Martins, 2013)

Em seu estado de oxidação mais estável, os elementos terras-raras formam predominantemente íons trivalentes (TR^{3+}), embora alguns deles também possam apresentar estados de oxidação divalente e tetravalente, os quais são menos estáveis e raramente observados em sistemas vítreos (Camargo, 2003). A formação dos íons trivalentes ocorre pela remoção inicial dos elétrons das camadas $6s$ e $5d$, resultando em configurações eletrônicas muito semelhantes à do gás nobre xenônio (Xe), cuja configuração eletrônica fundamental é:

$$Xe = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6. \quad (2.1)$$

Nos lantanídeos trivalentes, após essa retirada, ocorre o preenchimento gradual do orbital $4f^n$. Assim, a principal marca eletrônica das terras-raras é a subcamada incompleta $4f$, responsável pelas transições ópticas características dos TR (Dieke, 1968). Para os íons Sc e Y,

que embora não sejam lantanídeos integram o grupo das terras-raras por possuírem similaridade química e raio iônico compatível, as configurações eletrônicas são, respectivamente:

$$\text{Sc} : [\text{Ar}] 3d^1 4s^2 \quad \text{e} \quad \text{Y} : [\text{Kr}] 4d^1 5s^2. \quad (2.2)$$

Esse grupo apresenta um fenômeno fundamental denominado "contração lantanídica", caracterizado pela diminuição sistemática do raio iônico ao longo da série. Essa contração ocorre porque, à medida que elétrons são adicionados ao orbital $4f$, a carga nuclear efetiva aumenta, mas a blindagem eletrônica entre orbitais da mesma subcamada é pouco eficiente (Camargo, 2003). Como consequência, os elétrons $4f$ são atraídos com maior intensidade pelo núcleo, reduzindo o tamanho iônico observado. Esse comportamento de redução de raio ao longo da série foi detalhado por Shannon (Shannon, 1976), tornando-se referência padrão para dados de raios iônicos em TR.

Além disso, os orbitais fechados $5s^2 5p^6$ possuem maior extensão radial e blindam eficientemente os elétrons $4f$ do campo ligante. Assim, os elétrons $4f$ interagem fracamente com o ambiente químico, fazendo com que seus níveis de energia sejam pouco perturbados (Camargo, 2003).

Os elétrons $4f$ dos íons terras-raras (TR^{3+}) encontram-se fortemente blindados pelas camadas fechadas $5s^2 5p^6$, o que reduz drasticamente a interação desses elétrons com o campo ligante da matriz hospedeira. Essa característica garante que os níveis de energia $4f$ sejam apenas levemente perturbados pelo meio, permitindo que cada íon terra-rara apresente um conjunto bem definido de estados eletrônicos (Dieke, 1968; Hehlen; Brik; Schweizer, 2013).

Essa relativa independência em relação ao ambiente químico possibilita a construção do chamado Diagrama de Dieke, amplamente aceito como o mapa de referência para os níveis $4f$ dos íons lantanídeos trivalentes (Dieke, 1968; Carnall; Fields; Rajnak, 1968). Esse diagrama organiza, de forma sistemática, os níveis fundamentais e excitados, permitindo prever as principais transições de absorção e emissão. O Diagrama de Dieke aplicado aos íons TR^{3+} é apresentado na Figura 6.

Cada nível mostrado no diagrama é descrito por sua notação espectroscópica de Russell–Saunders (ou notação LS), expressa por:

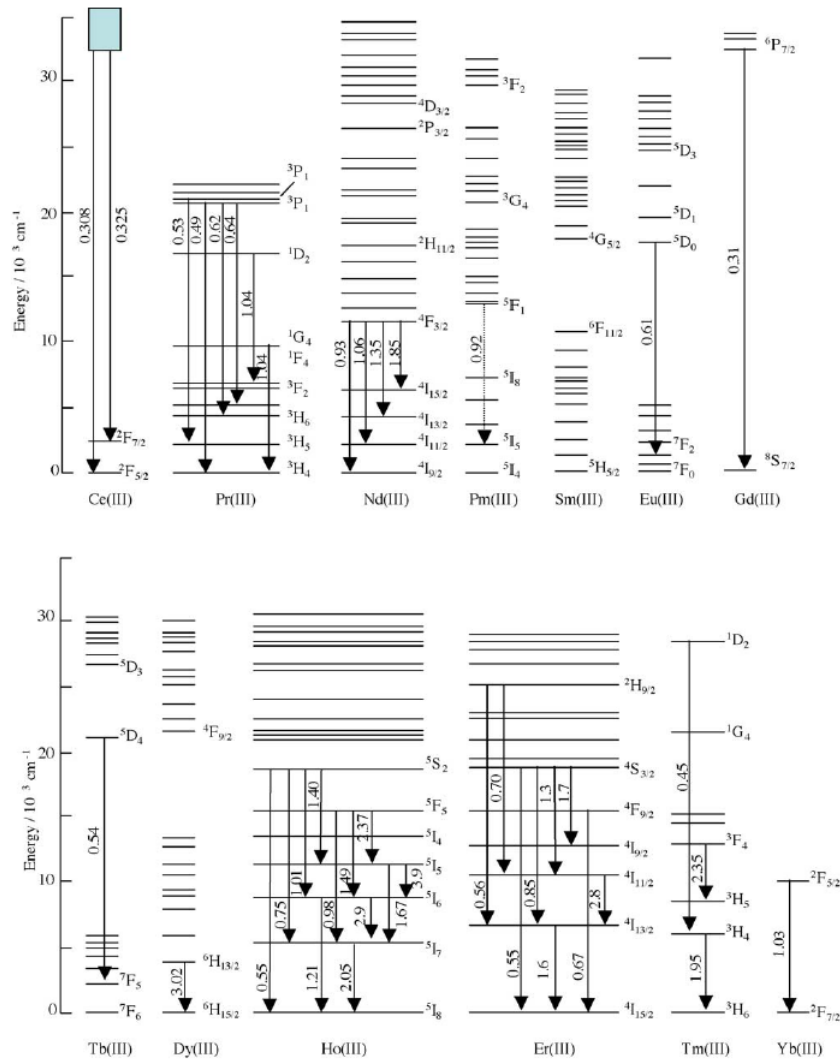
$$^{2S+1}L_J, \quad (2.3)$$

onde L representa o momento angular orbital resultante (0,1,2,3,... correspondendo a S, P, D, F,...); S é o momento angular de spin; $J = L + S$ é o momento angular total.

Essa notação descreve o acoplamento LS (ou Russell–Saunders), que é o regime predominante nos íons terras-raras devido ao fraco efeito do campo cristalino sobre os orbitais $4f$ (Hehlen; Brik; Schweizer, 2013; Dieke, 1968).

O nível mais baixo de energia mostrado no diagrama é o estado fundamental, cujos elétrons ocupam a subcamada $4f$. Quando energia externa é fornecida ao íon (por absorção de fótons, colisões ou transferência de energia), elétrons podem ser promovidos a estados excitados,

Figura 6 – Diagrama dos níveis de energia dos íons terras-raras no estado $3+$, indicando as emissões laser já reportadas na literatura (setas ascendentes). Os comprimentos de onda das emissões estão expressos em micrômetros (μm). As setas descendentes indicam emissões adicionais possíveis para esses íons



(Hasegawa; Wada; Yanagida, 2004)

originando transições radiativas ou não radiativas entre os níveis (Carnall; Fields; Rajnak, 1968; Tanner, 2013).

A estrutura energética dos íons TR^{3+} pode ser adequadamente descrita pelo Hamiltoniano total, que inclui diferentes contribuições físicas:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{cc}. \quad (2.4)$$

- H_0 corresponde ao potencial central (interação elétron-núcleo);
- H_{ee} trata da repulsão intereletrônica;
- H_{LS} descreve a interação spin-órbita;
- H_{cc} representa o campo cristalino.

A perturbação causada por cada termo leva ao desdobramento sucessivo dos níveis: inicialmente pelo campo central, seguido por repulsão intereletrônica, depois pelo acoplamento spin-órbita e, por fim, pelo campo cristalino (o qual, no caso de íons TR^{3+} , é o termo menos significativo devido à blindagem).

2.2.5 Vidros dopados com óxido de túlio (Tm_2O_3)

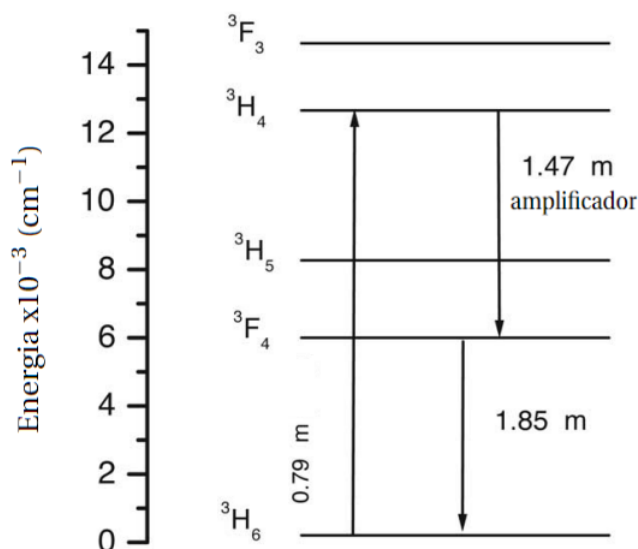
Os vidros dopados com Tm_2O_3 têm ganhado crescente reconhecimento em pesquisas recentes, principalmente devido às suas propriedades ópticas versáteis e potencial aplicação em dispositivos fotônicos. Os estudos pioneiros envolvendo o íon Tm^{3+} datam da dopagem do cristal $LiYF_4$ com 1% de Tm^{3+} , onde foram observados resultados notáveis relacionados ao estado excitado e a uma ampla faixa de absorção (Moulton, 1986; Auzel, 2004; Brenier et al., 1989). Esses primeiros trabalhos revelaram que os íons de túlio podem se comportar de forma isolada ou interagir fortemente entre si, modificando a eficiência das transições radiativas e o tempo de vida dos níveis excitados.

Com o avanço contínuo das pesquisas, verificou-se que as propriedades ópticas observadas em vidros dopados com túlio resultam da combinação entre os níveis eletrônicos característicos do íon Tm^{3+} e as propriedades físicas da matriz vítrea hospedeira. As amplas faixas de absorção e emissão, bem como os processos eficientes de conversão de energia são intrínsecos às transições eletrônicas do Tm^{3+} . Por outro lado, a eficiência desses processos depende fortemente da matriz hospedeira, que influencia as taxas de relaxação não radiativa e o acoplamento íon-rede (Shen et al., 2002; Zanatta; Scoca; Alvarez, 2017; Tong et al., 2017; Khadiev et al., 2022). As matrizes vítreas à base de telúrio (TeO_2) destacam-se nesse contexto por apresentarem energia de fônon relativamente baixa ($600-850\text{ cm}^{-1}$), alto índice de refração (1,9–2,3) e ampla janela de transparência óptica ($0,35-5\text{ }\mu\text{m}$), o que reduz perdas não radiativas e favorece a eficiência quântica do Tm^{3+} (El-mallawany, 2002; Zanatta; Scoca; Alvarez, 2017; Lee et al., 2018).

Na Figura 7 é apresentado o diagrama parcial de níveis de energia de um vidro telureto dopado com Tm^{3+} . O nível 3H_4 pode ser excitado diretamente por uma fonte de bombeamento na faixa de 790–800 nm, originando emissões intensas tanto na região do visível (azul) quanto do infravermelho próximo (Shen et al., 2002). As principais transições de emissão associadas ao Tm^{3+} incluem: $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (emissão azul, $\sim 480\text{ nm}$), $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ (emissão no Infravermelho Próximo NIR, $\sim 1460\text{ nm}$) e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ($\sim 1800\text{ nm}$), sendo estas de grande interesse para amplificadores e lasers de telecomunicação (Khadiev et al., 2022; Chen et al., 2022).

Estudos recentes em vidros teluretos dopados com Tm^{3+} demonstraram que a utilização da técnica de bombeamento por *upconversion* em 1064 nm, bem como esquemas de bombe-

Figura 7 – Diagrama de nível de energia parcial de Tm^{3+} em vidros teluretos ($TeO_2-ZnO-Na_2O$).



Fonte: Adaptado de (Shen et al., 2002).

amento múltiplo (1060/1200 nm e 1060/1200/1400 nm), resulta em amplificação óptica com eficiências de conversão superiores a 40%, quando comparadas a outros sistemas vítreos óxidos (Gruber et al., 2001; Shen et al., 2002; Zhang et al., 2021). Além disso, nesses sistemas teluretos, observou-se o surgimento de propriedades fotoelétricas associadas à redistribuição de carga e à transferência de energia entre íons Tm^{3+} , fenômeno que tem despertado crescente interesse na comunidade científica (Weber, 1967b; Yu et al., 2015; Khadiev et al., 2022).

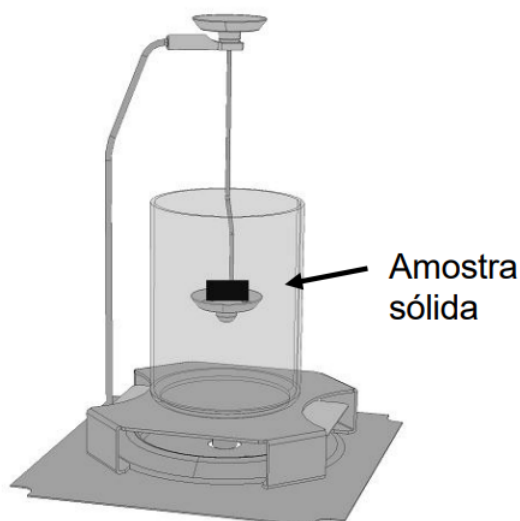
Esses resultados reforçam que o Tm_2O_3 apresenta papel fundamental na modulação das propriedades ópticas e estruturais de vidros teluretos. A eficiência na conversão de energia, a ampla faixa espectral de absorção e emissão, e a capacidade de ampliar a largura de banda de transmissão de fibras ópticas consolidam o túlio como um dopante promissor. Assim, abrem-se novas linhas de pesquisa voltadas ao estudo de concentrações críticas, processos de relaxação cruzada e interação entre íons, bem como à otimização de matrizes vítreas para aplicações em amplificadores ópticos, lasers de estado sólido e dispositivos fotônicos emergentes (Inokuti; Hirayama, 1965; Lee et al., 2018; Zanatta; Scoca; Alvarez, 2017; Zhang et al., 2021).

2.3 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Densidade, volume molar e densidade de empacotamento de oxigênio (OPD)

As medidas de densidade do vidro, ρ_g , foram realizadas pelo método de Arquimedes. Inicialmente, a massa das amostras foi medida no ar, obtendo-se a massa real (m_R). Em seguida, utilizando o equipamento mostrado na Figura 8, determinou-se a massa aparente (m_A) das amostras submersas em água destilada a 22,3 °C. Durante a medição, a água destilada foi adicionada até encobrir completamente o suporte que recebe a amostra.

Figura 8 – Esquema experimental da balança para determinação da densidade pelo método de Arquimedes.



Fonte: Adaptado de (Gmbh, 0000).

Para determinar a densidade ρ_g , usamos a seguinte equação:

$$\rho_g = \left(\frac{m_R}{m_R - m_A} \right) \rho_L \quad (2.5)$$

onde m_R é a massa real, m_A é a massa aparente e ρ_L é a densidade da água destilada a 22,3 °C ($\rho_L = 0,9978 \text{ g/cm}^3$)(Jr; Rethwisch, 2012).

A partir dos dados de densidade, o volume molar (V_m) foi determinado, utilizando a seguinte equação:

$$V_m = \left(\frac{M_{W_g}}{\rho_g} \right), \quad (2.6)$$

onde o M_{W_g} é a massa molar do vidro, calculada a partir da composição molar da amostra.

A partir dos valores de ρ e V_m é possível calcular a densidade de empacotamento de oxigênio (OPD), usando a seguinte equação:

$$OPD = 1000 C_0 \frac{\rho_g}{M_{W_g}}, \quad (2.7)$$

onde " C_0 " representa o número total de átomos de oxigênio por fórmula do vidro, calculado a partir das unidades estruturais dos óxidos constituintes (El-mallawany, 2002; Dimitrov; Komatsu, 2002).

Com os valores obtidos de densidade e volume molar, também foram calculadas a basicidade óptica do vidro e a concentração de íons por centímetro cúbico. Para a basicidade óptica teórica de vidros, tem sido calculada atribuindo-se valores de basicidade aos óxidos individuais de acordo com a fórmula proposta por Duffy e Ingram (Duffy; Ingram, 1976; Duffy; Ingram, 1971).

$$\Lambda = \sum x_i \Lambda_i, \quad (2.8)$$

sendo x_i as frações equivalentes baseadas na contribuição de oxigênio de cada óxido para a estequiometria do vidro (x_i = mol de oxigênio do componente/mol total de oxigênio) e Λ_i são os valores de basicidade óptica de óxidos individuais, onde de acordo com a literatura $\Lambda(TeO_2) = 0,93$, $\Lambda(Li_2O) = 0,87$, $\Lambda(ZnO) = 1,08$ e $\Lambda(Tm_2O_3) = 0,9$ (Dimitrov; Komatsu, 2002; Duffy; Ingram, 1971).

Por fim, para definir a concentração de íons/cm⁻¹ (N) foi utilizado a equação:

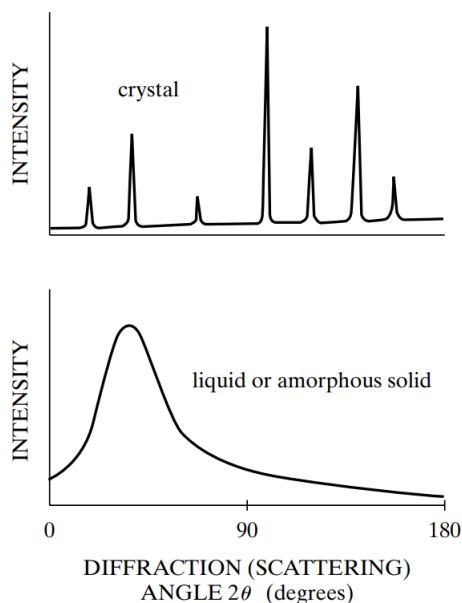
$$N = \frac{N_A \rho x}{M}, \quad (2.9)$$

onde N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹), ρ é a densidade do vidro, x é a fração molar do óxido dopante e M é a massa molar média da composição (Cervantes-juárez et al., 2019; Henderson; Imbusch, 1989; Weber, 1967b).

2.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada neste trabalho para confirmar o caráter amorfo das amostras. Em estruturas cristalinas, os planos atômicos regularmente espaçados geram picos de difração bem definidos, conforme descrito pela Lei de Bragg. Já os vidros, devido à ausência de ordenamento periódico em sua estrutura, não apresentam esses picos característicos. Em vez disso, observa-se nos difratogramas um halo largo e difuso, típico de materiais amorfos, indicando a ausência de ordenamento periódico de longo alcance, característica típica de materiais vítreos demonstrado na figura 9 (Cullity; Stock, 2001; Elliott, 1983).

Figura 9 – Difratoograma comparativo entre um cristal e um vidro. A imagem a) apresenta picos de difração bem definidos, característicos de uma estrutura cristalina. Já em b), observa-se um halo largo e difuso, sem a presença de picos de intensidade distintos, evidenciando o comportamento típico de uma amostra vítrea.



Adaptado de (Cullity; Stock, 2001).

O difratograma é resultado da interação da radiação eletromagnética de raios X com a matéria, um processo crucial na análise de estruturas cristalinas. Nessa abordagem, avaliamos a diferença no trajeto percorrido pelos raios X difratados por planos cristalinos adjacentes. Quando se considera uma estrutura cristalina, onde os átomos se organizam de forma regular e periódica, a radiação espalhada por esses átomos cria um padrão de interferência, que pode ser construtiva ou destrutiva, quando observado em uma direção específica. A obtenção de interferência construtiva segue as condições estabelecidas pela lei de Bragg, uma regra fundamental nesse contexto (Cullity; Stock, 2001; Ashcroft; Mermin, 1976).

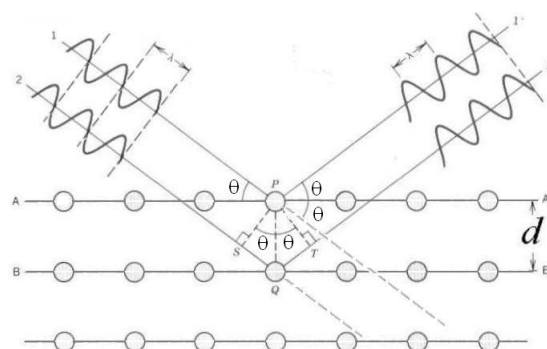
$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.10)$$

Na expressão da lei de Bragg, n representa a ordem da difração, θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos cristalográficos responsáveis pela reflexão. A Figura 10 oferece uma representação visual da difração de raios-X conforme estabelecida pela lei de Bragg.

2.3.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é utilizada para identificar e caracterizar os modos vibracionais de uma molécula a qual se baseia na dispersão inelástica da luz e revela modos

Figura 10 – Esquema da difração na condição de Bragg.

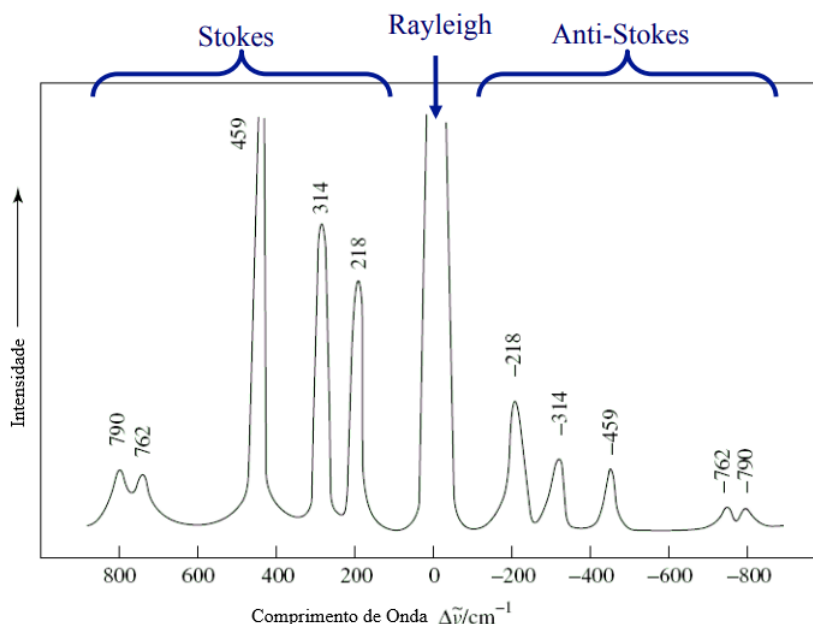


Adaptado de (Cullity; Stock, 2001).

ativos com alteração da polarizabilidade da molécula. A partir desta técnica podemos obter informações sobre as unidades estruturais presentes na rede vítrea de curto alcance (Long, 2002; Turrell; Corset, 1996).

A técnica de Espectroscopia Raman é originada quando radiação eletromagnética incide em um material, resultando da dispersão de parte dessa radiação, enquanto o restante a atravessa. O espalhamento elástico da luz, que é caracterizado pelo comprimento de onda disperso igual ao da onda incidente, é denominado espalhamento Rayleigh, como ilustrado no modelo apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Gráfico de espectro Raman: Os picos correspondem a diferentes frequências de energia em relação ao pico central, que é uma referência ao espalhamento Rayleigh.



Adaptado de (Pena, 2018)

O espalhamento Rayleigh e o espalhamento Stokes são dois fenômenos distintos na espectroscopia Raman, que envolvem a interação entre fótons e moléculas. No espalhamento Rayleigh, o fóton incidente é espalhado com a mesma energia, representada por $h\nu_0$, após a

interação com a molécula, que retorna ao seu estado inicial de energia. Por outro lado, no espalhamento Stokes, a molécula, em seu estado fundamental, interage com um fóton de energia $h\nu_0$, transitando para um estado virtual e, em seguida, decai para um estado vibracional excitado de energia $h\nu$. O fóton espalhado no espalhamento Stokes possui uma energia $h\nu_0 - h\nu$, que é menor do que a energia incidente (Smith; Dent, 2019; Pena, 2018). Esses processos fornecem informações valiosas sobre os modos vibracionais ativos da rede, permitindo identificar as ligações químicas presentes, a simetria molecular e as diferentes unidades estruturais que compõem o material. A análise do espectro Raman possibilita, ainda, distinguir entre os oxigênios não ligantes (NBO), avaliar variações na força das ligações e inferir o grau de ordem de curto alcance da estrutura. Dessa forma, a espectroscopia Raman torna-se uma ferramenta fundamental para o estudo da organização estrutural e das transformações na rede vítrea (Kamitsos; Karakassides; Chrysikos, 1990; Mysen, 1998; Ferraro; Nakamoto, 2003; Silverstein et al., 2014).

O espalhamento anti-Stokes $h\nu_{anti-Stokes}$ é outro fenômeno na espectroscopia Raman, no qual o fóton incidente encontra a molécula em um estado excitado com energia $h\nu$. Posteriormente, a molécula faz a transição para um estado intermediário e, finalmente, decai para um estado fundamental, emitindo um fóton espalhado com energia $h\nu_0 + h\nu_v$, sendo $h\nu_v$ a frequência vibracional, sendo assim maior do que a energia incidente (Smith; Dent, 2019; Long, 2002; Pena, 2018). Devido à população dos estados excitados seguir a distribuição de Boltzmann, as bandas anti-Stokes geralmente têm intensidade menor do que as bandas Stokes. No entanto, durante o espalhamento inelástico, no qual a frequência da radiação espalhada é menor (Stokes) ou maior (anti-Stokes) do que a radiação incidente, é possível obter informações significativas sobre a composição química e as vibrações moleculares do material analisado (Smith; Dent, 2019; Long, 2002; Pena, 2018). Portanto, tanto as bandas Stokes quanto as bandas anti-Stokes são fundamentais para a obtenção de dados valiosos na espectroscopia Raman.

2.3.4 Índice de refração

O índice de refração é uma das propriedades ópticas mais importantes de um material, pois descreve a interação da luz com sua estrutura interna e está diretamente relacionado à polarizabilidade eletrônica dos átomos e à densidade óptica do meio. Essa grandeza é definida como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade de propagação da luz no material, sendo expressa por $n = c/v$. Em materiais vítreos, o índice de refração fornece informações valiosas sobre a composição, a conectividade estrutural e o grau de compactação da rede (Sanghera; Aggarwal, 1997; Makishima; Mackenzie, 1973).

O índice de refração pode ser determinado por diversas técnicas, entre elas o acoplamento por prisma, refratometria ou elipsometria espectroscópica. No presente trabalho, utilizou-se a

elipsometria espectroscópica, técnica baseada na análise da mudança do estado de polarização da luz após reflexão na superfície da amostra. Durante a medição, um feixe de luz polarizada incide sobre o material em um ângulo fixo, e as variações relativas de amplitude e fase das componentes paralela (p) e perpendicular (s) ao plano de incidência são registradas. (Tompkins; Irene, 2016).

As medições são comumente realizadas em um ângulo de incidência próximo ao ângulo de Brewster, condição em que a componente refletida da luz polarizada paralelamente ao plano de incidência é minimizada. Esse ângulo maximiza a sensibilidade do método às variações de fase e amplitude, tornando o processo de ajuste e modelagem óptica mais preciso. A partir dos valores experimentais de Ψ e Δ , o software de análise realiza um ajuste teórico baseado em modelos ópticos apropriados, obtendo as constantes n e k em função do comprimento de onda (Azzam; Bashara, 1987).

O índice de refração é fortemente influenciado pela composição química e pela densidade do vidro. Em matrizes teluretas, por exemplo, os altos valores de n estão associados à elevada polarizabilidade do cátion Te^{4+} e à presença de unidades estruturais densamente empacotadas, o que confere a esses materiais um caráter altamente refrativo. Além disso, pequenas variações na composição ou na estrutura local podem resultar em mudanças perceptíveis no valor de n , tornando essa análise um indicador sensível de modificações estruturais e de interações químicas no interior da rede vítrea (Raju et al., 2017; El-mallawany, 2002; Makishima; Mackenzie, 1973).

Dessa forma, a determinação do índice de refração é essencial para compreender as propriedades ópticas e estruturais dos vidros estudados. Essa análise fornece valores fundamentais para correlacionar a resposta óptica do material com sua microestrutura, além de servir como base para análises complementares, como a determinação dos parâmetros de Judd–Ofelt, quando o propósito é o estudo das propriedades espectroscópicas do sistema.

2.3.5 Espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta–visível (UV–Vis)

A espectroscopia de absorção óptica na região do Ultravioleta–Visível (UV–Vis) é uma técnica amplamente utilizada para investigar a interação da radiação eletromagnética com os elétrons ligantes na matriz vítrea. Por meio dessa análise, é possível avaliar processos de transmissão, reflexão e absorção em função do comprimento de onda incidente, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica, os centros ópticos e as possíveis transições eletrônicas presentes no sistema (Hecht, 2017; Tom, 2021; Alves et al., 2022). As transições associadas aos íons dopantes e aos estados eletrônicos da matriz localizam-se, em geral, entre o ultravioleta, a região visível e o infravermelho próximo (NIR) (Doremus, 1994b; Hussein et al., 2024).

Em materiais vítreos, onde não há periodicidade cristalina de longo alcance, os espec-

tros UV–Vis apresentam, tipicamente, bandas largas e pouco resolvidas, reflexo da desordem estrutural local. A absorção óptica pode incluir contribuições de transições intraconfiguracionais de íons de terras-raras, bandas de transferência de carga e regiões de transparência óptica características de cada composição (Srivastava, 2001). Assim, a técnica permite identificar a presença de centros absorvedores, estimar a posição de níveis de energia e inferir propriedades relacionadas ao comportamento fotônico e optoeletrônico do vidro.

A absorção óptica é obtida a partir da intensidade de luz transmitida (I) relativa à intensidade incidente (I_0), conforme descrito pela Lei de Beer–Lambert:

$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (2.11)$$

onde $A(\lambda)$ é a absorbância (Banwell; Mccash, 1994).

Sendo a relação entre absorbância e o coeficiente de absorção, descrita por:

$$a(\lambda) = \frac{2,303A}{d}, \quad (2.12)$$

$\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção (cm^{-1}) e d a espessura da amostra (Banwell; Mccash, 1994). Alternativamente, $\alpha(\lambda)$ pode ser determinado diretamente a partir da transmitância ($T = I/I_0$):

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right), \quad (2.13)$$

permitindo a conversão dos espectros experimentais em parâmetros ópticos fundamentais (Palik, 1997).

A partir do comportamento espectral de $\alpha(\lambda)$, torna-se possível identificar as bandas de absorção atribuídas tanto à matriz vítrea quanto aos íons dopantes, bem como determinar regiões de transparência óptica e faixas espectrais onde ocorrem processos de absorção eletrônica relevantes. Dessa forma, a análise UV–Vis permite caracterizar a interação da radiação eletromagnética com a rede vítrea, fornecendo informações essenciais sobre os centros ópticos presentes, a estrutura eletrônica local e o comportamento fotônico dos materiais estudados.

2.3.6 Espectroscopia de fotoluminescência na região visível–nir

A luminescência é um fenômeno óptico caracterizado pela emissão de radiação eletromagnética por um material após a absorção de energia, ocorrendo sem aquecimento significativo do sistema (Harvey, 1957; Lakowicz, 2006). Esse processo envolve a transição de elétrons de estados excitados para estados de menor energia, liberando fótons na forma de luz (Harvey, 1957; Sibiński, 2023). Diferentemente da incandescência, que depende de altas temperaturas,

a luminescência resulta de mecanismos não térmicos e pode ser observada em vidros, cristais, semicondutores e compostos orgânicos (Henderson; Imbusch, 1989).

Entre as diferentes formas de luminescência, destaca-se a fotoluminescência, onde a excitação é induzida pela absorção de fótons. Quando um fóton com energia suficiente incide sobre o material, um elétron é promovido ao estado excitado. Após um intervalo característico (tempo de vida do estado excitado) ocorre o retorno ao estado fundamental, acompanhado da emissão de um fóton (Mishra et al., 2021). Esse processo pode ocorrer por fluorescência, quando o retorno ao estado fundamental é rápido (spin permitido, isto é, o elétron retorna sem alterar seu estado de spin), ou por fosforescência, quando o elétron retorna a partir de um estado com spin diferente, caracterizando uma transição proibida, resultando em tempos de emissão mais longos. (Lakowicz, 2006; Weber, 1967a).

A fotoluminescência fornece informações sobre a estrutura eletrônica, defeitos, interação elétron-fônon e distribuição de centros luminescentes, sendo aplicada no estudo de materiais fotônicos, sensores ópticos e processos de relaxação em íons de terras-raras (Razumov; Tovstun, 2024a; Reshchikov, 2021).

A energia do fóton emitido nem sempre coincide com a do fóton absorvido, dando origem aos processos Stokes e anti-Stokes. No processo Stokes, a energia emitida é menor que a energia de excitação, pois parte da energia é dissipada por canais não radiativos, como interações com a rede e emissão de fônons (Sibiński, 2023). No processo anti-Stokes, menos frequente, a emissão ocorre com energia maior que a absorvida, devido à participação de estados vibracionais já populados termicamente (Auzel, 2004).

Os mecanismos envolvidos na fotoluminescência podem ser classificados em radiativos e não radiativos:

- **Processos radiativos:** correspondem à recombinação eletrônica com emissão de fótons, sendo responsáveis pela geração direta de luz (Zaitsev et al., 2007).
- **Processos não radiativos:** envolvem o retorno ao estado fundamental sem emissão de fótons, com a energia sendo dissipada para a rede vítrea, reduzindo a eficiência quântica da emissão (Zhang et al., 2007; Braly et al., 2018).
- **Relaxação multifônons (MPR):** ocorre quando a diferença de energia entre dois níveis eletrônicos é dissipada através da geração de múltiplos fônons ($\hbar\omega$).

Esse processo é especialmente relevante em materiais com alta energia de fônon, nos quais o decaimento não radiativo se torna mais provável (Auzel, 1976).

- **Relaxação cruzada (CR):** envolve a interação entre dois íons emissores próximos. Um íon excitado transfere parte de sua energia para um íon vizinho, levando ambos a níveis de menor energia. Para o Tm^{3+} , um processo característico é:



Esse mecanismo, comum em materiais dopados com terras-raras, pode reduzir a eficiência luminescente, mas também pode gerar emissões adicionais por mecanismos de transferência de energia (ET) (Henderson; Imbusch, 1989; Auzel, 1976; Riseberg; Jr, 1968).

2.3.7 Tempo de vida de emissão

O tempo de vida de emissão (τ) corresponde ao intervalo médio em que um elétron permanece em um nível de energia superior após a excitação, antes de retornar ao estado fundamental. (Lakowicz, 2006; Demas; Crosby, 1971). Ou seja, é uma medida de quanto tempo a população eletrônica dura em um nível excitado antes de decair por processos radiativos (emissão de fótons) ou não radiativos (dissipação para a rede). (Henderson; Imbusch, 1989; Judd, 1962; Ofelt, 1962).

O decaimento populacional de um nível excitado pode ser descrito, em primeira aproximação, por um modelo exponencial de primeira ordem (Lakowicz, 2006):

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.15)$$

onde N_0 é o número inicial de emissores excitados, t é o tempo e τ é o tempo de vida.

O tempo de vida é definido em termos das taxas radiativas (W_r) e não-radiativas (W_{nr}) por (Blasse; Grabmaier, 1994):

$$\tau = \frac{1}{W_r + W_{nr}}. \quad (2.16)$$

Entretanto, em sistemas complexos como vidros dopados com íons terras-raras, o decaimento de luminescência raramente segue um único processo exponencial. Nesses materiais, observam-se diversas contribuições para o decaimento da luminescência:

- Decaimentos multi-exponenciais, associados a processos competitivos de relaxação;
- Modelos não-exponenciais, como o de Inokuti–Hirayama, que descrevem transferência de energia entre íons;
- Sistemas desordenados, onde há uma distribuição de ambientes locais para o dopante, resultando em curvas de decaimento não ideais.

Nesses casos, o tempo de vida é avaliado como um valor médio experimental, obtido pela integral do decaimento de intensidade $I(t)$:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty t I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt}. \quad (2.17)$$

Portanto, os tempos de vida apresentados neste trabalho são expressos como valores médios experimentais, conforme a Eq. 2.17, pois esta abordagem representa adequadamente o comportamento real do sistema.

2.3.8 Modelos de transferência de energia

Em sistemas dopados com íons de terras-raras, a eficiência luminescente é fortemente influenciada por processos de transferência de energia não radiativa entre íons vizinhos (Henderson; Imbusch, 1989). Esses mecanismos tornam-se relevantes em altas concentrações de dopante, quando a distância entre os íons diminui, favorecendo o fenômeno de quenching por concentração. Três modelos clássicos descrevem essa dinâmica: os mecanismos de Förster, Dexter e o modelo estatístico de Inokuti–Hirayama (Förster, 1948; Dexter, 1953; Inokuti; Hirayama, 1965).

O modelo de Förster baseia-se na interação dipolo–dipolo (DD) de longo alcance entre um doador excitado (D) e um aceitador (A). A taxa de transferência é dada por:

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (2.18)$$

onde τ_D é o tempo de vida do doador na ausência de aceitadores, R a distância entre íons e R_0 o raio crítico de Förster, que depende da sobreposição espectral entre emissão do doador e absorção do aceitador, além do índice de refração do meio (Förster, 1948). Esse mecanismo é eficaz até 10 nm.

O modelo de Dexter, por sua vez, descreve transferência de energia via interação de troca (exchange), que requer sobreposição real das funções de onda do doador e aceitador. A taxa de transferência pode ser escrita como:

$$W_{DA} \propto J e^{-2R/L}, \quad (2.19)$$

onde J é a integral de sobreposição espectral, R a separação entre os íons e L o comprimento de decaimento da função de onda do elétron (Dexter, 1953). Por depender da sobreposição orbital, esse mecanismo é relevante apenas em distâncias muito curtas (< 1 nm) (Dexter, 1953).

O modelo de Inokuti–Hirayama fornece um tratamento estatístico para decaimentos não-exponenciais em sólidos contendo íons distribuídos aleatoriamente. O decaimento da intensidade de luminescência é descrito por:

$$I(t) = I_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma_S \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{S}} \right), \quad (2.20)$$

onde τ_0 é o tempo de vida radiativo intrínseco, γ_S é um parâmetro de transferência de energia relacionado à concentração do dopante, e S define o tipo de interação multipolar: $S = 6$ (dipolo–dipolo), $S = 8$ (dipolo–quadrupolo) e $S = 10$ (quadrupolo–quadrupolo) (Inokuti; Hirayama, 1965).

Além disso, a distância crítica de interação R_c , que corresponde à separação doador-aceitador na qual a taxa de transferência iguala a taxa de decaimento intrínseca, está relacionada ao parâmetro de transferência de energia (γ_S) pela expressão (Inokuti; Hirayama, 1965; Cervantes-juárez et al., 2019):

$$\gamma_S = \frac{4\pi}{3} N_A R_c^3 \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right), \quad (2.21)$$

em que N_A é a concentração de íons aceptadores (íons/cm³) e Γ é a função Gama. Para $s = 6$ (dipolo-dipolo), $\Gamma(1 - 3/6) = \Gamma(1/2) = \pi^{1/2} \approx 1,772$ (Lakowicz, 2006; Henderson; Imbusch, 1989; Cervantes-juárez et al., 2019).

O cálculo de R_c é útil porque fornece uma medida quantitativa da proximidade média necessária para que a transferência de energia seja eficiente. Assim, pode-se comparar R_c com a distância de interação média em uma distribuição aleatória $\bar{R}$ (Cervantes-juárez et al., 2019). Uma estimativa amplamente utilizada para essa distância média é (Cervantes-juárez et al., 2019):

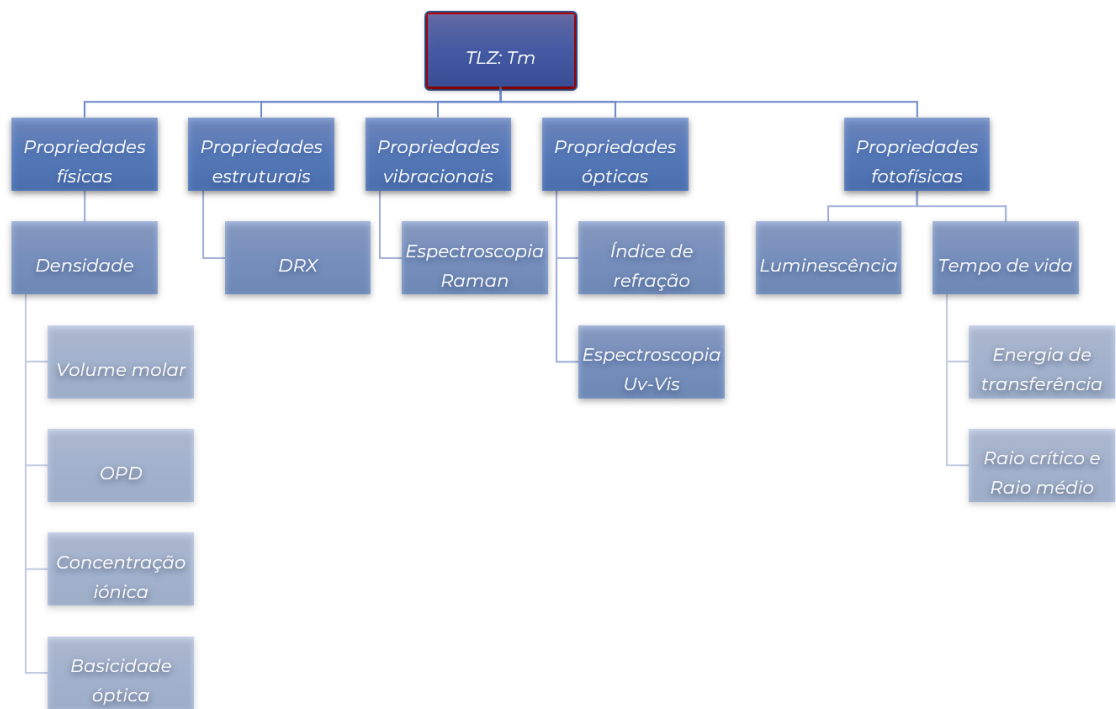
$$\bar{R} = 2 \left(\frac{3}{4\pi N_A} \right)^{1/3}. \quad (2.22)$$

Quando R_c é da ordem de $\bar{R}$ (ou maior), a probabilidade de processos não radiativos mediados por transferência multipolar (como a relaxação cruzada, CR) torna-se elevada, o que reduz o tempo de vida observado e caracteriza o quenching por concentração. Por outro lado, se $R_c \ll \bar{R}$, a transferência é pouco provável no intervalo de concentrações considerado e a emissão tende a ser dominada por canais radiativos (Cervantes-juárez et al., 2019; Gelija et al., 2024; Gomes et al., 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 12 apresenta o fluxograma das análises realizadas ao longo deste trabalho para a caracterização dos vidros TLZ dopados com íons Tm^{3+} . As propriedades investigadas foram organizadas em cinco grandes grupos: propriedades físicas, estruturais, vibracionais, ópticas e fotofísicas.

Figura 12 – Fluxograma das análises físicas, estruturais, vibracionais, ópticas e fotofísicas realizadas nos vidros TLZ:Tm.



Fonte: O autor

3.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas nas dependências da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), no grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais (GPEViM).

Os óxidos utilizados na preparação das amostras foram: TeO_2 (99,9%, Sigma-Aldrich), Li_2CO_3 (99%, LAFAN), empregado como agente precursor Li_2O , e ZnO (99,99%, Alfa Aesar). Como dopante, foi utilizado o Tm_2O_3 (99%, LAFAN). As concentrações do dopante foram classificadas em dois grupos: baixas e altas concentrações de Tm_2O_3 . Neste trabalho, foram

investigadas apenas as amostras com baixas concentrações de dopante, conforme apresentado na Tabela 4.

As massas dos reagentes foram previamente calculadas de forma a atingir um total de 6g de massa. As massas foram aferidas em balança analítica (precisão 0,1 mg) e, posteriormente, os reagentes foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata por cerca de 50 minutos. A mistura resultante foi transferida para um cadinho de platina e submetida ao método convencional de fusão/resfriamento (*melt quenching*) em atmosfera ambiente (Rawson, 1967a). A composição e a nomenclatura dada para as amostras estão detalhadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Nomenclatura e composição das amostras preparadas.

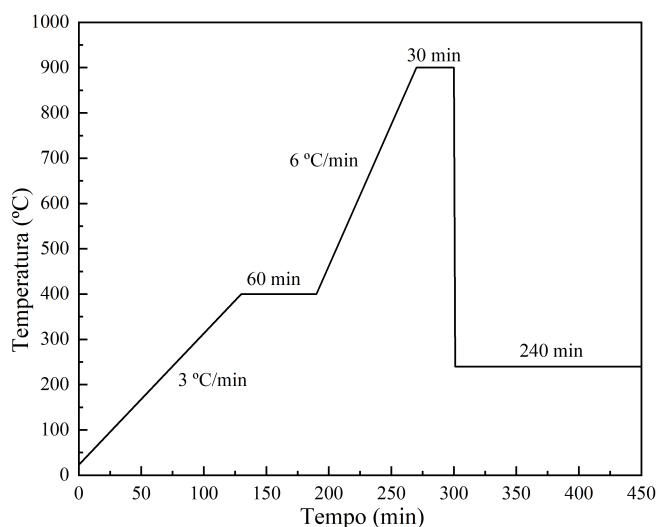
Amostra	Composição (mol%)			
	TeO ₂	Li ₂ O	ZnO	Tm ₂ O ₃
Base	65	15	20	0
0.10Tm	64,96	14,96	19,96	0,10
0.15Tm	64,95	14,95	19,95	0,15
0.20Tm	64,93	14,93	19,93	0,20
0.35Tm	64,88	14,88	19,88	0,35
0.50Tm	64,83	14,83	19,83	0,50

Fonte: O autor

A rampa de aquecimento está representada na Figura 13. Inicialmente, um forno mufla em atmosfera ambiente foi programado com uma rampa inicial de aquecimento de 3 °C/min até atingir a temperatura de 400 °C, onde permaneceu por 240 minutos a 400 °C. Essa etapa visa remover umidade e promover pré-reatividade dos reagentes, especialmente importante quando se utiliza carbonatos como precursores. Decorridos os 240 minutos, a temperatura foi elevada a uma taxa de 6 °C/min até atingir a temperatura de fusão, que é aproximadamente 870 °C para este sistema vítreo, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos para uma maior homogeneidade do material fundido conforme demonstrado na Figura 13.

Em seguida, o líquido fundido foi vertido em um molde de latão previamente aquecido a uma temperatura de ~ 240 °C. A amostra permaneceu nessa temperatura por 240 minutos para evitar tensões mecânicas residuais devido ao choque térmico (processo de recozimento). Após esse processo, a amostra foi mantida no forno até esfriar, acompanhando o processo de resfriamento natural do forno. Esse tratamento foi realizado com o objetivo de eliminar possíveis tensões geradas durante o processo de vitrificação. Seguindo a conclusão desse tratamento, as amostras foram cortadas, polidas e maceradas para as devidas técnicas utilizadas.

Figura 13 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão das amostras.



Fonte: O autor

3.2 Densidade

As medidas de densidade das amostras foram realizadas por meio do método de Arquimedes, com o auxílio de uma balança Shimadzu, modelo AY220, com uma precisão de 10^{-4} g, pertencente ao C-labmu/UEPG. Inicialmente, a massa das amostras foi medida quando imersas no ar (m_R). Em seguida, utilizando o equipamento apropriado, a massa aparente (m_A) das amostras submersas em água destilada foi medida. Para cada amostra, foram realizadas cinco medições tanto para a massa real quanto para a massa aparente.

3.3 Difração de Raios-X

Para realizar as medidas de difração de raios X (DRX), utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo Ultima-IV, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LabMu) da UEPG. Nesse processo, as amostras foram submetidas a trituração e peneiramento, visando obter partículas com diâmetro inferior a $53 \mu\text{m}$. Os difratogramas foram obtidos na geometria Bragg-Bretano, configuração Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$), utilizando uma fonte de raios X operando a 40 kV e 30 mA, com um alvo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de 10° a 60° . A varredura foi realizada de maneira contínua, a uma taxa de 1° por minuto, com incrementos de

0,02°. Essas medidas visaram confirmar a natureza amorfa das amostras, confirmando o caráter amorfo e ausência de fases cristalinas detectáveis para prosseguir com o estudo.

3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada utilizando um espectrômetro Horiba, pertencente ao C-labmu/ UEPG, com laser de excitação em 532 nm, rede de difração de 1200 linhas/mm, uma objetiva de 20x e um tempo de aquisição total de 20 segundos. As medidas foram realizadas com as amostras em sua forma maciça, abrangendo o intervalo de 100 a 1500 cm^{-1} e com um tempo de integração de 5 segundos.

3.5 Índice de Refração

As medições de índice de refração foram realizadas por meio de um elipsômetro espectrométrico de modulação de polarização Horiba Jobin Yvon, modelo DeltaPsi2 MM-16, pertencente Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP - UEM), com o auxílio do Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz. Previamente a essas medições, foi realizada o polimento óptico da superfície de cada amostra, garantindo boa qualidade superficial e permitindo a extração confiável das constantes ópticas n e k . O procedimento manteve uma consistência ao utilizar um ângulo de incidência fixo de 65°.

3.6 Espectroscopia de Absorção Óptica na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As propriedades ópticas foram investigadas utilizando um espectrofotômetro PerkinElmer, modelo UV-VIS-NIR Lambda 1050, pertencente ao COMCAP - UEM, com o auxílio do Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz. Para essa técnica, as amostras, com espessura de aproximadamente 300 μm , foram polidas opticamente, garantindo boa transmitância. A faixa espectral analisada compreendeu o intervalo de 400 a 2000 nm.

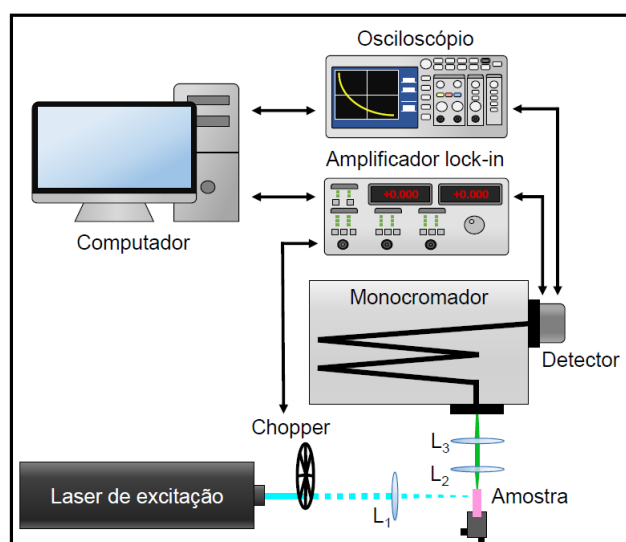
3.7 Espectroscopia de Emissão Óptica na Região do Visível e Infravermelho Próximo (NIR)

As medidas de luminescência foram realizadas a partir da excitação das amostras em três comprimentos de onda e três sistemas distintos: 325 nm (laser He–Cd, Kimmon Koha), 470 nm (LED Thorlabs M470L2) e 808 nm (laser de diodo Thorlabs TCLDM9).

3.7.1 Laser 325 nm

A montagem experimental utilizada é ilustrada na Figura 14. O sistema experimental é composto por um lock-in (Stanford Research Systems, modelo SR830), um chopper operando a 13 Hz para modulação do feixe, espelhos para o direcionamento da luz e um filtro de 450 nm utilizado para suprimir as harmônicas do laser. A luminescência emitida pela amostra foi coletada por fibra óptica e direcionada a um monocromador (Newport, modelo 77780), acoplado a um tubo fotomultiplicador (Thorlabs PMTSS), permitindo medições na faixa de 450–850 nm.

Figura 14 – Arranjo experimental utilizado para obter os espectros de luminescência e as curvas de decaimento para os tempos de vida.



Fonte: Adaptado de (Gonçalves, 2021)

3.7.2 LED 470 nm

O arranjo experimental utilizado para obter os espectros de luminescência para o LED de 470 nm é analógico ao apresentado na Figura 14. O sistema inclui um lock-in SR830, um chopper operando a 13 Hz e lentes destinadas ao direcionamento do feixe emitido. Um filtro de 515 nm foi empregado para suprimir as harmônicas do LED. A radiação emitida pela amostra foi coletada e conduzida ao mesmo monocromador Newport 77780 acoplado ao fotomultiplicador PMTSS, possibilitando medições no intervalo de 550–850 nm.

3.7.3 Laser 808 nm

A montagem do sistema experimental segue a mesma estrutura da Figura 14, apenas com a alteração do chopper por um shutter. O sistema então é composto por um shutter (Thorlabs SH05) configurado para gerar pulsos de 100 ms, além de espelhos e lentes para o direcionamento do feixe. A luminescência foi coletada e direcionada ao monocromador Newport 77780, acoplado a um detector InGaAs (Newport 70328NS), operando com ganho de 10^6 . As medidas foram realizadas na região do infravermelho próximo, entre 1200 e 1600 nm, com potência de excitação de 750 mV. As fendas utilizadas foram de 1 mm (entrada) e 300 μm (saída), garantindo boa resolução espectral.

3.7.4 Tempo de vida de emissão

A montagem do sistema experimental para a obtenção dos valores de tempo de vida é composta por um amplificador *lock-in* (Stanford Research Systems, modelo SR830), um *shutter* (Thorlabs, modelo SH05) configurado para gerar pulsos de 100 ms além de espelhos e lentes empregados no direcionamento do feixe de excitação. A luminescência das amostras foi coletada e conduzida a um monocromador (Newport, modelo 77780), acoplado a um detector InGaAs (Newport, modelo 70328NS), operando com ganho de 10^6 V/A, possibilitando medições na região do infravermelho próximo, entre 1200-1600 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

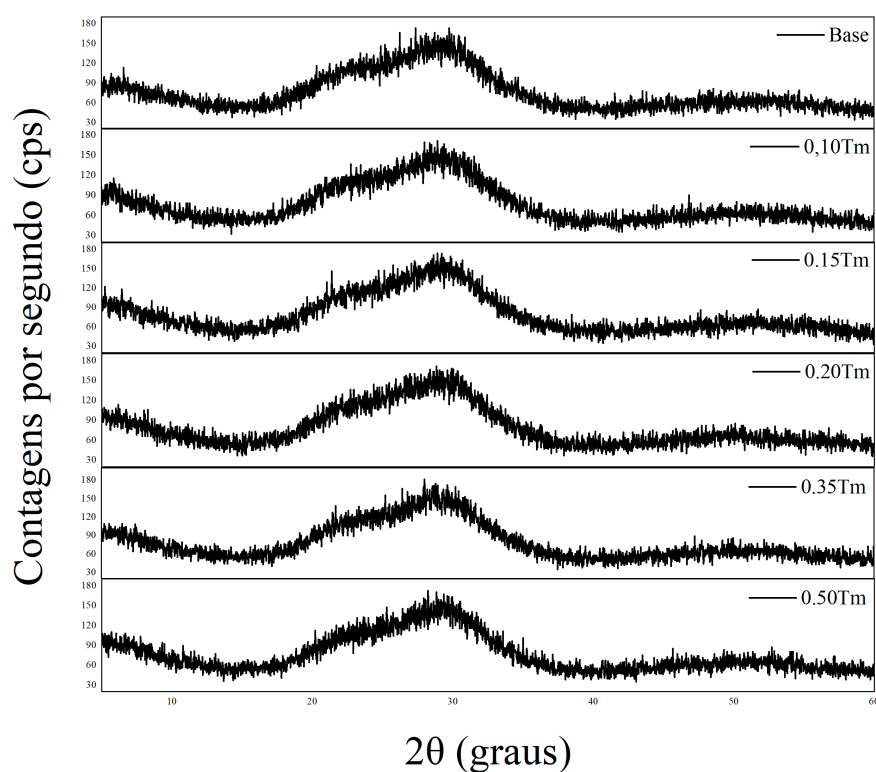
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para o sistema vítreo TLZ ($65\text{TeO}_2\text{--}15\text{Li}_2\text{O--}20\text{ZnO}$) dopado com diferentes concentrações de Tm_2O_3 , considerando duas etapas de análise. Inicialmente, são avaliadas as propriedades físicas e estruturais do sistema, com o objetivo de verificar a efetiva incorporação do íon Tm^{3+} na rede vítrea e identificar como a dopagem influencia a conectividade da rede e as unidades estruturais presentes no vidro. Em seguida, são discutidos os resultados da caracterização óptica e espectroscópica, incluindo medidas de índice de refração, absorção óptica, luminescência e tempo de vida, visando avaliar o potencial do vidro TLZ dopado com Tm^{3+} para futuras aplicações em fotônica e transmissão de dados.

4.1 Propriedades Físicas e Estruturais

4.1.1 Difração de raios x

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos por meio da técnica de DRX para as amostras analisadas. O objetivo desta análise foi evidenciar o caráter amorfo das amostras. Nos difratogramas, é possível observar em todas as amostras a presença do halo característico de materiais amorfos, sem a ocorrência de picos de difração associados a fases cristalinas. Esses resultados indicam que a adição do íon Tm^{3+} não promoveu a cristalização da matriz nas concentrações investigadas, estando em concordância com resultados previamente reportados para vidros TLZ dopados com terras raras (Gonçalves et al., 2018b; Gonçalves et al., 2019; Dias et al., 2019).

Figura 15 – Difratomogramas de raios X das amostras TLZ dopadas com Tm^{3+} , evidenciando a estrutura amorfa em função da concentração do dopante.



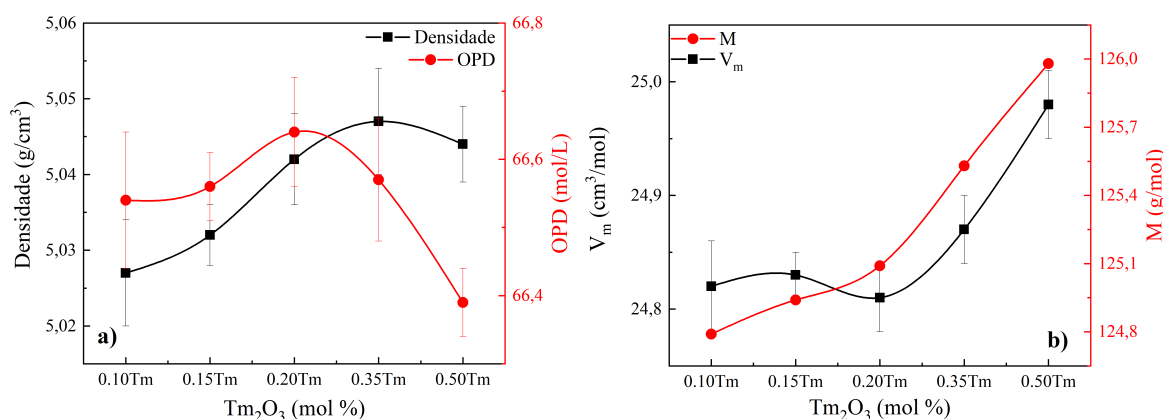
Fonte: O autor

4.1.2 Densidade, volume molar, massa molar e densidade de empacotamento de oxigênio

Os parâmetros físicos densidade (ρ), volume molar (V_m), massa molar (M) e densidade de empacotamento de oxigênio (OPD) das amostras TLZ dopadas com Tm_2O_3 são apresentados na Tabela 5. A variação desses parâmetros em função da concentração de dopante é ilustrada na Figura 16. A densidade foi determinada por meio da Eq. 2.5, enquanto o volume molar e a OPD foram calculados a partir das Eqs. 2.6 e 2.7, respectivamente.

A análise da densidade em função da composição revela uma redução inicial para a amostra contendo 0,10 mol% de Tm_2O_3 , seguida por um aumento para a composição com 0,20 mol%. Para concentrações entre 0,15 e 0,50 mol%, os valores de densidade permanecem dentro da mesma faixa quando consideradas as barras de erro, indicando que, a partir de 0,15 mol%, o aumento do teor de Tm^{3+} não resulta em variações estatisticamente significativas desse parâmetro. Esse comportamento sugere que a incorporação inicial do dopante promove ajustes estruturais na matriz TLZ, enquanto, para concentrações mais elevadas, ocorre uma compensação entre o aumento da massa molar do sistema e alterações estruturais da rede vítrea.

Figura 16 – Comportamento da densidade, OPD, volume molar e massa molar das amostras TLZ dopadas com Tm_2O_3 .



Fonte: O autor

O volume molar e a densidade de empacotamento de oxigênios apresentam comportamento consistente com a tendência observada para a densidade. Observa-se que a amostra contendo 0,20 mol% de Tm_2O_3 apresenta o menor volume molar e o maior valor de OPD, indicando uma configuração estrutural mais compacta em termos de empacotamento de oxigênios. Para concentrações superiores, verifica-se um aumento gradual do volume molar acompanhado por uma redução da OPD, sugerindo uma diminuição da compactação da rede vítrea. Esse comportamento explica o platô observado nos valores de densidade para concentrações entre 0,15 e 0,50 mol%, no qual o aumento da massa molar do dopante é parcialmente compensado por uma menor densidade de empacotamento de oxigênio.

A variação não linear da densidade em função da composição indica que esse parâmetro não é governado exclusivamente pelo efeito de massa do dopante. Íons terras-raras, como o Tm^{3+} , podem atuar como íons intermediários na matriz vítrea, promovendo rearranjos estruturais locais e influenciando o empacotamento dos oxigênios. Resultados semelhantes têm sido reportados na literatura para vidros teluretos dopados com terras-raras, nos quais variações iniciais na densidade são atribuídas a ajustes estruturais da rede antes da predominância do efeito associado à elevada massa atômica do dopante (Xiao et al., 2023; Pantian et al., 2023; Meena, 2019; Duffy, 1995; Mariselvam; Liu, 2022).

Tabela 5 – Valores obtidos para as medidas de densidade, V_m e OPD.

Amostra	Massa Molar (g/mol)	ρ (g/cm^3)	V_m cm^3/mol	OPD (mol/L)	Λ	N (íon/ cm^3)
TLZ	124,498	$5,083 \pm 0,008$	$24,49 \pm 0,04$	$67,49 \pm 0,04$	0,9750	-
0.10Tm	124,79	$5,03 \pm 0,006$	$24,81 \pm 0,03$	$66,54 \pm 0,10$	0,9748	$5,067 \times 10^{20}$
0.15Tm	124,94	$5,032 \pm 0,004$	$24,83 \pm 0,02$	$66,56 \pm 0,05$	0,9747	$7,513 \times 10^{20}$
0.20Tm	125,09	$5,042 \pm 0,006$	$24,81 \pm 0,03$	$66,64 \pm 0,08$	0,9747	$1,001 \times 10^{21}$
0.35Tm	125,53	$5,052 \pm 0,007$	$24,87 \pm 0,03$	$66,57 \pm 0,09$	0,9744	$1,748 \times 10^{21}$
0.50Tm	125,98	$5,046 \pm 0,005$	$24,98 \pm 0,03$	$66,39 \pm 0,07$	0,9741	$2,493 \times 10^{21}$

Fonte: O autor

Além disso, essa modificação no arranjo estrutural reflete-se em uma alteração na densidade de empacotamento de oxigênio (OPD), conforme ilustrado na Figura 16-a). O OPD apresenta variações ($\approx 0,15\%$), indicando que a introdução de Tm^{3+} provoca apenas ajustes no empacotamento do oxigênio. Este fenômeno sugere que os íons Tm^{3+} desempenham um papel ativo na estrutura do vidro, estabelecendo interações com as espécies de oxigênio não ligantes (non-bridging oxygen - NBO) (Ashraf; Almoeed et al., 2017). A interação entre os íons Tm^{3+} e os NBOs contribui substancialmente para as alterações estruturais globais observadas na matriz vítrea (Bassam et al., 2023).

Na Figura 16-b), o volume molar (V_m) e a massa molar são apresentados em função do teor de Tm_2O_3 para a matriz vítrea TeO_2-Li_2O-ZnO . Esses parâmetros são representados por quadrados pretos e círculos vermelhos, respectivamente. Os resultados revelam um notável aumento no volume molar com a introdução de Tm_2O_3 . Especificamente, a inclusão de íons Tm^{3+} promove uma rápida expansão do volume, seguida por um aumento gradual à medida que a concentração desses íons é incrementada (Mariselvam; Liu, 2022; Ashraf; Almoeed et al., 2017). Consequentemente, observa-se que a massa molar (M) também aumenta, dado que está sendo incorporado um óxido de maior densidade no sistema.

Em síntese, os parâmetros densidade, volume molar e densidade de empacotamento de oxigênio apresentam variações correlacionadas em função da dopagem com íons Tm^{3+} . A queda inicial e o comportamento de platô da densidade refletem a competição entre efeitos estruturais e o aumento da massa molar do dopante. As variações observadas na OPD indicam uma reorganização das espécies de oxigênio na matriz vítrea, sugerindo uma interação eletrostática específica entre os íons Tm^{3+} e os oxigênios não ligantes. Uma análise mais detalhada será efetuada na seção a seguir.

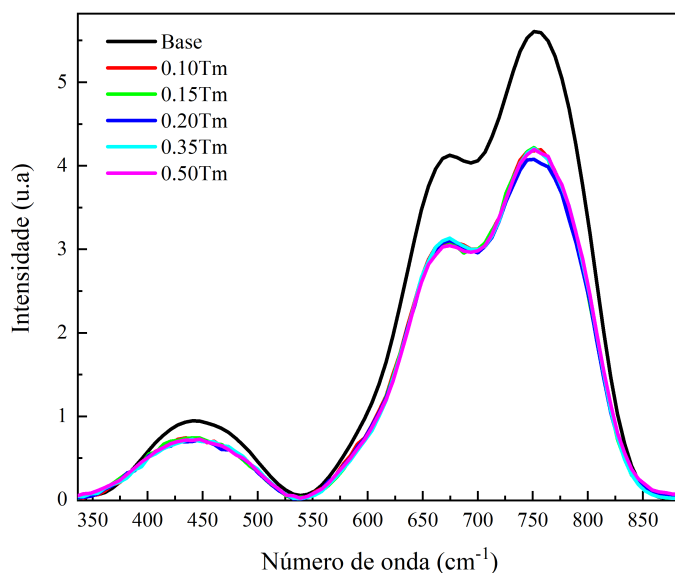
4.2 Propriedades Vibracionais

4.2.1 Espectroscopia raman

A Figura 17 apresenta os espectros Raman obtidos para todas as amostras. Segundo a literatura, para o TeO_2 puro, podemos considerar cinco bandas características - 440, 615, 669, 735 e 781 cm^{-1} (Sekiya et al., 1992; El-mallawany, 1992; Himei et al., 1994; Novatski et al., 2019) - as quais se referem aos modos vibracionais do TeO_2 . Com a adição do dopante Tm_2O_3 observamos que as amostras mantêm o mesmo padrão de picos nas bandas características do TeO_2 .

A Figura 18-a) apresenta um exemplo de deconvolução Gaussiana para a amostra 0.5Tm.

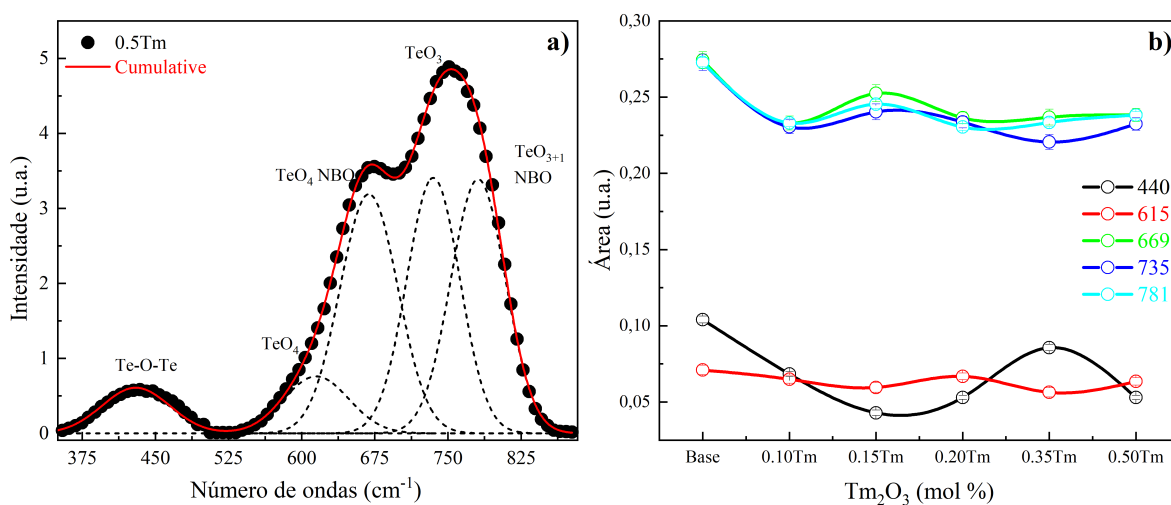
Figura 17 – Espectros Raman das amostras TLZ dopadas com Tm^{3+} normalizados, evidenciando modificações estruturais da rede vítrea.



Fonte: O autor

A normalização foi realizada pela razão do espectro obtido pela área abaixo da curva. Todas as amostras seguiram o mesmo padrão de análise, mantendo o centro de banda e a largura fixos, variando apenas a área para determinar o comportamento de cada banda. A Figura 18-b) apresenta as áreas para cada centro de banda, juntamente com seus erros correspondentes.

Figura 18 – a) Espectros de Raman detalhado com o ajuste gaussiano para a amostra 0.5Tm. b) Áreas dos centros de bandas das deconvolução Gaussiana do Raman.



Fonte: O autor

A banda 440 cm^{-1} , indica a coexistência das ligações de Te-O-Te ou O-Te-O, que são formados pelos vértices das unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 (Clermont-gallerande et

al., 2021; Elkhoshkhany; Marzouk; Shahin, 2017). Podemos observar que essa banda apresenta uma ligeira variação, conforme evidenciado na Figura 18-b). Esta variação na área da banda sugere que a introdução de íons Tm^{3+} pode estar promovendo uma reorganização na estrutura da rede, possivelmente resultando na formação de ligações entre os íons Tm^{3+} e os átomos de oxigênio não ligantes (NBOs). Indicando que a presença de íons Tm^{3+} exerce influência na disposição das ligações Te-O-Te, corroborando com as observações das propriedades físicas, que indicam uma estrutura de vidro mais compacta e organizada. Essa coerência entre as propriedades estruturais de Raman e as físicas reforça a contribuição específica dos íons Tm^{3+} na reconfiguração da matriz vítrea (Alves et al., 2021; Lachheb et al., 2015).

A banda identificada nos espectros Raman em 615 cm^{-1} é associada ao modo vibracional característico das unidades de TeO_4 . Em nosso estudo, observamos que a intensidade desta banda permanece constante mesmo após a adição de Tm_2O_3 , conforme ilustrado na Figura 18-a). Esse comportamento sugere que a presença de Tm_2O_3 , até a concentração de 0,5 mol%, não exerce influência sobre o modo vibracional das unidades de TeO_4 . Essa constância realça a durabilidade e estabilidade da estrutura do vidro TLZ (Novatski et al., 2019; Gunha et al., 2022; Gunha et al., 2023).

A banda centrada em 669 cm^{-1} é atribuída às vibrações anti-simétricas das unidades de TeO_4 com de oxigênio não ligantes (NBO), associada às ligações $Te_{-ax}O_{eq}$ -Te na estrutura vítrea. Observa-se uma ligeira diminuição na intensidade dessa banda à medida que a concentração de Tm_2O_3 aumenta, indicando que a presença de unidades de TeO_4 com NBO diminui com a adição de íons Tm^{3+} . Essa redução na presença de unidades de TeO_4 com NBO é consistente com a diminuição discutida anteriormente observada no OPD.

A banda centrada em 735 cm^{-1} é atribuída as unidades de TeO_3 . À medida em que Tm_2O_3 é incorporado no sistema, observamos uma pequena variação em sua área. Notavelmente, como mostrado na Figura 18-a), a adição de íons Tm^{3+} leva a uma pequena diminuição da intensidade desta banda. Em resumo, a presença de íons Tm^{3+} aparenta facilitar a ligação dos átomos de oxigênio não ligantes (NBOs) na estrutura, afetando o comportamento vibracional das unidades de TeO_3 e resultando em uma diminuição da intensidade observada da banda a 735 cm^{-1} (Alves et al., 2021).

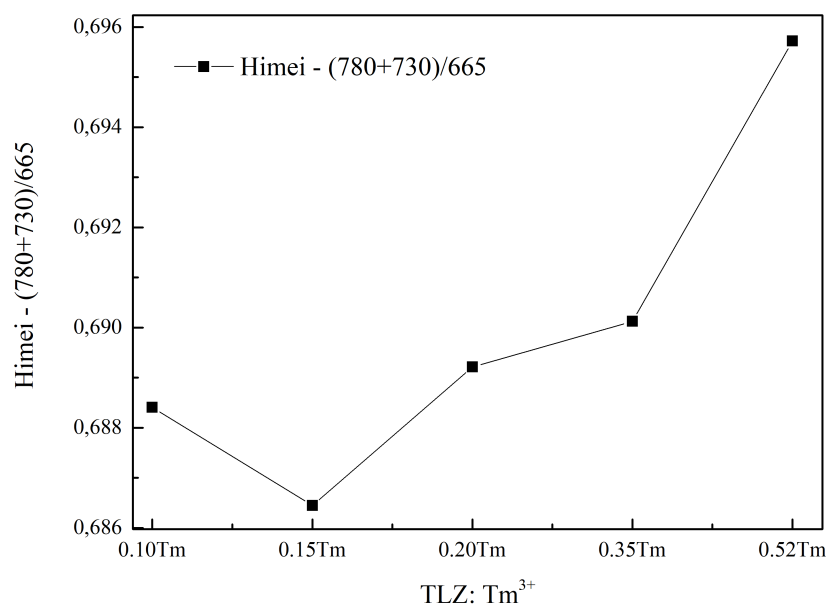
A banda em 781 cm^{-1} é diretamente associada às vibrações de estiramento das unidades TeO_{3+1} , as quais envolvem ligações Te-O com a presença de oxigênios não ligantes (NBO). Observa-se que a introdução de íons Tm^{3+} provoca uma discreta redução na intensidade dessa banda, sugerindo uma leve modificação no ambiente estrutural dessas unidades.

Nesse contexto, a análise da razão NBO/BO a qual será discutida a seguir com base no modelo de Himei (Novatski et al., 2019; Himei et al., 1994), é importante para uma compreensão mais detalhada das modificações estruturais induzidas pela dopagem, seguindo a equação 4.1.

$$\frac{NBO}{BO} = \frac{(2X[O/Te] - 3)X[TeO_3/TeO_4] + 2X[O/Te] - 4}{[O/Te]X(TeO_3/TeO_4 + 1)}. \quad (4.1)$$

A Figura 19 apresenta a variação do parâmetro Himei em função da concentração

Figura 19 – Variação do parâmetro Himei, definido pela razão $(I_{780}+I_{730})/I_{665}$, em função da concentração de Tm^{3+} nos vidros TLZ.



Fonte: O autor

de Tm^{3+} nos vidros TLZ. O parâmetro Himei, definido como a razão entre as intensidades integradas das emissões em 780 nm (I_{780}) e 730 nm (I_{730}), pela emissão em 665 nm (I_{665}), é amplamente utilizado como um indicador espectroscópico de mudanças no ambiente local dos íons terras-raras.

Observa-se um aumento gradual do valor de Himei para concentrações acima de 0,15 mol% de Tm^{3+} , sugerindo um incremento da assimetria local e alterações no campo cristalino ao redor dos íons Tm^{3+} , possivelmente associadas à reorganização estrutural da matriz vítrea em escala local. Em síntese, a análise Raman para as amostras de vítreas dopadas com Tm^{3+} mostrou alterações nas bandas vibracionais distintas. As unidades estruturais de TeO_4 e TeO_{3+1} com NBO, bem como suas ligações relacionadas, foram significativamente influenciadas pela presença dos íons Tm^{3+} . A diminuição na intensidade das bandas, como as que correspondem a TeO_4 e TeO_{3+1} , indica que as ligações da rede vítrea se reorganizaram com a dopagem de íons Tm^{3+} . Esses resultados corroboram com as observações feitas nas propriedades físicas e destacam a complexidade das interações que ocorrem na estrutura vítrea quando introduzidos íons Tm^{3+} .

4.3 Propriedades Espectroscópicas

4.3.1 Índice de refração

A Figura 20 apresenta os resultados do índice de refração (n) dos vidros TLZ dopados com diferentes concentrações de Tm_2O_3 em função do comprimento de onda. Observa-se que todas as amostras exibem comportamento de dispersão normal, caracterizado por valores mais elevados de n na região do ultravioleta e uma redução gradual à medida que o comprimento de onda aumenta. A partir da região compreendida entre aproximadamente 600 e 800 nm, as curvas tendem a se aproximar, indicando diferenças menos pronunciadas entre as composições no intervalo do visível ao infravermelho próximo.

Com o objetivo de analisar de forma comparativa o efeito da dopagem com Tm_2O_3 sobre as propriedades ópticas da matriz vítrea, a Tabela 6 reúne os valores do índice de refração obtidos em quatro comprimentos de onda específicos (480, 660, 690 e 792 nm), situados nas regiões do visível e do infravermelho próximo, frequentemente associadas a transições eletrônicas de absorção de íons terras-raras (Duffy, 1995; Tanabe, 2002). Os dados indicam que a amostra 0.15Tm apresenta sistematicamente os maiores valores de n em todos os comprimentos de onda analisados, enquanto a composição 0.20Tm exibe os menores valores de índice de refração. As amostras 0.10Tm, 0.35Tm e 0.50Tm situam-se em uma faixa intermediária, com variações relativamente pequenas entre si.

Tabela 6 – Valores do índice de refração medidos em quatro comprimentos de onda (480, 660, 690 e 792 nm).

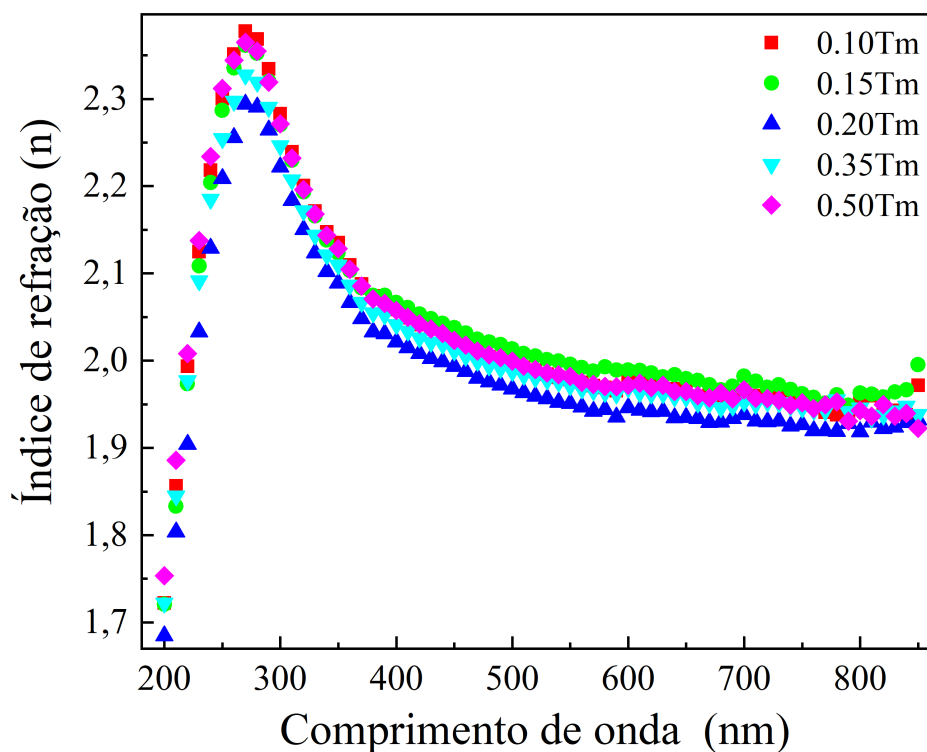
Comprimento de onda	0.10Tm	0.15Tm	0.20Tm	0.35Tm	0.50Tm
480 nm	2,0043	2,0213	1,9758	1,9940	2,0065
660 nm	1,9587	1,9773	1,9338	1,9514	1,9598
690 nm	1,9551	1,9706	1,9337	1,9478	1,9564
792 nm	1,9420	1,9490	1,9281	1,9415	1,9307

Fonte: O autor

O comportamento observado pode ser compreendido a partir da correlação entre as propriedades físicas e estruturais discutidas anteriormente. Embora a amostra 0.20Tm apresente maior densidade, menor volume molar e maior densidade de empacotamento de oxigênios (OPD), indicando uma rede estruturalmente mais compacta, os resultados de espectroscopia Raman sugerem uma maior contribuição de unidades estruturalmente mais polimerizadas, com redução relativa de oxigênios não ligantes. Tal característica implica uma menor polarizabilidade eletrônica efetiva, refletindo-se em valores reduzidos de índice de refração.

Em contraste, a composição 0.15Tm apresenta uma combinação de compactação estrutural moderada com maior contribuição de unidades estruturalmente mais polarizáveis, fa-

Figura 20 – Índice de refração (n) em função do comprimento de onda para amostras vítreas TLZ dopadas com Tm_2O_3 .



Fonte: O autor

vorecendo o aumento da polarizabilidade eletrônica local e, consequentemente, do índice de refração. Esses resultados indicam que o comportamento óptico do sistema é governado pelo balanço entre empacotamento estrutural e polarizabilidade eletrônica da rede vítrea, não sendo determinado exclusivamente pela densidade do material.

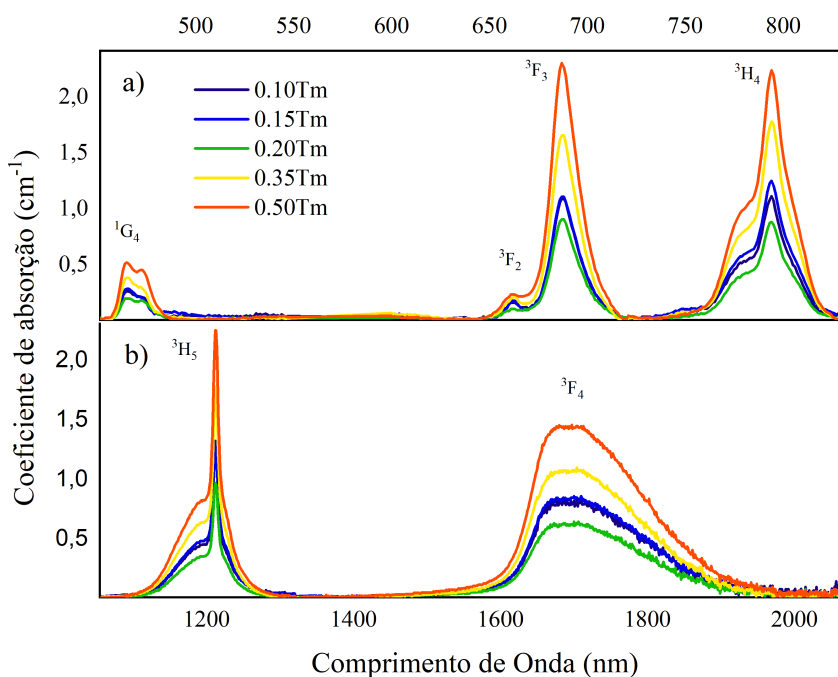
Os valores de índice de refração obtidos, no intervalo entre 1,93 e 2,02, encontram-se de acordo com aqueles reportados na literatura para vidros teluretos, que tipicamente apresentam valores de n entre 1,9 e 2,3 (El-mallawany, 2002; Tanabe, 2002; Varshneya, 2013). Em síntese, os resultados evidenciam que a dopagem com Tm_2O_3 promove modificações relevantes nas propriedades ópticas dos vidros TLZ, afetando a polarizabilidade eletrônica e a resposta óptica do material ao longo do espectro analisado.

4.3.2 Absorção óptica

A Figura 21 apresenta os espectros de absorção das amostras TLZ:Tm³⁺, compreendendo o intervalo de 450 a 2100 nm. Resultados análogos foram observados para as demais concentrações analisadas. O espectro é caracterizado por seis bandas de absorção atribuídas as transições do estado fundamental ao íon Tm³⁺ (³H₆) para os estados excitados ¹D₂ em 454 nm, ³F₂ em 660 nm, ³F₃ em 690 nm, ³H₄ em 792 nm, ³H₅ em 1210 nm e ³F₄ em 1700 nm (Carnall; Fields; Rajnak, 1968; Gelija et al., 2024; Gomes et al., 2012; Yuan; Xiao, 2018; Walsh et al., 2006).

A fim de comparação das amostras, a banda situada em ≈793–800 nm, atribuída à transição ³H₆ → ³H₄, foi integrada numericamente. As áreas obtidas apresentaram valores de 20,3262 (0,10 mol%), 18,8961 (0,15 mol%), 23,5831 (0,20 mol%), 19,1621 (0,35 mol%) e 22,3858 (0,50 mol%). Embora o comportamento das bandas seja semelhante entre todas as composições, observa-se uma leve alteração da área integrada com a dopagem.

Figura 21 – Espectro de absorção Tm³⁺:TLZ, registrado na faixa de 450-2500 nm.



Fonte: O autor

As áreas integradas para cada transição da Fig. 21 estão apresentadas Tabela 7. Observamos que, de modo geral, as áreas integradas aumentam com a concentração de Tm³⁺, indicando um incremento progressivo da absorção óptica associado ao maior número de centros ativos presentes na matriz vítrea. Esse comportamento é particularmente evidente nas regiões espectrais de

maior comprimento de onda, especialmente entre 1120–1290 nm e 1560–1980 nm, nas quais se verifica um crescimento significativo das áreas integradas à medida que a concentração de Tm^{3+} é aumentada. Essas regiões estão diretamente relacionadas às transições intraconfiguracionais do íon Tm^{3+} no infravermelho próximo, relevantes para aplicações fotônicas.

Tabela 7 – Área sob a curva das bandas espectrais (nm) obtidas por espectroscopia UV–Vis–NIR nas amostras TLZ: Tm^{3+}

Amostra	454 - 488nm	650 - 670nm	670 - 716nm	760 - 820nm	1120 - 1290nm	1560 - 1980
0.10 Tm	4,376	2,056	20,634	28,897	48,055	156,478
0.15 Tm	4,531	1,940	21,042	32,932	51,076	161,093
0.20 Tm	3,464	1,514	17,201	22,737	36,591	119,616
0.35 Tm	5,778	2,657	30,514	44,901	65,568	201,096
0.50 Tm	8,637	3,435	42,699	56,338	84,956	273,708

Fonte: O autor.

Nas regiões do visível, compreendidas entre 454-488 nm, 650-670 nm, 670-716 nm e 760-820 nm, também se observa uma tendência geral de aumento das áreas integradas com a concentração do dopante, embora com variações menos pronunciadas para as menores dopagens. Tal comportamento pode ser atribuído à sobreposição de bandas de absorção e a possíveis efeitos de saturação ou redistribuição das probabilidades de transição em determinadas faixas espectrais.

Observamos que as áreas integradas confirmam que a incorporação de Tm^{3+} na matriz TLZ promove um aumento sistemático da absorção óptica nas regiões associadas às transições características desse íon, refletindo a eficiência da dopagem e a boa incorporação dos íons terras-raras na rede vítrea. Esses resultados fornecem subsídios importantes para a compreensão do comportamento óptico do sistema e para a correlação com as propriedades luminescentes discutidas nas seções subsequentes.

4.3.3 Luminescência

Nesta seção são apresentadas as análises de luminescência dos vidros TLZ: Tm^{3+} , incluindo tanto os espectros de emissão quanto a luminescência resolvida no tempo. São investigadas as transições eletrônicas associadas aos níveis excitados $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ sob excitação em 325 nm, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ sob excitação em 470 nm, $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ sob excitação em 808 nm e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ também sob excitação em 808 nm.

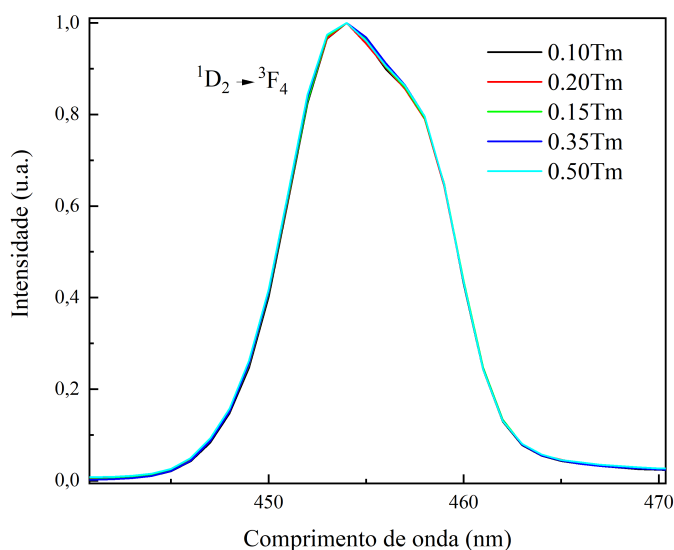
As análises englobam a caracterização dos espectros de emissão, a determinação dos tempos de vida médios e a avaliação dos mecanismos de desativação radiativa e não radiativa envolvidos em cada transição. Além disso, são discutidos os possíveis processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} , incluindo a estimativa do raio de interação e dos parâmetros

associados aos modelos de transferência de energia, permitindo compreender a influência da concentração de Tm_2O_3 na eficiência dos processos luminescentes do sistema vítreo.

4.3.4 Luminescência sob excitação em 325 nm

As medidas espectroscópicas de emissão são apresentadas separadamente para melhor visualização. A Figura 22 mostra o espectro de emissão na faixa de 440–470 nm, obtido sob excitação em 325 nm. Todas as curvas foram normalizadas em relação à intensidade da transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$.

Figura 22 – Espectros de emissão dos vidros Tm^{3+} :TLZ sob excitação em 325 nm, normalizados pela transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, centrada em 454 nm.



Fonte: O autor

As amostras apresentaram uma banda de emissão na região do azul, centrada em 454 nm, correspondente à transição ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$) (Carnall; Fields; Rajnak, 1968; Neto et al., 2024).

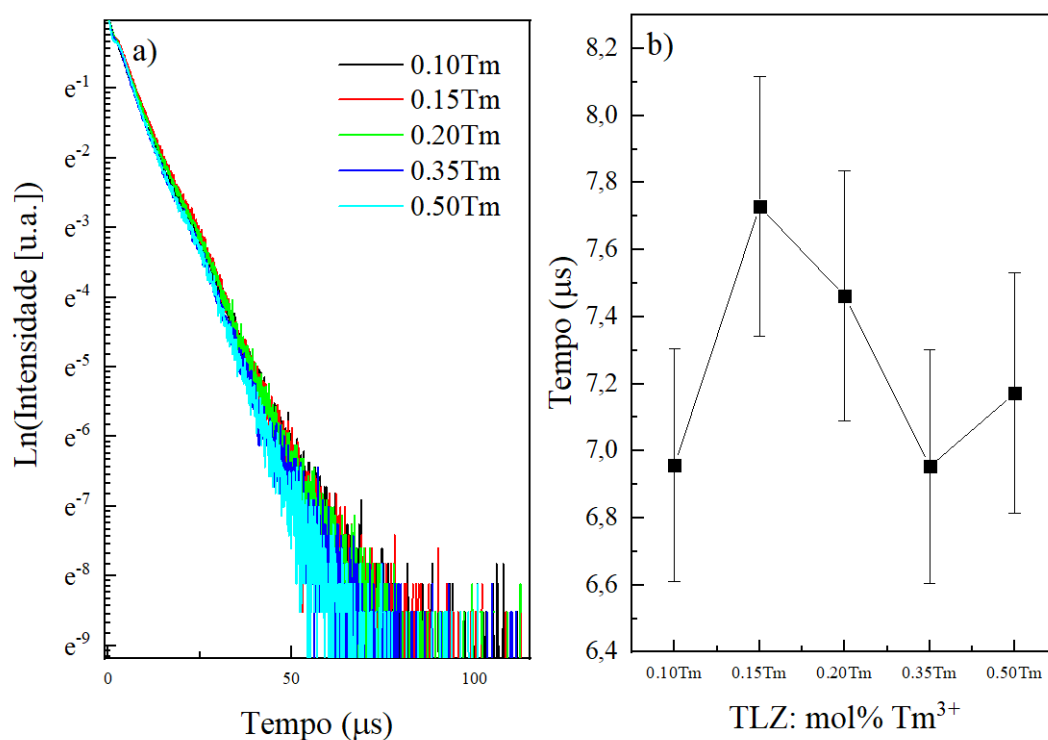
4.3.4.1 Decaimento $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$

A partir do espectro de emissão obtido, foi identificado o pico principal em aproximadamente 454 nm, atribuído à transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, característica do íon Tm^{3+} . Essa emissão na

região do azul é amplamente reportada na literatura para excitação UV–azul, sendo associada à despopulação radiativa do nível excitado 1D_2 para o múltiplo 3F_4 (Auzel, 2004; Carnall; Fields; Rajnak, 1968; Wang; Wang; Zhang, 2020).

Com base nesse comprimento de onda, foram registradas as curvas de decaimento de luminescência com o objetivo de determinar o tempo de vida do nível excitado 1D_2 . Os decaimentos experimentais estão apresentados na Figura 23 (a). Na Figura 23 (b) são exibidos os valores médios do tempo de vida experimental (τ_m) para cada amostra, permitindo a comparação direta entre as diferentes concentrações de Tm^{3+} . Observa-se que a amostra 0.15Tm apresentou o maior tempo de vida ($7,42 \mu s$). A partir dessa concentração, verifica-se uma redução progressiva de τ_m , atribuída ao aumento das interações íon–íon à medida que a distância média entre os íons Tm^{3+} diminui.

Figura 23 – a) Curvas de decaimento de luminescência sob excitação em 350 nm, evidenciando a transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ em 454 nm. b) Tempo de vida médio experimental (τ_m).



Fonte: O autor.

A partir dos ajustes dos decaimentos experimentais, foram extraídos os valores do tempo de vida médio (τ_m) para cada amostra, conforme apresentado na Tabela 8.

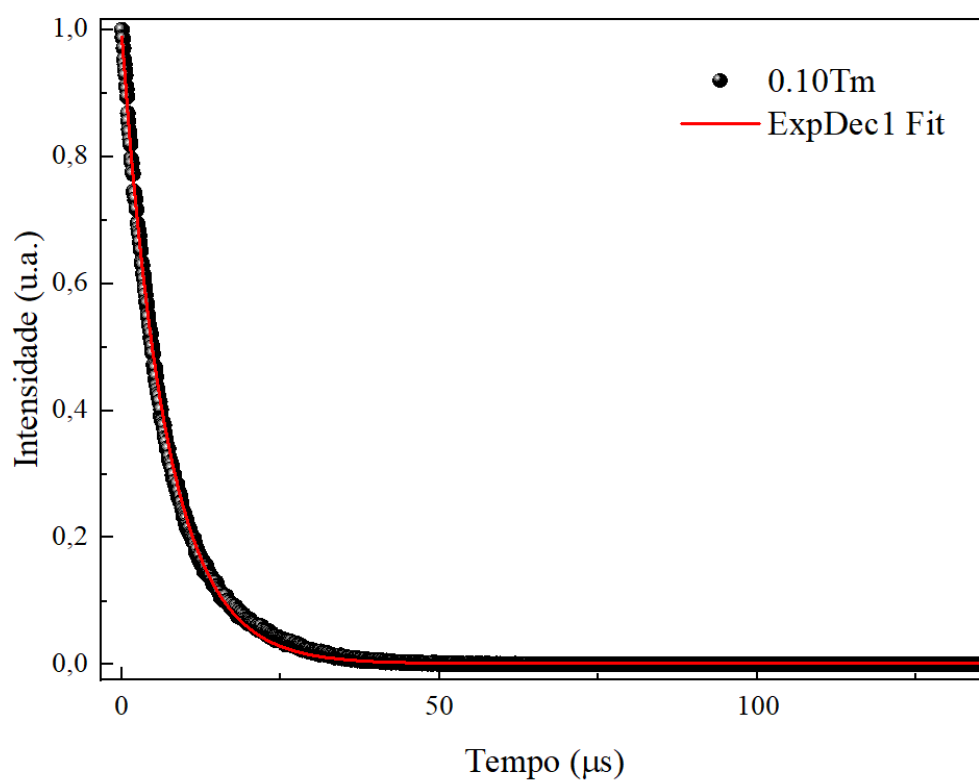
A diminuição do tempo de vida com o aumento da concentração do dopante indica a intensificação de processos não radiativos associados ao nível emissor 1D_2 , resultando na redução tanto do tempo de vida quanto da intensidade da emissão centrada em 454 nm. O comportamento do decaimento luminescente foi adequadamente descrito por uma exponencial simples, conforme apresentado na Figura 24, indicando a predominância de mecanismos de desativação radiativa e a ausência de transferência de energia significativa entre íons Tm^{3+} .

Tabela 8 – Valores do tempo de vida obtidos para a transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ nas amostras TLZ:Tm³⁺.

Amostra	$\tau_m (^1D_2 \rightarrow ^3F_4) (\mu s)$
0.10 Tm	6,96
0.15 Tm	7,72
0.20 Tm	7,46
0.35 Tm	6,95
0.50 Tm	7,17

Fonte: O autor.

Esse resultado está em concordância com a literatura, a qual reporta que o nível 1D_2 atua como um centro emissor relativamente isolado, mesmo com o aumento da concentração do dopante (Kindrat et al., 2019).

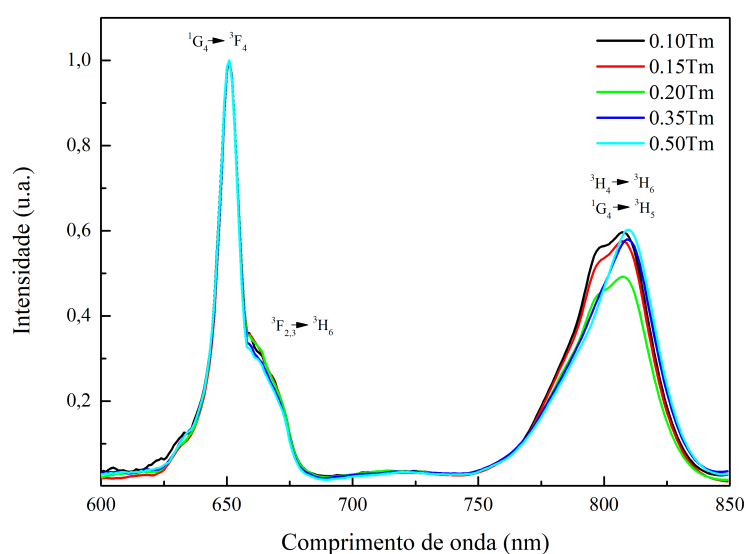
Figura 24 – Curva de decaimento luminescente do nível $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ajustada por exponencial simples para a amostra 0.10Tm.

Fonte: O autor.

4.3.5 Luminescência sob excitação em 470 nm

A Figura 25 apresenta os espectros de emissão registrados na faixa de 600 a 850 nm, obtidos sob excitação em 470 nm. Todas as curvas foram normalizadas em relação à intensidade da transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$.

Figura 25 – Espectros de emissão dos vidros Tm^{3+} :TLZ sob excitação em 470 nm, normalizados pela transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, centrada em 650 nm.



Fonte: O autor

Foram observadas duas bandas de emissão intensa na região do vermelho, centradas em 650 e 664 nm seguindo um padrão em seu comportamento independente de sua concentração de dopante, essas bandas são atribuídas às transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ respectivamente. Além disso, destaca-se a banda de emissão centrada em 810 nm, associada à transição ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) (Carnall; Fields; Rajnak, 1968). Onde é possível observar uma mudança nos padrões das curvas conforme o aumento concentração de Tm^{3+} quando olhamos para a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$.

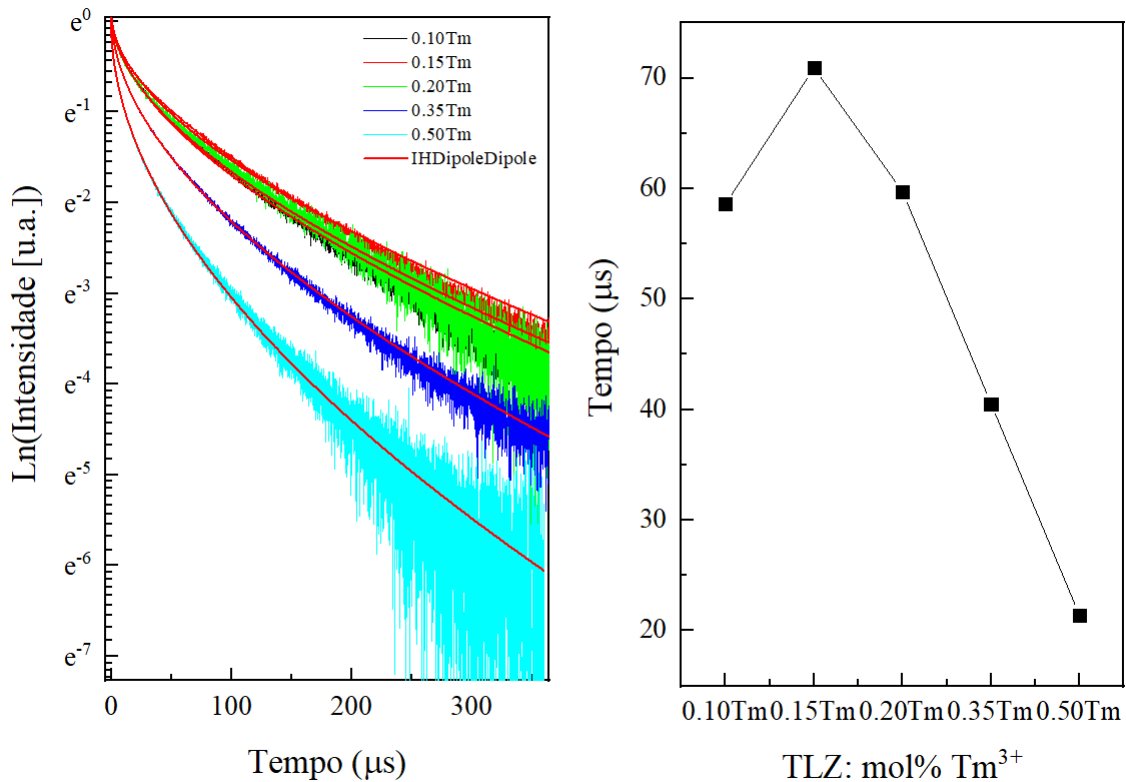
4.3.5.1 Decaimento $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$

A partir do espectro de emissão, foi identificado um pico intenso centrado em aproximadamente 650 nm, atribuído à transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, característica do íon Tm^{3+} . Essa emissão na região do vermelho está associada a processos de relaxação eletrônica envolvendo níveis

fortemente acoplados a mecanismos de interação íon-íon. Em função dessa característica, o comportamento cinético do nível 1G_4 tende a apresentar desvios do decaimento exponencial simples, tornando necessária a utilização de modelos que considerem a transferência de energia entre íons, como o modelo de Inokuti–Hirayama (Kindrat et al., 2019).

Tomando como referência a emissão centrada em aproximadamente 650 nm, associada à transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, foram registradas as curvas de decaimento de luminescência com o intuito de investigar a dinâmica de desativação do nível excitado 1G_4 . Os decaimentos experimentais são apresentados na Figura 26(a), enquanto a Figura 26(b) mostra os valores médios do tempo de vida experimental (τ_m) para as diferentes concentrações de Tm^{3+} . Observa-se que a amostra 0.15Tm apresentou o maior valor de τ_m (71 μs). Para concentrações superiores, verifica-se uma redução sistemática do tempo de vida, associada à intensificação dos processos de transferência de energia e relaxação cruzada entre íons Tm^{3+} , decorrente da diminuição da distância média interiônica.

Figura 26 – a) Curvas de decaimento de luminescência sob excitação em 470 nm, evidenciando a transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ em 650 nm. b) Tempo de vida médio experimental (τ_m).



Fonte: O autor.

A partir dos ajustes dos decaimentos experimentais, foram extraídos os valores do tempo de vida médio (τ_m) para cada amostra, conforme apresentado na Tabela 9.

Comportamentos análogos foram relatados por Wang et al. (Wang; Wang; Zhang, 2020) em vidros baseados em $TeO_2-ZnO-Na_2O:Tm^{3+}$, e por Silva Neto et al. (Neto et al., 2024) em sistemas teluretos $TLZ:Tm^{3+}$, nos quais a redução significativa de τ_m acima de 0,2–0,3 mol% foi

Tabela 9 – Valores do tempo de vida obtidos para a transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ nas amostras TLZ: Tm^{3+} .

Amostra	$\tau_m (^1G_4 \rightarrow ^3F_4) (\mu s)$
0.10 Tm	58,6
0.15 Tm	70,9
0.20 Tm	59,7
0.35 Tm	40,5
0.50 Tm	21,4

Fonte: O autor.

atribuída ao aumento da eficiência da transferência de energia não radiativa e à diminuição da distância média interiônica ($\bar{R}$). Em todos esses casos, a competição entre processos radiativos e não radiativos é governada pela relação entre $\bar{R}$ e o raio crítico de interação (R_C), que, segundo a literatura, situa-se tipicamente entre 8 e 12 Å para íons Tm^{3+} em matrizes teluretas (Wang; Wang; Zhang, 2020; Neto et al., 2024).

Dessa forma, a natureza da transferência de energia entre os íons Tm^{3+} foi analisada com o objetivo de identificar o modelo que melhor descreve as interações no sistema e, consequentemente, determinar o raio crítico de interação (R_C). Para esse fim, os decaimentos experimentais de tempo de vida foram ajustados utilizando a equação já descrita anteriormente e expressa abaixo:

$$I(t) = I_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma_S \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{S}} \right). \quad (4.2)$$

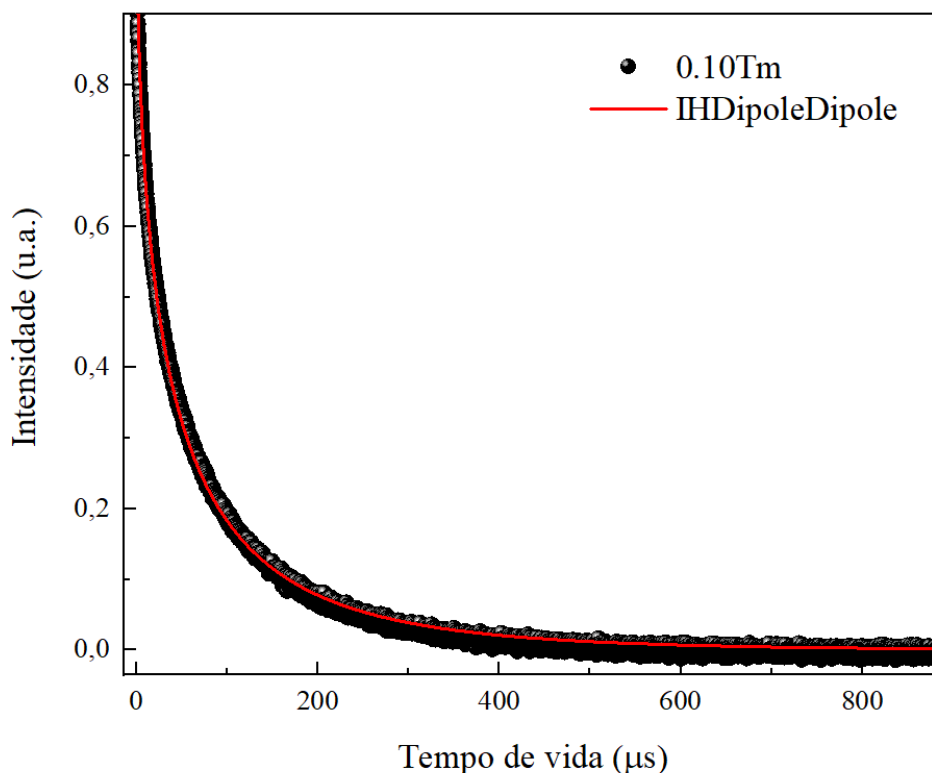
A partir do ajuste dos decaimentos de emissão associados ao nível 1G_4 ao modelo de Inokuti–Hirayama, obteve-se o parâmetro γ_S , sendo observada a melhor correlação para $S = 6$, correspondente a interações do tipo dipolo–dipolo. Esse resultado indica que o mecanismo dominante de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} no sistema TLZ ocorre por acoplamento dipolo–dipolo até a concentração máxima investigada.

Com o modelo de γ_S definido como sendo interação DIpolo-Dipolo podemos chamar γ_S de γ_{DD} , a equação 2.21 foi ajustada com o objetivo de estimar o raio crítico de interação (R_C), conforme:

$$R_C = \sqrt[3]{\frac{3 \gamma_{DD}}{1,772 \cdot 4\pi N_A}}. \quad (4.3)$$

Os ajustes das curvas de decaimento luminescente foram realizados utilizando o software Origin, conforme ilustrado na Figura 27. Para a aplicação do modelo de Inokuti–Hirayama, as intensidades foram previamente normalizadas no intervalo de 0 a 1, uma vez que o interesse principal reside na análise da forma do decaimento temporal, e não na intensidade absoluta. Essa normalização permite eliminar efeitos associados à potência de excitação e à eficiência de coleta óptica, sendo adotado ($I_0 = 1$) (Pollnau et al., 2000; Inokuti; Hirayama, 1965; Auzel, 2004).

Figura 27 – Exemplo do ajuste da curva de decaimento luminescente da transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ pelo modelo de Inokuti–Hirayama, considerando interação dipolo–dipolo para a amostra 0.10Tm.



Fonte: O autor.

O tempo de vida intrínseco (τ_0) corresponde ao tempo de vida radiativo do nível emissor na ausência de transferência de energia entre íons Tm^{3+} . Esse parâmetro foi obtido a partir de dados reportados na literatura, sendo calculado com base nos parâmetros de Judd–Ofelt para o nível 1G_4 (Kindrat et al., 2019). Assim, o valor de ($\tau_0 = 617 \mu\text{s}$) foi fixado para o ajuste de todas as amostras. O parâmetro t corresponde ao tempo experimental após a excitação e não constitui um parâmetro ajustável, sendo definido diretamente pelo eixo temporal das curvas de decaimento.

Para a identificação do mecanismo dominante de transferência de energia, os ajustes foram realizados considerando diferentes valores do parâmetro S , correspondentes aos distintos tipos de interação multipolar: $S = 6$ (dipolo–dipolo), $S = 8$ (dipolo–quadrupolo) e $S = 10$ (quadrupolo–quadrupolo). A comparação entre os ajustes foi baseada no erro reduzido, sendo observado que o modelo com $S = 6$, associado ao mecanismo dipolo–dipolo, apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

A Tabela 10 apresenta os valores obtidos para as interações dipolo–dipolo (γ_{DD}), o raio crítico de interação (R_C) e a distância média interiônica ($\bar{R} = 2(3/4\pi N_A)^{1/3}$), permitindo analisar a evolução desses parâmetros em função da concentração de dopante.

A Figura 28 (a) apresenta os valores obtidos do parâmetro de interação γ_{DD} , obtidos pelo modelo de Inokuti–Hirayama, enquanto a Figura 28 (b) mostra a variação do raio crítico de

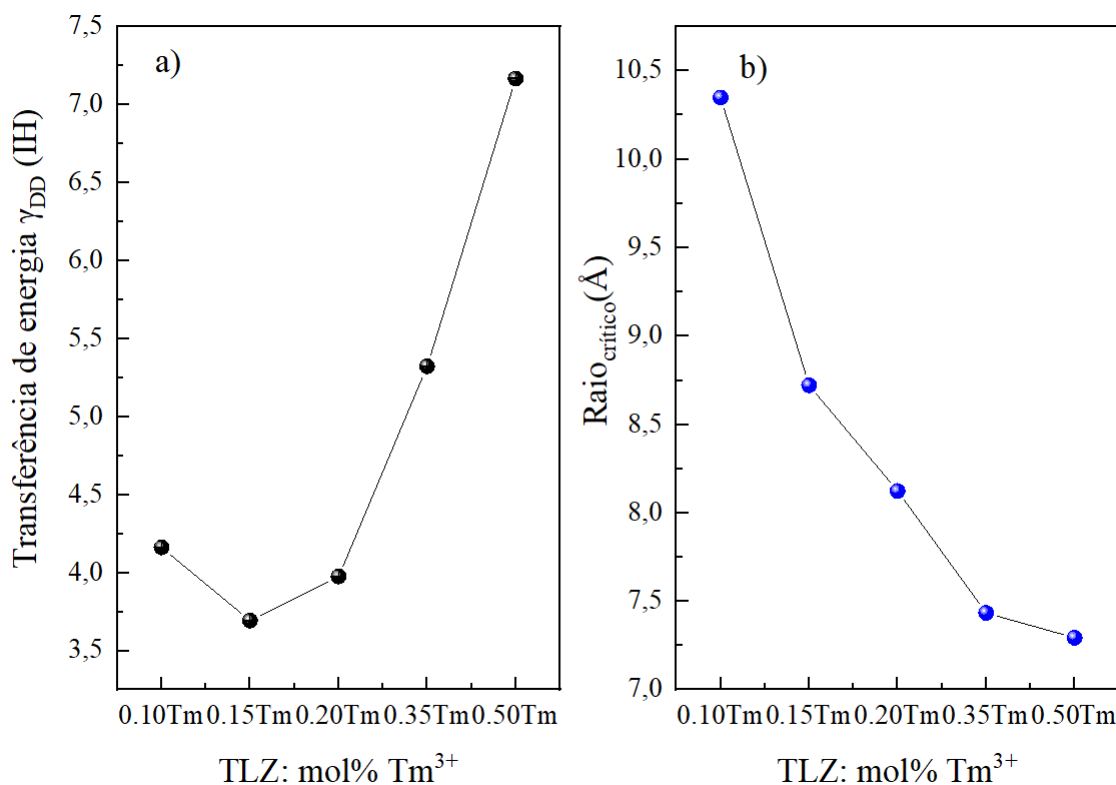
Tabela 10 – Parâmetros de interação multipolar dipolo–dipolo (γ_{DD}), raio crítico de interação (R_C) e distância média entre íons ($\bar{R}$) para as amostras TLZ:Tm³⁺.

Amostra	1G_4 (γ_{DD})	R^2	R_C (Å)	$\bar{R}$ (Å)
0.10 Tm	4,16	0,004	10,3	15,6
0.15 Tm	3,69	0,003	8,7	13,6
0.20 Tm	3,98	0,006	8,1	12,4
0.35 Tm	5,32	0,002	7,4	10,3
0.50 Tm	7,17	0,003	7,3	9,2

Fonte: O autor.

interação (R_C) em função da concentração de dopante. Observa-se que γ_{DD} apresenta pequenas flutuações, com mínimo para a amostra 0.15Tm, enquanto R_C diminui sistematicamente com o aumento da concentração, indicando maior proximidade entre os centros emissores.

Figura 28 – (a) Parâmetros γ_{DD} obtidos pelo modelo de Inokuti–Hirayama sob excitação em 470 nm e emissão em 650 nm, associados à transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$; (b) Variação do raio crítico de interação R_C em função da concentração de Tm³⁺.



Fonte: O autor.

Observa-se que tanto o raio crítico de interação (R_C) quanto a distância média entre íons ($\bar{R}$) diminuem sistematicamente com o aumento da concentração de Tm³⁺. Para a amostra 0.10Tm, os valores de R_C e $\bar{R}$ são da ordem de 10,3 Å e 15,6 Å, respectivamente, enquanto para a amostra 0.50Tm esses parâmetros diminuem para aproximadamente 7,3 Å e 9,2 Å. A redução

progressiva da diferença entre R_C e $\bar{R}$ nas amostras mais concentradas (0,20–0,50 mol%) indica que a distância média entre íons se aproxima da distância crítica necessária para a transferência de energia, favorecendo a intensificação dos processos não radiativos associados ao nível excitado 1G_4 . Esse comportamento é consistente com a predominância de mecanismos de transferência de energia do tipo dipolo–dipolo, os quais contribuem para a redução observada do tempo de vida médio com o aumento da concentração de dopante (Auzel, 1966; Drabik; Kowalski; Marciniak, 2020). Em contrapartida, nas amostras de menor concentração (0,10–0,15 mol%), a separação interiônica permanece significativamente superior ao raio crítico, de modo que o decaimento luminescente é predominantemente governado por processos radiativos.

A condição em que R_C se torna comparável a $\bar{R}$ caracteriza um regime crítico de transferência de energia, no qual a probabilidade de interação entre doadores e aceptadores torna-se suficientemente alta para que os processos não radiativos dominem a dinâmica de decaimento. Em outras palavras, quando $\bar{R} \leq R_C$, a densidade de íons Tm^{3+} é tal que o volume de interação definido por R_C passa a conter um número significativo de vizinhos, favorecendo o quenching por concentração.

Assim, os resultados obtidos indicam que o sistema TLZ: Tm^{3+} apresenta boa eficiência radiativa até concentrações intermediárias, sendo apenas parcialmente afetado por mecanismos de transferência não radiativa em dopagens mais elevadas. Tal comportamento é típico de matrizes teluretas de baixa energia de fônon ($\sim 700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$), nas quais os processos multifônon são pouco prováveis, preservando o caráter luminescente do nível 1G_4 (Wang; Wang; Zhang, 2020; Neto et al., 2024; Razumov; Tovstun, 2024b; Rawson, 1967b).

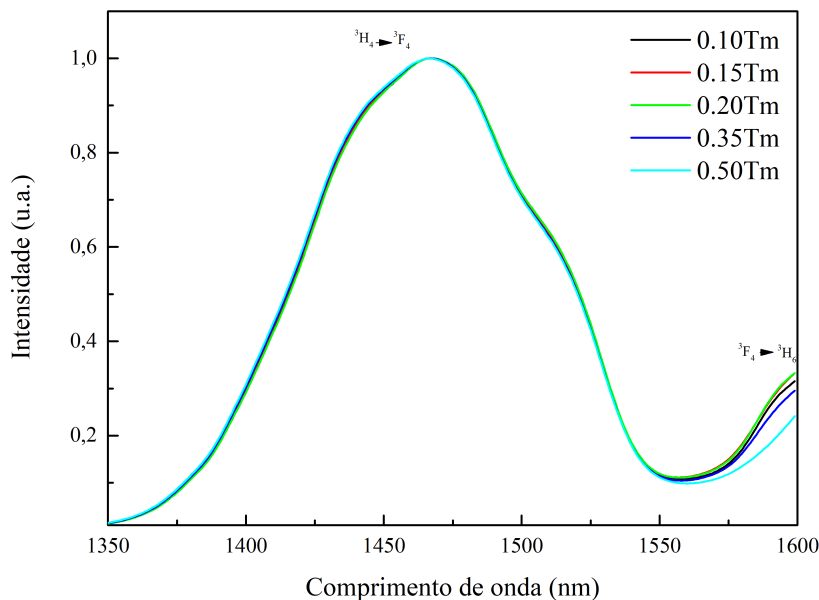
4.3.6 Luminescência sob excitação em 808 nm

Para complementar, analisou-se também a região do NIR conforme Figura 29, na faixa de 1350 - 1600 nm, onde a mesma foi obtida sob excitação a 808 nm. Todas as curvas foram normalizadas pela intensidade de emissão da transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ em 1465 nm.

Observa-se então uma banda de emissão notável na região do NIR, centrada em 1465 nm, corresponde à transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ (Carnall; Fields; Rajnak, 1968). O início da transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ pôde ser identificado em 1782 nm (Yuan; Xiao, 2018).

A banda de 1465 nm é consistente em todas as amostras, porém o tempo de vida associado apresenta forte dependência com a concentração de Tm^{3+} (conforme Tabela 11).

Figura 29 – Espectro de emissão no NIR (1300-1600 nm) sob excitação em 808 nm, normalizado pela transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$, centrada em 1465 nm.



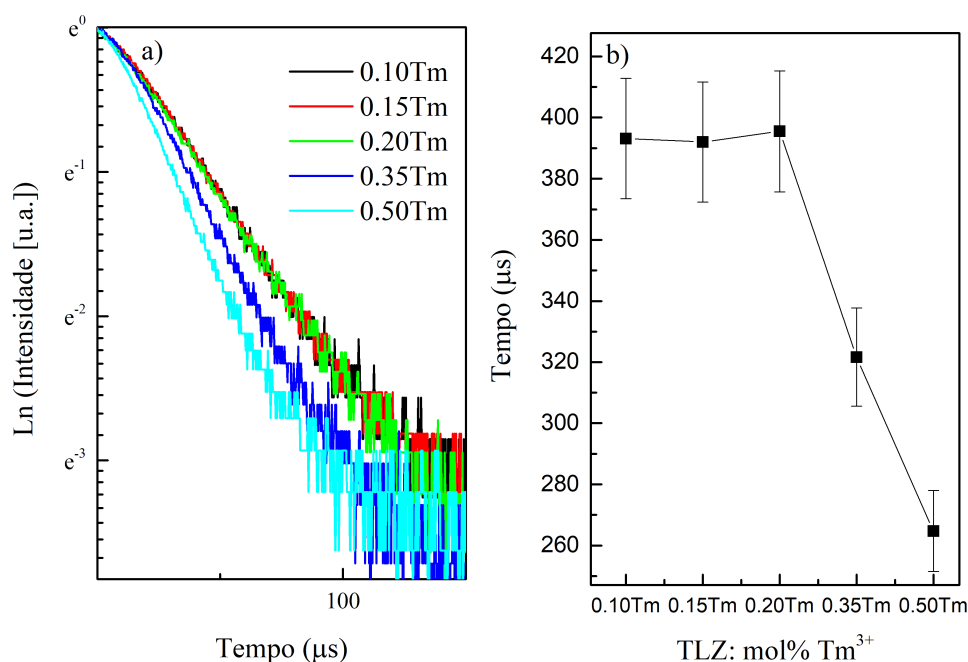
Fonte: O autor

4.3.6.1 Decaimento $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$

Dando continuidade à análise dos processos de desativação dos níveis excitados do íon Tm^{3+} , investigou-se o comportamento do nível 3H_4 por meio da transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ (Shen; Zhou; Lin, 2002; Pollnau et al., 2000).

A Figura 30(a) apresenta as curvas de decaimento de luminescência obtidas sob excitação em 808 nm, monitorando a emissão centrada em aproximadamente 1465 nm, correspondente à transição $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$, localizada na região do infravermelho próximo (NIR). Essa emissão está associada à desativação parcial do nível excitado 3H_4 , o mesmo nível responsável pela emissão em torno de 800 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$), conforme amplamente reportado na literatura (Shen; Zhou; Lin, 2002). A análise conjunta dessas emissões possibilita uma compreensão mais detalhada da dinâmica populacional do nível 3H_4 , bem como da contribuição dos processos de relaxação cruzada do tipo $^3H_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_4$, responsáveis pela redistribuição de população entre os níveis de energia (Wang; Wang; Zhang, 2020; Neto et al., 2024). A Figura 30(b) apresenta os valores médios do tempo de vida experimental (τ_m) obtidos para as diferentes concentrações de Tm^{3+} .

Figura 30 – (a) Curvas de decaimento de luminescência sob excitação em 808 nm, evidenciando a transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ em 1465 nm. (b) Tempo de vida médio (τ_m).



Fonte: O autor.

Embora a literatura relate que o decaimento do nível 3H_4 pode apresentar comportamento não monoexponencial, especialmente em sistemas com maiores concentrações de dopante ou forte interação íon-íon, neste trabalho os decaimentos experimentais foram adequadamente descritos por um modelo exponencial simples (Kindrat et al., 2019; Marek et al., 2019). Esse resultado indica que, nas condições experimentais investigadas, o comportamento cinético do nível 3H_4 pode ser representado por um tempo de vida efetivo único. A Tabela 11 apresenta o tempo de vida obtidos para a transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$.

Tabela 11 – Valores do tempo de vida obtidos para a transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ nas amostras TLZ:Tm³⁺.

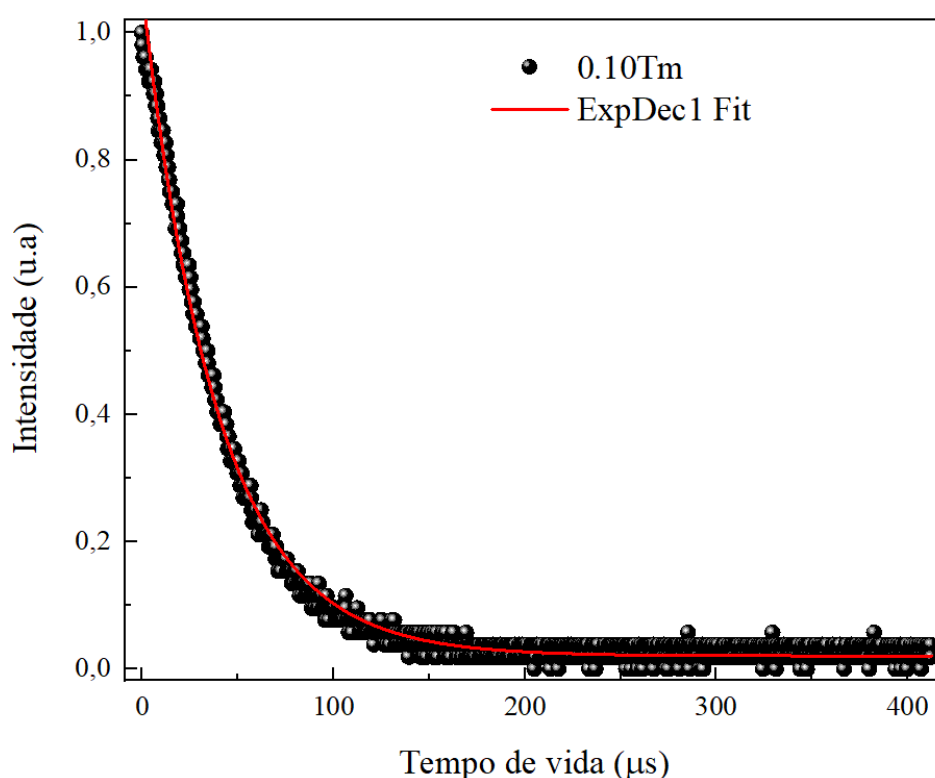
Amostra	${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ (μs)
0.10 Tm	393,1
0.15 Tm	392,2
0.20 Tm	395,5
0.35 Tm	321,6
0.50 Tm	264,7

Fonte: O autor.

Os valores de tempo de vida obtidos para a transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, apresentados na Tabela 11, situam-se na ordem de centenas de microssegundos para todas as amostras analisadas, em concordância com valores reportados na literatura para vidros teluretos dopados com Tm³⁺ (Naftaly; Jha, 2000; Shen; Zhou; Lin, 2002).

Observa-se que, para as amostras com menor concentração de dopante até a amostra 0.20Tm, o tempo de vida permanece praticamente constante, com valores próximos de $390\ \mu\text{s}$, indicando que, nesse regime, os processos de desativação do nível 3H_4 são pouco influenciados pelas interações íon-íon. A partir da amostra 0.35Tm, verifica-se uma redução mais acentuada do tempo de vida, atingindo $264,7\ \mu\text{s}$ para a amostra 0.50Tm. Esse comportamento é atribuído à intensificação dos processos não radiativos, em especial à relaxação cruzada entre íons Tm^{3+} , favorecida pela diminuição da distância média interiônica com o aumento da concentração de dopante, conforme amplamente discutido em estudos espectroscópicos de vidros teluretos dopados com terras raras (Pollnau et al., 2000; Wang; Wang; Zhang, 2020). Os resultados indicam, portanto, que o nível 3H_4 apresenta caráter fortemente sensível à concentração, sendo seu tempo de vida progressivamente reduzido em função do aumento das interações íon-íon no sistema vítreo.

Figura 31 – Curva de decaimento luminescente do nível ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ ajustada por exponencial simples para a amostra 0.10Tm



Fonte: O autor.

O comportamento do decaimento luminescente associado à transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ foi adequadamente descrito por um modelo exponencial simples, conforme apresentado na Figura 31. A boa concordância do ajuste exponencial simples com os dados experimentais sugere que, para as concentrações analisadas, os efeitos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} não introduzem desvios significativos do comportamento monoexponencial, em acordo com

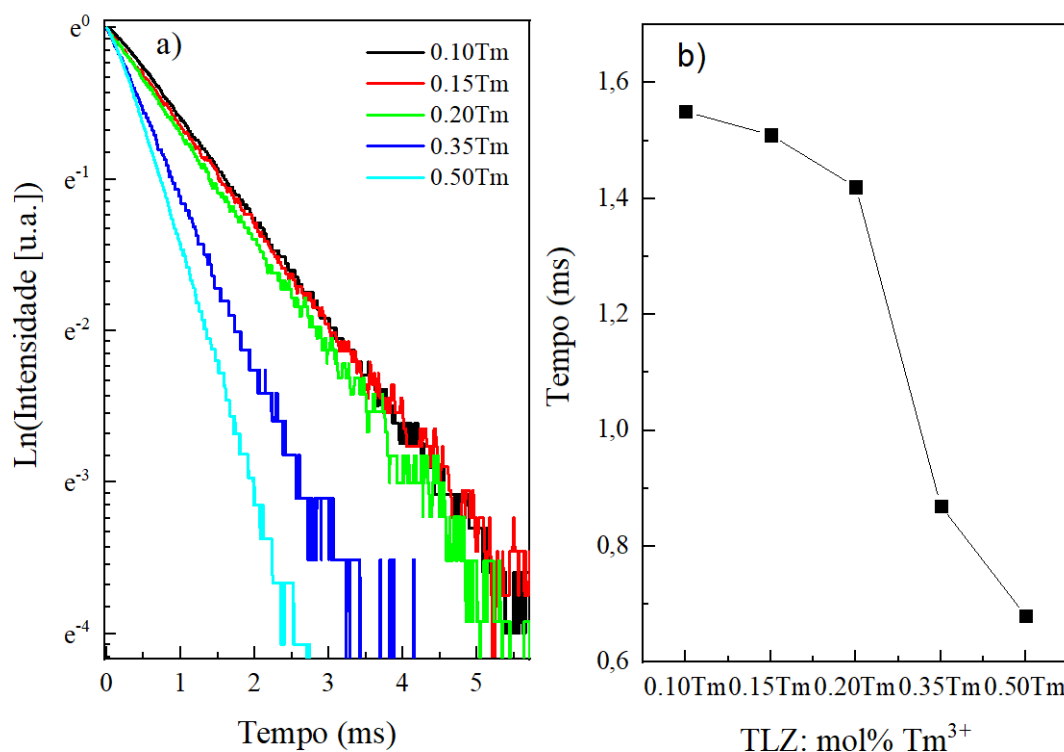
resultados previamente reportados para vidros teluretos dopados com Tm^{3+} (Naftaly; Jha, 2000; Wang; Chen; Lin, 2008).

4.3.6.2 Decaimento ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$

A partir do espectro de emissão no infravermelho próximo, é identificada uma banda intensa centrada em aproximadamente 1800 nm, atribuída à transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ do íon Tm^{3+} . Essa emissão é característica de sistemas dopados com Tm^{3+} excitados em torno de 808 nm e está associada à desativação radiativa do nível 3F_4 para o estado fundamental 3H_6 , sendo amplamente explorada em aplicações fotônicas no infravermelho (Auzel, 2004; Carnall; Fields; Rajnak, 1968; Wang; Wang; Zhang, 2020). Devido ao caráter relativamente isolado desse nível emissor e à menor influência de processos de transferência de energia entre íons, o comportamento cinético do decaimento luminescente é adequadamente descrito por uma exponencial simples (Balaji et al., 2014).

Com base na emissão centrada em aproximadamente 1800 nm, associada à transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, foram registradas as curvas de decaimento de luminescência com o objetivo de determinar o tempo de vida do nível excitado 3F_4 . Os decaimentos experimentais são apresentados na Figura 23(a), enquanto a Figura 23(b) reúne os valores médios do tempo de vida experimental (τ_m) para as diferentes concentrações de Tm^{3+} . Observa-se que a amostra 0.10Tm apresentou o maior tempo de vida ($\tau_m = 1,55$ ms), seguido de uma redução progressiva desse parâmetro com o aumento da concentração de dopante, atingindo $\tau_m = 0,68$ ms para a amostra 0.50Tm.

Figura 32 – a) Curvas de decaimento de luminescência sob excitação em 808 nm, evidenciando a transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ em 1800 nm. b) Tempo de vida médio experimental (τ_m).



Fonte: O autor.

Foram extraídos os valores do tempo de vida médio (τ_m) para cada amostra, conforme apresentado na Tabela 12.

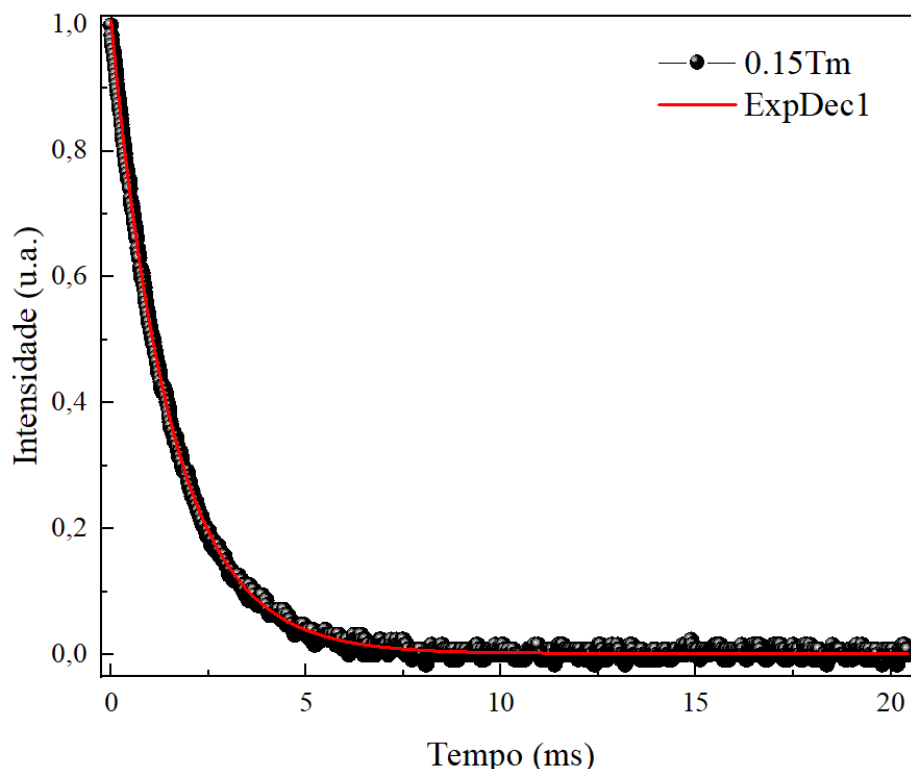
Tabela 12 – Valores do tempo de vida obtidos para a transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ nas amostras TLZ:Tm³⁺.

Amostra	$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (ms)
0.10 Tm	1,55
0.15 Tm	1,51
0.20 Tm	1,42
0.35 Tm	0,87
0.50 Tm	0,68

Fonte: O autor.

A Figura 33 apresenta a curva de decaimento luminescente da transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ para a amostra 0.15Tm, registrada sob excitação em 808 nm. Observa-se que o decaimento experimental é bem descrito por um ajuste exponencial simples, indicando a predominância de processos radiativos na desativação do nível metastável 3F_4 .

Figura 33 – Curva de decaimento luminescente do nível $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ajustada por exponencial simples para a amostra 0.15Tm



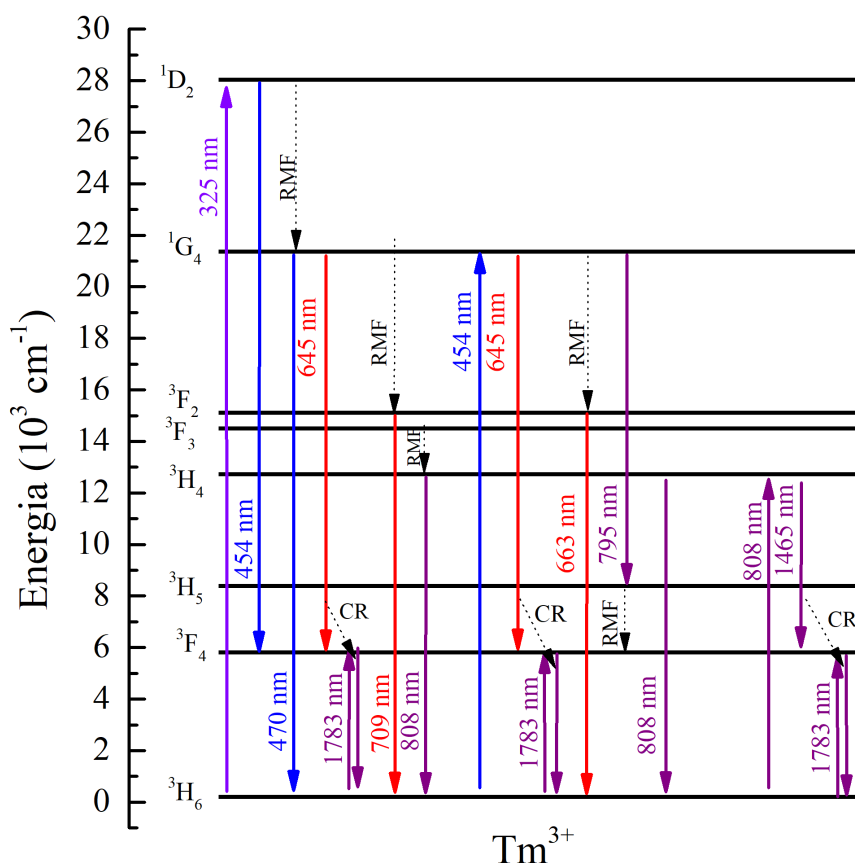
Fonte: O autor.

De forma geral, os resultados obtidos para a emissão associada à transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ evidenciam o papel do nível 3F_4 como um estado eficiente nos vidros TLZ dopados com Tm^{3+} . Os elevados tempos de vida experimentais, da ordem de milissegundo para as menores concentrações de dopante, indicam a predominância de processos radiativos e a baixa influência de mecanismos não radiativos nessa região espectral (Balaji et al., 2014; Ma et al., 2015). Mesmo com o aumento da concentração de Tm^{3+} , observa-se que o tempo de vida permanece relativamente alto, embora apresente redução progressiva, comportamento atribuído à intensificação das interações íon-íon e dos processos de transferência de energia favorecidos pela diminuição da distância média interiônica. Esses resultados confirmam a eficiência da emissão em torno de 1800 nm e reforçam o potencial desses vidros para aplicações fotônicas no infravermelho próximo, particularmente em dispositivos que requerem estados metastáveis com longos tempos de vida.

4.4 Diagrama dos Níveis de Energia

O diagrama esquemático dos níveis de energia e das principais transições radiativas do íon Tm^{3+} nos vidros TLZ é apresentado na Figura 34. Sob excitação em 325, 470 e 808 nm, os íons Tm^{3+} , inicialmente no estado fundamental 3H_6 , são promovidos aos níveis excitados 1D_2 , 1G_4 e 3H_4 , respectivamente.

Figura 34 – Diagrama dos níveis de energia das amostras TLZ: Tm^{3+} quando excitadas em 325, 470 e 808 nm. RMF e RC significam respectivamente relaxação de multifônons e Relaxação cruzada



Fonte: O autor

A partir desses níveis, processos de relaxação multifônons (RMF), representados pelas setas pontilhadas, promovem a redistribuição da população eletrônica entre níveis de menor energia, particularmente os níveis 1D_2 , $^3F_{2,3}$ e 3H_4 . A despopulação radiativa desses níveis resulta na emissão de radiação eletromagnética nas regiões do visível e do infravermelho próximo,

conforme indicado pelas setas contínuas no diagrama.

Além disso, o nível 3F_4 pode ser populado por meio de processos de relaxação cruzada (RC), decorrentes da transferência de energia entre íons Tm^{3+} vizinhos, favorecida pelo aumento da concentração do dopante. Esse nível atua como um importante estado emissor, decaindo radiativamente até o estado fundamental 3H_6 , conforme representado no diagrama.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados, observa-se que a incorporação de Tm_2O_3 no sistema vítreo $65\text{TeO}_2\text{--}15\text{Li}_2\text{O--}20\text{ZnO}$ preserva o caráter amorfo da matriz em toda a faixa de concentração investigada, conforme confirmado pelos difratogramas de raios X. As análises de densidade, volume molar e densidade de empacotamento de oxigênio evidenciaram que a introdução de Tm^{3+} promove reorganizações estruturais na rede vítrea, associadas à modificação do equilíbrio entre unidades TeO_4 e TeO_3 , conforme corroborado pelos espectros Raman. Esses resultados indicam que o Tm^{3+} não atua apenas como dopante espectroscopicamente ativo, mas também influencia diretamente a estrutura local do vidro TLZ.

O comportamento do índice de refração, com valor máximo observado para 0,15 mol% de Tm^{3+} , reforça a sensibilidade da polarizabilidade eletrônica da matriz às alterações estruturais induzidas pelo dopante. Esse resultado é particularmente relevante, pois evidencia uma concentração na qual há reorganização estrutural favorável sem comprometimento da estabilidade vítrea.

Do ponto de vista espectroscópico, as emissões observadas sob excitação em 325 nm, 470 nm e 808 nm permitiram investigar diferentes níveis eletrônicos do Tm^{3+} no sistema TLZ. A emissão associada à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ apresentou dependência do tempo de vida com a concentração, enquanto a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ em 650 nm revelou, por meio do ajuste pelo modelo de Inokuti–Hirayama, que a transferência de energia ocorre predominantemente por interação dipolo–dipolo ($S = 6$). O aumento do parâmetro γDD e a redução da distância média interiônica $\bar{R}$ com o aumento da concentração confirmam o fortalecimento dos mecanismos de relaxação cruzada.

Na região do infravermelho próximo, as emissões $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (1465 nm) e $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (≈ 1800 nm) evidenciaram comportamento majoritariamente radiativo para concentrações entre 0,10 mol% e 0,20 mol%, com máximo do tempo de vida médio em 0,15 mol%. Concentrações superiores mostraram intensificação de processos não radiativos associados à relaxação cruzada $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$, demonstrando que o limite de concentração está diretamente relacionado à distância interiônica e à eficiência de transferência de energia.

Em conclusão, a combinação entre estabilidade estrutural, elevada modificabilidade óptica e comportamento luminescente controlado deixa o sistema $65\text{TeO}_2 - 15\text{Li}_2\text{O} - 20\text{ZnO}$ dopado com Tm_2O_3 como um material promissor para aplicações avançadas em fotônica, com destaque para dispositivos de comunicações ópticas de alta velocidade e tecnologias baseadas em emissões no infravermelho próximo.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante desses resultados promissores, a próxima fase do estudo se estenderá a uma investigação detalhada das propriedades ópticas das amostras de vidro TLZ dopadas com Tm_2O_3 . Essa análise abrangerá:

- **Teoria de Judd-Ofelt:** Será aplicada a teoria de Judd-Ofelt para investigar as interações entre os íons Tm^{3+} e os ligantes.;
- **Eficiência Quântica:** Será determinada a eficiência quântica do nível emissor, relacionando o tempo de vida experimental ao tempo de vida radiativo para avaliar o desempenho luminescente das amostras.
- **Relaxação Multifônon:** Será analisada a contribuição dos processos de relaxação multifônon na dinâmica de decaimento dos níveis excitados, considerando a influência da energia de fônon da matriz vítrea sobre as perdas não radiativas do íon Tm^{3+} .

Essas análises aprofundadas visam proporcionar uma compreensão abrangente e detalhada das propriedades quânticas das amostras, explorando diferentes aspectos que contribuem para o entendimento do comportamento do sistema dopado com Tm_2O_3 . Onde os resultados sugerem que concentrações de até 0.20 mol% maximizam simultaneamente estabilidade estrutural e eficiência fotoluminescente, configurando uma janela ideal para aplicações fotônicas.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, G. P. *Fiber-Optic Communication Systems*. [S.l.]: Wiley, 2012.
- ALFRYYAN, N. et al. Design, synthesis, and characterization of pb-free tellurite glasses for radiation shielding applications. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier, v. 209, p. 110969, 2023.
- ALVES, M. F. R. P. et al. Optical absorption of soda-lime industrial glasses modified with uv-absorbing ions. *Materials Proceedings*, MDPI, v. 8, n. 1, p. 133, 2022.
- ALVES, R. et al. Raman and optical spectroscopy studies in $\text{tm}^{3+}/\text{dy}^{3+}$ -codoped zinc tellurite glasses. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 230, p. 117738, 2021.
- ALZAHIRANI, J. S. et al. A synergistic effect of heavy metal oxides to enhance the physical, optical, and radiation-absorption properties of $\text{teo}_2\text{-li}_2\text{o-bao}$ glasses. *Optik*, Elsevier, v. 261, p. 169189, 2022.
- ANGELL, C. A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, v. 267, p. 1924–1935, 1995.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Thomson Learning, 1976.
- ASHRAF, I.; ALMOEED, S. et al. Enhanced thermal stability and optical properties in $\text{tm}^{3+}/\text{dy}^{3+}$ ions codoped tnbz glasses. *Optik*, Elsevier, v. 131, p. 221–230, 2017.
- AUZEL, F. Compounds with cross-relaxation. *Physical Review*, v. 146, p. 419–424, 1966.
- AUZEL, F. Multiphonon-assisted anti-stokes and stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 12, n. 13, p. 715–722, 1976.
- AUZEL, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 1, p. 139–173, 2004.
- AZZAM, R. M. A.; BASHARA, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*. Amsterdam: North-Holland, 1987. ISBN 9780444870161.
- BALAJI, S. et al. Enhanced 1.8 μm emission in $\text{yb}^{3+}/\text{tm}^{3+}$ co-doped tellurite glass: Effects of yb^{3+} to tm^{3+} energy transfer and back transfer. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 147, p. 112–120, 2014.
- BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. 4. ed. London: McGraw-Hill, 1994.
- BARAG, D.; GILBOA, A. The origins of glassblowing. *Journal of Glass Studies*, 1974.
- BASSAM, S. et al. Effect of tm_2o_3 addition on the physical, structural, elastic, and radiation-resisting attributes of tellurite-based glasses. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier, v. 209, p. 110988, 2023.
- BECKER, P. C.; OLSSON, G.; SIMPSON, J. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology*. [S.l.]: Academic Press, 1999.
- BHATIA, T.; GHOSH, A. Structure of tellurite glasses: A review. *Journal of Materials Science*, v. 23, p. 1237–1244, 1988.

- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. [S.l.]: Springer, 1994.
- BRALY, I. L. et al. Hybrid perovskite films approaching the radiative limit with over 90% photoluminescence quantum efficiency. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 6, p. 355–361, 2018.
- BRENIER, A. et al. Excited-state dynamics of the tm^{3+} ions and $\text{tm}^{3+} \rightarrow \text{ho}^{3+}$ energy transfers in liy^{f4} . *Journal de Physique*, Société française de physique, v. 50, n. 12, p. 1463–1482, 1989.
- BRILL, R. H. *Ancient Glass*. [S.l.]: Corning Museum of Glass, 1999.
- CAMARGO, A. S. S. de. *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}* . 173 f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) — Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2003.
- CANKAYA, H. et al. Comparative spectroscopic investigation of tm^{3+} :tellurite glasses for 2- μm lasing applications. *Applied Sciences*, v. 8, n. 3, p. 1–12, 2018.
- CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. 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*, AIP Publishing, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, 1968.
- CERVANTES-JUÁREZ, E. et al. Up and down-shifting emission properties of novel er^{3+} -doped $\text{cdo-v}_2\text{o}_5\text{-p}_2\text{o}_5$ glass system. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 2, p. 1609–1615, 2019.
- CHANDRASEKHAR, S. Optical amplifiers for high-speed fiber communications. *Optics Express*, 2017.
- CHEN, D. et al. Bi-function tio_2 : $\text{Yb}^{3+}/\text{tm}^{3+}/\text{mn}^{2+}$ -assisted double-layered photoanodes for improving efficiency of dye-sensitized solar cells. *Coatings*, MDPI, v. 12, n. 6, p. 744, 2022.
- CLERMONT-GALLERANDE, J. de et al. New understanding of $\text{teo}_2\text{-zno-na}_2\text{o}$ ternary glass system. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 854, p. 157072, 2021.
- CONNELLY, N. G. et al. (Ed.). *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Iupac recommendations 2005*. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3. ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall, 2001. ISBN 9780201610918.
- DEMAS, J. N.; CROSBY, G. A. The measurement of photoluminescence quantum yields. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 75, p. 991–1024, 1971.
- DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.
- DIAS, D. T. et al. Raman gain coefficient of er^{3+} doped $\text{teo}_2\text{-li}_2\text{o-zno}$ glasses. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 30, n. 18, p. 16917–16921, 2019.
- DIEKE, G. H. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York: Interscience Publishers, 1968.
- DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Classification of simple oxides: A polarizability approach. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 163, n. 1, p. 100–112, 2002.

DOREMUS, R. *Glass Science*. [S.l.]: Wiley, 1994.

DOREMUS, R. H. Optical properties of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 123, p. 1–15, 1994.

DRABIK, J.; KOWALSKI, R.; MARCINIAK, L. Enhancement of the sensitivity of single band ratiometric luminescent nanothermometers based on tb^{3+} ions through activation of the cross relaxation process. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 10, p. 11190, 2020.

DUFFY, J.; INGRAM, M. Establishment of an optical scale for lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 93, n. 24, p. 6448–6454, 1971.

DUFFY, J. A. Optical basicity of inorganic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995.

DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 21, n. 3, p. 373–410, 1976.

EL-MALLAWANY, R. The optical properties of tellurite glasses. *Journal of applied physics*, AIP, v. 72, n. 5, p. 1774–1777, 1992.

EL-MALLAWANY, R. *Tellurite Glasses Handbook*. [S.l.]: CRC Press, 2002.

ELKHOSHKHANY, N.; MARZOUK, S. Y.; SHAHIN, S. Synthesis and optical properties of new fluoro-tellurite glass within (teo₂-zno-lif-nb₂o₅-naf) system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 472, p. 39–45, 2017.

ELLIOTT, S. R. Physics of amorphous materials. *Longman Group, Longman House, Burnt Mill, Harlow, Essex CM 20 2 JE, England*, 1983., 1983.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K. *Introductory Raman Spectroscopy*. 2. ed. San Diego, CA, USA: Academic Press, 2003. ISBN 9780122541056.

FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, Wiley, v. 437, n. 1-2, p. 55–75, 1948.

FREESTONE, I. C. Pliny on roman glassmaking. In: *Archaeology, History and Science*. [S.l.]: Routledge, 2016. p. 77–100.

GELIJA, D. et al. Influence of tm^{3+} concentration on spectroscopic transitions in visible and near-ir range of boro-tellurite glasses. *Optical Materials*, Elsevier, v. 149, p. 115094, 2024.

GMBH, K. . S. *Kit densidade para sólidos e líquidos: instruções para uso*. Alemanha, 0000. 18 p. Versão M/L/S. Manual técnico.

GOMES, J. L. et al. Thermo-structural analysis of teo 2–li 2 o–moo 3 glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 134, p. 1439–1445, 2018.

GOMES, J. L. et al. Correlation between nonbridging oxygens and the thermal and optical properties of the teo₂–li₂o–moo₃ glassy system. *Journal of Materials Research*, Cambridge University Press, v. 30, n. 16, p. 2417–2424, 2015.

GOMES, L. et al. Energy transfer and energy level decay processes in tm^{3+} -doped tellurite glass. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 111, n. 6, p. 063105, 2012.

GONÇALVES, A. et al. Estudo da dependência composicional com as propriedades térmicas e espectroscópicas do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2016.

GONÇALVES, A. et al. A generalized drude–lorentz model for refractive index behavior of tellurite glasses. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 30, p. 16949–16955, 2019.

GONÇALVES, A. et al. Efeito da adição de BaO nas propriedades térmicas e estruturais do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$. *laser*, v. 1, n. 2, p. 12, 2018.

GONÇALVES, A. et al. Luminescence and upconversion processes in Er^{3+} -doped tellurite glasses. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 201, p. 110–114, 2018.

GONÇALVES, A. *Caracterização das propriedades espectroscópicas e termo-ópticas de vidros teluretos $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ dopados com Er_2O_3* . 106 p. Tese (Doutorado em Ciências – Física) — Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2021.

GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1997.

GRUBER, J. B. et al. Efficient infrared-to-visible upconversion in TM^{3+} systems. *Journal of Applied Physics*, v. 90, p. 4723–4733, 2001.

GUNHA, J. V. et al. Thermal, structural and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ glassy system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 30, n. 18, p. 16695–16701, 2019.

GUNHA, J. V. et al. Characterization of oxyfluorotellurite glasses with $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO-LiF}$ composition. *Ceramics International*, Elsevier, v. 48, n. 3, p. 4302–4311, 2022.

GUNHA, J. V. et al. The effect of fluorine replacement on the physical properties of oxyfluorotellurite glasses $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO-ZnF}_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 603, p. 122083, 2023.

GUNHA, J. V. et al. Non-isothermal crystallization of $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 524, p. 119655, 2019.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. [S.l.]: CRC Press, 2005.

HABASHI, F. *Handbook of Extractive Metallurgy*. [S.l.]: Wiley-VCH, 1997.

HARVEY, E. N. *A history of luminescence from the earliest times until 1900*. Philadelphia: The American Philosophical Society, 1957. (Memoir 44).

HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 5, p. 183–202, 2004.

HECHT, E. *Optics*. [S.l.]: Pearson, 2017.

HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; SCHWEIZER, T. Energy transfer processes in rare-earth doped materials: Fundamentals and applications. *Journal of Luminescence*, v. 133, p. 91–104, 2013.

- HEILBRON, J. *The Sun in the Church*. [S.l.]: Harvard University Press, 1999.
- HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Oxford: Clarendon Press, 1989.
- HIMEI, Y. et al. Coordination change of te atoms in binary tellurite glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 177, p. 164–169, 1994.
- HUSSEIN, E. M. A. et al. Optical uv–visible, raman spectroscopy, and gamma irradiation effects on tellurite–borate glass systems. *Optics & Laser Technology*, Elsevier, v. 173, p. 110112, 2024.
- INOKUTI, M.; HIRAYAMA, R. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 43, n. 6, p. 1978–1989, 1965.
- JR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, American Physical Society, v. 127, p. 750–761, 1962.
- JÚNIOR, E. I. Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos 20li2o-80teo2. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2005.
- KAMITSOS, E. I.; KARAKASSIDES, M. A.; CHRYSSIKOS, G. D. Structure of teo2-based glasses studied by raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 126, p. 52–63, 1990.
- KHADIEV, A. et al. Down-conversion based tm3+: Liy1-xybxf4 temperature sensors. *Optical Materials*, Elsevier, v. 134, p. 113118, 2022.
- KINDRAT, I. I. et al. Optical spectroscopy and luminescence properties of a Tm³⁺-doped LiKB₄O₇ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 521, p. 119477, 2019.
- KLINGSHIRN, C. *Semiconductor Optics*. [S.l.]: Springer, 2007.
- KUSUKAWA, S. The invention of the microscope. *Journal of the History of Science*, 2011.
- LACHHEB, R. et al. Characterization of ³⁺ doped tnzl glass laser material. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 161, p. 281–287, 2015.
- LAKOWICZ, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3. ed. New York: Springer, 2006.
- LEE, H. et al. Spectroscopic analysis of tm³⁺-doped tellurite glasses for near-infrared emission. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 498, p. 256–262, 2018.
- LI, M. et al. Investigation on ³⁺-doped silicate glass for 1.8 μm emission. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 132, n. 7, p. 1830–1835, 2012.
- LONG, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2002.
- MA, Y. et al. Increased radiative lifetime of Tm³⁺: ³F₄ → ³H₆ transition in oxyfluoride tellurite glasses. *Materials Research Bulletin*, v. 66, p. 296–301, 2015.

- MAKISHIMA, A.; MACKENZIE, J. D. *The structure and properties of oxide glasses*. [S.l.: s.n.], 1973. 35–45 p.
- MAREK, J. et al. Luminescence and energy transfer processes in Tm^{3+} -doped TeO_2 -based glasses. *Journal of Luminescence*, v. 208, p. 498–505, 2019.
- MARISELVAM, K.; LIU, J. Concentration effect of tm^{3+} ions doped $\text{b}_2\text{o}_3\text{-li}_2\text{co}_3\text{-baco}_3\text{-caf}_2\text{-zno}$ glasses: Blue laser and radiation shielding investigations. *Optics & Laser Technology*, Elsevier, v. 154, p. 108262, 2022.
- MARTINS, V. M. *Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS* . 280 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- MEENA, S. Thermal and physical properties of pm^{3+} ions doped lead lithium bismuth silicate glasses. *J. Pure Appl. Ind. Phys.*, v. 9, n. 11, p. 72–81, 2019.
- MISHRA, M. K. et al. A review for luminescence property of materials, its detection and probabilities for embedding of luminescence with mems technology. *Advanced Materials Letters*, VDGGOOD Technology Factory, v. 12, p. 21051626, 2021.
- MOULTON, P. F. Spectroscopic and laser properties of tm^{3+} in liyf_4 . *Journal of the Optical Society of America B*, v. 3, p. 125–133, 1986.
- MYSEN, B. O. Structure and properties of silicate melts. *Reviews in Mineralogy*, 1998.
- NAFTALY, M.; JHA, A. Optical gain and amplification at 1.47 micron in thulium-doped tellurite glass. *Applied Optics*, v. 39, n. 27, p. 4979–4984, 2000.
- NETO, A. A. S. et al. Structural and optical characterization of tm^{3+} -doped tellurite glasses. *Optical Materials*, v. 154, p. 113610, 2024.
- NETO, M. K. *Introdução ao vidro e sua produção*. 2023. Disponível em: https://wikividros.eesc.usp.br/introducao_ao_vidro_e_sua_producao/historia. Acesso em: 22 jan. 2025.
- NETO, O. C. S. et al. Structural, optical and luminescent properties of tm^{3+} -doped phosphate oxyfluoride glasses for blue emission solid state devices. *Optical Materials*, Elsevier, v. 154, p. 115761, 2024.
- NOVATSKI, A. et al. Thermal and optical properties of lithium-zinc-tellurite glasses. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 231, p. 150–158, 2019.
- OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.
- PALIK, E. D. (Ed.). *Handbook of optical constants of solids*. San Diego: Academic Press, 1997.
- PANTIAN, S. et al. Luminescence and spectroscopic characteristics of zinc barium borotellurite glass doped with tm_2o_3 for optical applications. *Integrated Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 239, n. 1, p. 340–347, 2023.
- PENA, A. P. Correlação stokes-anti-stokes no espalhamento raman de líquidos transparentes. Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

- POLLNAU, M. et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Physical Review B*, v. 61, p. 3337–3346, 2000.
- POPESCU, M. A. *Non-Crystalline Chalcogenides*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2001.
- RAJU, K. et al. Tellurite glasses: structure, properties, and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 250–265, 2017.
- RAWSON, H. Inorganic glass-forming systems. *Academic Press*, 1967.
- RAWSON, H. Properties and structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 1, p. 147–161, 1967.
- RAWSON, H. *Inorganic Glasses*. [S.l.]: Elsevier, 1980.
- RAWSON, H. Oxide glasses. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. [S.l.]: Wiley, 2006.
- RAZUMOV, V. F.; TOVSTUN, S. A. Colloidal quantum dots: 4. colloidal quantum dots and basic photoluminescence laws. *High Energy Chemistry*, Springer, v. 58, n. suppl. 1, p. 539–552, 2024.
- RAZUMOV, V. F.; TOVSTUN, S. A. Spectral features of tm^{3+} in oxide glass matrices. *High Energy Chemistry*, v. 58, n. 1, p. S90–S98, 2024.
- RESHCHIKOV, M. A. Measurement and analysis of photoluminescence in gan. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 129, n. 12, p. 121101, 2021.
- RISEBERG, L. A.; JR, H. W. M. Nonradiative relaxation in rare-earth ions. *Physical Review*, v. 174, p. 429–438, 1968.
- RITLAND, H. The intrinsic viscosity of liquids and the glass transition. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 37, p. 370–377, 1954.
- SANDRINI, M. *Estudo de efeitos de nanopartículas de prata sobre as propriedades espectroscópicas de vidros cálcio boroaluminato dopados com európio*. 110 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- SANGHERA, J. S.; AGGARWAL, I. D. Non-oxide glasses for infrared transmission. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 213–214, p. 63–71, 1997.
- SEKIYA, T. et al. Raman spectra of $\text{mo}_{1/2}\text{teo}_2$ ($m = \text{li, na, k, rb, cs}$ and tl) glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 144, p. 128–144, 1992.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, v. 32, p. 751–767, 1976.
- SHELBY, J. *Introduction to Glass Science and Technology*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005.
- SHEN, S. et al. Compositional effects and spectroscopy of rare earths (er^{3+} , tm^{3+} , and nd^{3+}) in tellurite glasses. *Comptes Rendus Chimie*, Elsevier, v. 5, n. 12, p. 921–938, 2002.

- SHEN, X.; ZHOU, S.; LIN, J. Spectroscopic properties of tm^{3+} -doped tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 311, p. 13–20, 2002.
- SHORTLAND, A.; EREMIN, K. The analysis of second millennium glass from egypt and mesopotamia, part 1: new wds analyses. *Archaeometry*, Wiley Online Library, v. 48, n. 4, p. 581–603, 2006.
- SIBIŃSKI, M. Review of luminescence-based light spectrum modifications methods and materials for photovoltaics applications. *Materials*, MDPI, v. 16, n. 8, p. 3112, 2023.
- SIDEBOTTOM, D. L. Universal approach to ion conduction in glasses. *Physical Review Letters*, v. 82, n. 18, p. 3653–3656, 1997.
- SIDKEY, M. et al. Relaxation of longitudinal ultrasonic waves in some tellurite glasses. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 74, n. 2, p. 222–229, 2002.
- SILVERSTEIN, R. M. et al. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 8. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2014. ISBN 9781118311650.
- SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman Spectroscopy*. [S.l.]: Wiley, 2019.
- SRIVASTAVA, A. M. Optical absorption and charge transfer bands in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 286, p. 1–15, 2001.
- STANWORTH, J. Tellurite glasses. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 169, n. 4301, p. 581–582, 1952.
- STERN, E. Roman glassblowing in theory and practice. *American Journal of Archaeology*, 1999.
- TANABE, S. *Handbook of Optical Materials*. [S.l.]: CRC Press, 2002.
- TANNER, P. A. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. [S.l.]: Springer, 2013.
- TOM, J. *UV–Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications*. 2021. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>. Accessed: 2025-11-04.
- TOMPKINS, H. G.; IRENE, E. A. *Handbook of Ellipsometry*. Norwich, NY, USA: William Andrew Publishing, 2016. ISBN 9780815514992.
- TONG, L. et al. Optical temperature sensing properties of $\text{yb}^{3+}/\text{tm}^{3+}$ co-doped NaLuF_4 crystals. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 17, n. 7, p. 999–1004, 2017.
- TURRELL, G.; CORSET, J. *Raman Spectroscopy*. [S.l.]: Academic Press, 1996.
- VARSHNEYA, A. K. *Fundamentals of inorganic glasses*. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- VARSHNEYA, A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. [S.l.]: Elsevier, 2019.
- WALSH, B. M. et al. Optical properties of tm^{3+} ions in alkali germanate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 352, n. 19-21, p. 5344–5352, 2006.
- WANG, H.; WANG, M.; ZHANG, Q. Spectroscopic properties and energy transfer in tm^{3+} -doped tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 531, p. 119862, 2020.

- WANG, J.; CHEN, G.; LIN, A. Properties of Tm^{3+} -doped tellurite glasses for 1.4 micron amplifier. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 326–331, 2008.
- WEBER, M. J. Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in crystals. *Physical Review*, v. 157, p. 262–272, 1967.
- WEBER, M. J. Rare-earth ions in glass. *Journal of Chemical Physics*, v. 47, p. 2431–2444, 1967.
- WHITEHOUSE, D. *Glass: a short history*. [S.l.]: Smithsonian Inst Press, 2012.
- XIAO, Z. et al. Investigation of structural and optical properties: $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{dy}_2\text{O}_3$ codoping in $\text{p}_2\text{O}_5\text{-mgo-naf-caf}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 601, p. 122068, 2023.
- YU, D.-C. et al. Multi-photon quantum cutting in $\text{gd}_2\text{O}_3\text{:Tm}^{3+}$ to enhance the photo-response of solar cells. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 10, p. e344–e344, 2015.
- YUAN, J.; XIAO, P. Compositional effects of Na_2O , GeO_2 , and Bi_2O_3 on 1.8 μm spectroscopic properties of Tm^{3+} doped zinc tellurite glasses. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 196, p. 281–284, 2018.
- ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- ZAITSSEV, S. V. et al. Radiative and nonradiative recombination in type-II ZnSe/BeTe quantum wells. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 76, n. 3, p. 035312, 2007.
- ZANATTA, A. R.; SCOCA, D.; ALVAREZ, F. A suitable (wide-range+ linear) temperature sensor based on Tm^{3+} ions. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 14113, 2017.
- ZANOTTO, E. D. A nova visão sobre a transição vítrea. *Cerâmica*, v. 44, p. 267–272, 1998.
- ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 471, p. 490–495, 2017.
- ZHANG, Q. et al. Upconversion luminescence in rare-earth-doped materials: Fundamentals and applications. *Chemical Reviews*, American Chemical Society, v. 121, n. 6, p. 3561–3616, 2021.
- ZHANG, S. K. et al. Radiative and nonradiative recombination processes in ZnCdSe/ZnCdMgSe multi-quantum-wells. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 101, n. 2, p. 023111, 2007.
- ZORZO, F. B. et al. Desenvolvimento sustentável e agenda 2030: Uma análise dos indicadores brasileiros. *Revista Gestão e Desenvolvimento*, v. 19, n. 2, p. 160–182, 2022.