

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DO CONHECIMENTO – FÍSICA

GUILHERME TEIXEIRA SANTOS

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE VIDROS TELURETOS DOPADOS
COM Nd^{3+}

PONTA GROSSA

2025

GUILHERME TEIXEIRA SANTOS

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE VIDROS TELURETOS DOPADOS
COM Nd^{3+}

Dissertação apresentada para obtenção do título de
mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Área de Concentração – Física

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andressa Novatski

Coorientador: Prof. Dr. Aloisi Somer

PONTA GROSSA

2025

S237 Santos, Guilherme Teixeira
Caracterização estrutural e óptica de vidros teluretos dopados com íons Nd³⁺ / Guilherme Teixeira Santos. Ponta Grossa, 2025.
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. Neodímio. 2. Propriedades estruturais. 3. Mudança de concentração. 4.
Uv-vis-nir. 5. Judd-ofelt. I. Novatski, Andressa. II. Somer, Aloisi. III. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Física. IV.T.

CDD: 530

TERMO DE APROVAÇÃO

GUILHERME TEIXEIRA SANTOS

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE VIDROS TELURETOS DOPADOS COM ÍONS Nd³⁺

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

Orientadora- Andressa Novatski

Dra. Andressa Novatski – UEPG – Titular/Presidente

Robson Ferrari Muniz

Dr. Robson Ferrari Muniz – UEM – Titular

Jaqueline Valeski Gunha

Dra. Jaqueline Valeski Gunha – UFG – Titular

Ponta Grossa, 16 de maio de 2025.

*Remind yourself that overconfidence is a slow and insidious killer. (Ancestor-Darkest
Dungeon)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Andressa Novatski pelos 7 anos de auxílio e contribuições e por sempre estar presente quando foi necessário. Pela amizade e lembranças que me foram proporcionadas nesses últimos anos.

Ao Prof. Dr. Aloisi Somer pela parceria e ajudas. Por sempre estar lá quando era necessário.

À minha família, por sempre me apoiar e me motivar por toda minha vida. Por não desistir de mim e me dar todo o amor e carinho por todos esses anos. Todos sempre me auxiliando, me ajudando da maneira que for, me levando ao hospital quando problemas vinham até simplesmente me perguntar se tudo está bem.

Aos meus amigos, Othavio Augustus de Jesus de Oliveira e Matheus Menarim Moers por todos os altos e baixos que passamos, pelo apoio, risadas e jogos durante todos esses 13 anos juntos.

Aos meus colegas de laboratório do grupo GPEViM: Jaqueline Valeski Gunha, Giovanny Luttierri Viana e Marcos Vinícius Gauglitz pelo companheirismo e colaborações.

Aos meus amigos do curso de graduação e pós-graduação por sempre estarem juntos quando as coisas ficavam difíceis.

Aos meus amigos a distância: Lucas Henrique Waki, Rômulo César Cardoso Filho, Rodrigo Shoiti Simoes, Fábio Cambui de Melo, Giovanni Pinterich Biazon. Pelos anos de jogos e apoios.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela estrutura e oportunidade para os estudos.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e a PPG ciências/Física que, de maneira direta ou indiretamente, me ajudaram neste processo.

Ao C-LABMU/UEPG e seus funcionários pelo suporte necessário para o desenvolvimento da pesquisa. Ao GNFI-UFAL e seus funcionários pelo suporte no desenvolvimento da na pesquisa.

Ao Laboratório Multiusuário Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMa) da UTFPR, seus funcionários e a Prof^a. Dr^a Daniele Toniolo Dias pelo auxílio na pesquisa.

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

RESUMO

Neste trabalho investigamos as propriedades estruturais e ópticas de vidros teluretos na composição $65\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O-}20\text{ZnO}$ dopados com terra rara Nd_2O_3 nas concentrações de 0,00; 0,25; 0,35; 0,50; 0,75 e 2,00 mol%. As amostras foram preparadas pela técnica de *melting-quenching* e submetidas a caracterização por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), densidade pelo método de Arquimedes, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises ópticas foram realizadas pela espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis-NIR) e a partir disso foram calculados os parâmetros de Judd-Ofelt e os cálculos de taxa de transição. Os resultados de DRX apresentaram um caráter amorfo demonstrando vitrificação. A densidade apresentou comportamento esperado, aumentando o volume molar, massa molar e densidade; foi notado também uma redução da densidade de empacotamento de oxigênio (OPD). Pela Espectroscopia Raman, percebeu-se um aumento das unidades de TeO_3 e TeO_{3+1} juntamente com uma redução das ligações simples Te-O-Te, sendo esse resultante do aumento do dopante na matriz. O estudo do FTIR mostrou uma leve redução das unidades de TeO_4 e das ligações Te-O-Te; ao mesmo tempo, vemos um aumento das unidades de TeO_3 e TeO_{3+1} , confirmando os resultados obtidos na análise de Raman. Pela técnica de DSC percebemos que a amostra possui uma redução de sua estabilidade vítrea em baixas dopagens, a qual aumenta gradativamente com a concentração. Pela técnica de UV-Vis-NIR foi possível observar as transições de absorção características do neodímio; evidenciando a transição hipersensível do Nd^{3+} , partir destes resultados determinamos os parâmetros $\Omega_{2,4,6}$. O Ω_2 apresentou uma redução com a adição do dopante, demonstrando uma tendência à organização da rede; Ω_4 e Ω_6 demonstrou valores decrescentes e concordam aos encontrados na literatura. Também percebemos que para amostras menos dopadas, $\Omega_6 > \Omega_4$ tendenciando ao decaimento para o estado $^4I_{11/2}$, enquanto para amostras mais dopadas observamos que $\Omega_4 > \Omega_6$ tendenciando ao decaimento em $^4I_{9/2}$. Percebemos também o *quenching* das amostras na concentração de 0,50%. A taxa de transição, razão de ramificação e tempo de vida teóricos foram determinados e apresentam uma maior probabilidade de transição ao estado $^4I_{11/2}$ para amostras menos dopadas ($\approx 47,67\%$) e maior probabilidade para o estado fundamental em amostras mais concentradas (47,60%) e um maior tempo de vida médio (287,09 μs) quando comparados a literatura de outros sistemas vítreos com o mesmo dopante. Percebemos uma relação das propriedades térmicas do sistema com as unidades de TeO_3 além de uma melhora das propriedades ópticas com adição do dopante, é também visível uma versatilidade do sistema para sistemas ópticos com a variação de Nd^{3+} .

Palavras-chave: Propriedades estruturais, Neodímio, Mudança de concentração, UV-Vis-NIR, Judd-Ofelt

ABSTRACT

The structural properties of tellurite glasses were studied in this work using the Nd_2O_3 doped composition $65\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O-}20\text{ZnO}$ in concentrations of 0.00; 0.25; 0.35; 0.50; 0.75 and 2.00 mol% as well as the Judd-Ofelt calculations. The samples were prepared by melting quenching technique and submitted to X-Ray Diffraction (XRD), Arquimedes' Density, Raman spectroscopy, Fourier Transform Infrared (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis. Lastly we obtained the optical analysis by Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis-NIR) which was used for the Judd-Ofelt calculations. The DRX results present a typical amorphous nature common in vitreous materials. The density shows a expected behavior with a small increase in molar volume and a higher increase in molar mass, resulting in a density increase with grater quantities of neodymium, we also obtained a decrease in the Oxygen Package Density (OPD). The Raman spectroscopy presented a increase of TeO_3 and TeO_{3+1} units and a reduction of Te-O-Te connections. We also saw a slight reduction in both TeO_4 units and Te-O-Te connections in the FTIR results, is also noted a increase in TeO_3 and TeO_{3+1} structures, confirming the Raman results. By the DSC technique is shown a vitreous stability reduction in low concentrations, which increases when more dopant is added. We observe in UV-Vis-NIR spectroscopy all the standard absorption spectrum, we also indentify the hypersensitive level of Nd^{3+} , given by $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ transition. Using said results we obtained the $\Omega_{2,4,6}$ parameters, Ω_2 presenting a decrease with increased concentrations, tending to a higher matrix organization, Ω_4 and Ω_6 have decreasing behaviors and concur to what was expected. Is also noted that to lower concentrations $\Omega_6 > \Omega_4$, implying in a decay to $^4I_{11/2}$ state, meanwhile to higher concentrations the $\Omega_4 > \Omega_6$ pattern is taken, implying in a decay to the ground state. Is alto taken in account the samples quenching in 0.50% concentration. The theoretical radioactive transition rate, ramification ratio and lifetime were taken and present a increase probability to transition to $^4I_{11/2}$ in lower concentrations ($\approx 47.67\%$) and higher probability do decay to the ground state in higher concentrations ($\approx 47.60\%$), is also taken a higher lifetime ($287.09 \mu\text{s}$) when compared to similar doped materials. The absorption cross section presents a better potential in applied lasers when compared to other tellurite glasses with the same dopant, showing bigger values to lower concentration samples.

Key-words: Tellurite glasses, Structural properties, Nd^{3+} , Concentration change, UV-Vis-NIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) Sólido cristalino com estruturas periódicas e de longo alcance; b) Estrutura vítrea sem estruturas periódicas de longo alcance.	21
Figura 2 – Representação da curva de volume por temperatura da amostra durante o choque térmico.	23
Figura 3 – Estruturas do óxido de telúrio. (a) TeO_4 bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} (c) TeO_3 pirâmide trigonal.	26
Figura 4 – Representação das estruturas de um vidro telureto com ligações equatoriais e axiais com ligações Te-O-Te e TeO_4	26
Figura 5 – Representação dos níveis de energia do neodímio	29
Figura 6 – Deconvolução do hamiltoniano do nível $4f^3$ para o íon Nd^{3+}	31
Figura 7 – Demonstração das emissões partindo do nível $^4\text{F}_{3/2}$	37
Figura 8 – Rampa de aquecimento das amostras para o processo de fusão e tratamento térmico	39
Figura 9 – Amostras de vidros teluretos dopados com Nd^{3+} após o corte e polimento óptico, preparadas para as análises espectroscópicas.	42
Figura 10 – Difratoograma de raios X de todas as amostras estudadas com ausência de picos cristalinos acentuados.	43
Figura 11 – Comportamento das propriedades estruturais, sendo essas: a) Densidade, b) OPD, c) Volume molar e d) Massa molar.	44
Figura 12 – Espectro de deslocamento Raman para as amostras de vidro telureto dopadas com Nd_2O_3 para a) todas as amostras e b) exemplo de deconvolução gaussiana para a amostra Nd075.	47
Figura 13 – Áreas das gaussianas obtidas a partir da deconvoluções gaussianas do espectro de deslocamento Raman.	48
Figura 14 – Espectros de absorção infravermelho analisados por FTIR a) para todas as amostras. b) Demonstração da deconvolução gaussianas aplicadas nos espectros para a amostra Nd200.	49
Figura 15 – Áreas obtidas a partir das gaussianas do FTIR.	50
Figura 16 – Termograma de todas as amostras analisadas por DSC com indicação do eixo exotérmico.	52
Figura 17 – Comparação entre o comportamento da área da banda de 735 cm^{-1} do Raman, em vermelho, com o valor de início de cristalização T_x , em preto, para todas as amostras.	54
Figura 18 – Espectro de absorção no UV-Vis-NIR a) de todas as amostras estudadas. b) Comportamento da absorção integrada do nível hiper-sensível do Nd^{3+} em 585 nm.	55

Figura 19	–Níveis de energia encontrados pela absorções do UV-Vis-NIR.	56
Figura 20	–Valores de Ω_λ encontrados a partir dos cálculos de Judd-Ofelt.	60
Figura 21	–Arranjos dos equipamentos de DSC: a) DSC com compensação de potência; b) DSC com fluxo de calor.	79
Figura 22	–Rampa exemplificando cada temperatura de interesse encontrada pelo DSC.	79
Figura 23	–Demonstração das linhas Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.	81
Figura 24	–Demonstração dos mecanismos de espalhamentos Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh.	82
Figura 25	–Modos vibracionais do tipo <i>stretching</i> e <i>bending</i>	83
Figura 26	–Ilustração do funcionamento de um equipamento de espectroscopia no infravermelho.	83
Figura 27	–Seção de choque de absorção para as amostras estudadas.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Tabela das concentrações das amostras preparadas.	38
Tabela 2	– Valores obtidos de Densidade, Densidade de empacotamento de Oxigênio (OPD), Volume molar (V_M) e Massa molar (M_M) com seus respectivos valores de desvio padrão.	44
Tabela 3	– Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x), pico de cristalização (T_c) e estabilidade vítrea ($\Delta T = T_x - T_g$) obtidos a partir da análise de DSC.	53
Tabela 4	– Transições, comprimento de onda e Energia dos picos observados para o íon de Nd^{3+} na matriz vítrea do vidro telureto estudado.	56
Tabela 5	– Tabela dos elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ das bandas de Nd^{3+} encontradas.	57
Tabela 6	– Valores das forças de oscilador experimental $f_{exp}(J, J')$ e calculada $f_{cal}(J, J')$ de cada amostra para cada transição.	58
Tabela 7	– Apresentação dos resultados da força da transição de dipolo elétrico medido (S_{med}^{DE}) e calculado (S_{cal}^{DE}), desvio padrão médio (δ_{rms}), parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ) e fator de qualidade (Ω_4/Ω_6).	59
Tabela 8	– Valores da probabilidade de transição radioativa ($A_{J',J}$), razão de ramificação ($\beta_{J',J}$) e tempo de vida radioativo (τ_{rad}) das amostras partindo do nível ${}^4F_{3/2}$	62
Tabela 9	– Tabela dos valores de ions cm^3	85
Tabela 10	– Valores das áreas das bandas de cada amostra para cada transição.	85
Tabela 11	– Tabela dos elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ das bandas de Nd^{3+} encontradas.	87

LISTA DE ABREVIATURAS

TLZ	Sistema vítreo composto de 65TeO_2 - $15\text{Li}_2\text{O}$ - 20ZnO
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Infravermelho por Transformada de Fourier)
DRX	Difração de raios x
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
UV-Vis	Ultravioleta e Visível
OPD	<i>Oxygen Packing Density</i> (Densidade de Empacotamento de Oxigênio)
SCL	<i>Super Cooled Liquid</i> (Líquido Súper Resfriado)
NBO	<i>Non Bridging Oxygens</i> (átomos de Oxigênios não ligantes)
JO	Judd-Ofelt
GPEViM	Grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
C-Labmu	Centro de Laboratórios Multiusuários
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
u.a.	Unidades Arbitrárias
TR	Terras Raras
YAG: Nd	Laser cristalino composto de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ com neodímio
PTR	<i>Photo-Thermo-Refractive glass</i> (Vidro foto-térmico-refrativo)
NIR	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho Próximo)

LISTA DE SÍMBOLOS

TeO_2	Dióxido de telúrio
Li_2O	Óxido de lítio
ZnO	Oxido de zinco
V_M	Volume molar
M_M	Massa molar
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
n	Índice de refração linear
cm^{-1}	Unidade de medida em inverso de centímetro
Nd^{3+}	Íon de neodímio
$\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$	Sistema ternário de dióxido de telúrio, óxido de lítio e óxido de bário
$\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$	Sistema ternário de dióxido de telúrio, óxido de lítio e trióxido de molibdênio
$\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$	Sistema ternário de dióxido de telúrio, óxido de lítio e óxido de zinco
$65\text{TeO}_2\text{-15Li}_2\text{O-20ZnO}$	Sistema ternário composto de 65 mol% de dióxido de telúrio, 15 mol % de óxido de lítio e 20 mol % de óxido de zinco
Nd_2O_3	Oxido de neodímio (III)
nm	Unidade de medida em nano metro
TeO_n	Unidade estrutural com um átomo de telúrio e n átomos de oxigênio
TeO_4	Unidade estrutural com um átomo de telúrio e 4 átomos de oxigênio, sendo dois axiais e dois equatoriais

TeO₃₊₁	Unidade estrutural com um átomo de telúrio e 4 átomos de oxigênio, sendo um axiais próximo, um axial distânte e dois equatoriais
TeO₃	Unidade estrutural com um átomo de telúrio e 3 átomos de oxigênio, sendo todos equidistantes
Te-O	Ligação simples covalente entre um atomo de telúrio e um de oxigênio
Te-O-Te	Ligação covalente simples entre dois átomos de Te ligados por um átomo de O
K₂O	Oxido de potássio
TeO₂-Li₂O	Sistêma binário de dióxido de telúrio e óxido de lítio
Tm³⁺	Íon de túlio
Er³⁺	Íon de érbio
Yb³⁺	Íon de itérbio
Sm³⁺	Íon de samário
Tb³⁺	Íon de térbio
Ho³⁺	Íon de hólmio
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>m</i>	Massa do elétron
<i>e</i>	Carga do elétron
<i>n_o</i>	Número de todos os elétrons presentes na configuração eletrônica $4f^3$
<i>r_i</i>	Distância entre os elétrons e o núcleo
<i>Z_{ef}</i>	Carga nuclear efetiva
<i>r_{ij}</i>	Separação inter-eletrônica

V_{C_i}	Perturbação elétrica causada no campo elétrico cristalino
r	Coordenada esférica responsável pela distância radial
(30-x) TeO₂-30B₂O₃-10ZnF₂-30BaO-x	Relação estequiométrica geral do sistema vítreo TBZBa
80TeO₂-10Nb₂O₅-5Li₂O-5K₂O	Relação estequiométrica geral do sistema vítreo TNLK
(80-x)TeO₂-10ZnO-10Na₂O-xNd₂O₃	Relação estequiométrica geral do sistema vítreo TZN dopado com Nd ₂ O ₃
$^{\circ}C$	Unidade de medida de temperatura graus Célcios
cm²	Unidade de medida de área em centímetros
J	Número quântico do momento angular
N	Número de íons por centímetro ³
c	Velocidade da luz
M_{ij}	Matriz N×3 composta pelos valores de U_{λ}
A_{J'J}	Taxa de transição radioativa
J'	Número quântico do momento angular de um nível excitado
(100-x)(65TeO₂-15Li₂O-20ZnO) + Nd₂O₃	Relação estequiométrica geral do sistema vítreo TLZ dopado com Nd ₂ O ₃
g	Unidade de medida de massa em gramas
$^{\circ}C/min$	Unidade de medida de temperatura por tempo graus Celsius por minuto
min	Unidade de medida de tempo em minutos
$^{\circ}$	Unidade de medida em graus

$^{\circ}/\mathbf{min}$

Unidade de medida em graus por minuto

$<$

Menor que

m_R

Massa real

m_A

Massa aparente

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
1.1 HISTÓRICO DOS VIDROS	20
1.2 DEFINIÇÃO DO TERMO VIDRO	20
1.3 FORMAÇÃO DOS VIDROS	21
1.4 VIDROS TELURETOS	23
1.5 NEODÍMIO	28
1.6 VIDROS TELURETOS COM Nd_2O_3	30
1.7 JUDD-OFELT	32
2 MATERIAIS E MÉTODOS	38
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	39
2.3 DENSIDADE, VOLUME MOLAR E DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO DE OXIGÊNIO (OPD)	39
2.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	40
2.4.1 Espectroscopia Raman	40
2.4.2 Espectroscopia No Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR)	41
2.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	41
2.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E PRÓXIMO AO INFRAVERMELHO (UV-Vis-NIR)	41
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	43
3.2 DENSIDADE, VOLUME MOLAR E DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO DE OXIGÊNIO (OPD)	44
3.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	45
3.3.1 Espectroscopia Raman	46
3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
3.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	51
3.5 ABSORÇÃO ÓPTICA NO UV-Vis-NIR	54
3.6 JUDD-OFELT	57
3.7 TAXA DE TRANSIÇÃO ELETRÔNICA, RAZÃO DE RAMIFICAÇÃO E TEMPO DE VIDA	62
4 CONCLUSÃO	64

5 PERSPECTIVAS FUTURAS	66
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICE A TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	78

INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais para aplicações em fotônica e transmissão de dados tem ganhado destaque nas últimas décadas, especialmente diante dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela ONU em 2015. Dentre os 17 objetivos destacados, o 9º é de grande interesse quando há o desenvolvimento de novos materiais para inovação: “Construir infra-estruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação.” Em específico, temos a meta 9-c, a qual é descrita: “Aumentar significativamente o acesso às tecnologias de informação e comunicação e se empenhar para oferecer acesso universal e a preços acessíveis à internet” (1).

Nesse sentido, os vidros teluretos surgem como candidatos favoráveis devido às suas propriedades promissoras, com uma alta estabilidade térmica ($\approx \Delta T \geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) (2), baixa temperatura de fusão ($\approx 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) (2, 3), uma ampla região de transmissão ($\approx 0,35 - 5\text{ }\mu\text{m}$) (4) baixa energia de fônons ($\approx 600 - 850\text{ cm}^{-1}$) (4), alto índice de refração linear (≈ 2) (5, 6, 7, 8) e alta solubilidade para íons terras-raras (4). Estas propriedades fazem desta família de vidros bons candidatos para aplicações ópticas e fabricação de laser (4, 9).

Nos últimos dez anos, o Grupo de Propriedades Eletrônicas e Vibracionais em Materiais (GPEViM-UEPG) vem trabalhando com vidros teluretos em diferentes composições, como por exemplo na matriz vítrea $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$ (10, 11), $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$ (12) e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ (13). A partir dessa investigação, foi encontrado que o sistema ternário $65\text{TeO}_2\text{-15Li}_2\text{O-20ZnO}$ (TLZ) possui boas propriedades ópticas e térmicas para dopagem com íons terras-raras (13, 14, 15, 16).

Estudos recentes têm demonstrado que o íon terra-rara Nd^{3+} incorporado em matrizes vítreas resultaram em várias aplicabilidades distintas, como lasers usados no tratamento odontológico e cirúrgicos (17, 18), remoção de tatuagem e cicatrizes faciais (19), limpeza arterial (20), entre outras. Essas aplicações são possíveis pelas suas propriedades ópticas conhecidas por melhorar a eficiência de emissão laser por possuir uma ampla banda de absorção, expandindo do ultravioleta até o infravermelho próximo (NIR) (1060 nm) (21, 22), larga banda de seção de choque de absorção ($\approx 25 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$) (23, 24).

Outra grande vantagem desse terra-rara é sua alta eficiência quântica radiativa (25), a qual é promissora na aplicação de painéis solares (26). Essa propriedade se dá pela sua ampla absorção na região do NIR em 0,9; 1,06 e 1,34 μm relativas às transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{9/2}$, respectivamente (21, 27). Pesquisas também mostram que há alta intensidade de fluorescência na região de 1,06 μm , sendo essa promissora para aplicação de laser de alta potência (28, 25). Esse material também é promissor quando aplicado em amplificadores de sinais de banda O (O-band) na faixa de 1,34 μm (29, 30), enquanto isso sua emissão em 0,9 μm permite a fabricação de aparatos de emissão de

radiação azul quando é utilizado a integração monolítica (31, 32).

Embora o íon Nd^{3+} seja amplamente estudado em diferentes vidros, a influência deste terra rara na matriz vítrea TLZ ainda não foi analisada. Considerando as propriedades favoráveis dos vidros teluretos para aplicações ópticas, entender as implicações da dopagem de diferentes concentrações de Nd_2O_3 na estrutura, estabilidade térmica e o desempenho óptico se torna primordial. Portanto, a compreensão desses efeitos é essencial para a otimização dos materiais como meio ativo de lasers ou amplificadores ópticos.

O objetivo geral do trabalho é analisar a influência da dopagem com diferentes concentrações de Nd_2O_3 nas propriedades estruturais, térmicas e ópticas do sistema vítreo $65\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O-}20\text{ZnO}$ (TLZ). Dessa forma, nós:

- Produzimos amostras da matriz vítrea $65\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O-}20\text{ZnO}$ (TLZ) dopadas com diferentes concentrações de Nd_2O_3 .
- Caracterizamos as propriedades estruturais das amostras pelas técnicas de Densidade por Arquimedes, Difração de raios X, Espectroscopia Raman e no infravermelho por transformada de Fourier.
- Avaliamos o comportamento térmico das amostras por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Analisamos as propriedades ópticas das amostras utilizando espectroscopia UV-Vis-NIR para obter a absorção das amostras e a partir desses dados calcular os parâmetros de Judd-Ofelt e taxa de transição.
- Investigamos a relação entre a concentração de dopante e o desempenho óptico, incluindo parâmetros como força do oscilador, seção de choque e tempo de vida radiativo teoricamente.

Para tanto, esta dissertação está organizada em uma introdução, sendo essa a parte atual do texto, quatro capítulos e seis apêndices.

O Capítulo 1 apresenta a fundamentação teórica abordando o histórico e a definição dos vidros, com ênfase nas propriedades dos vidros teluretos, destacando sua estrutura, métodos de formação e aplicações. Também são discutidas as características do elemento neodímio, suas propriedades ópticas relevantes e sua interação em matrizes vítreas. Por fim, explora-se a teoria de Judd-Ofelt, fundamental para a análise das propriedades ópticas dos íons terras-raras dopados em vidros.

O Capítulo 2 descreve os procedimentos experimentais utilizados no estudo. São apresentados o método de preparação das amostras da matriz TLZ dopadas com diferentes concentrações de Nd_2O_3 e as técnicas de caracterização aplicadas. Entre elas, destacam-se

a difração de raios X (DRX), a espectroscopia Raman, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a espectroscopia UV-Vis-NIR, fundamentais para a análise das propriedades estruturais, térmicas e ópticas das amostras.

No Capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização. São analisadas as alterações estruturais provocadas pela dopagem com Nd_2O_3 , as variações nas propriedades térmicas das amostras e o comportamento óptico, incluindo a determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt. A discussão dos resultados é realizada de forma comparativa com dados da literatura, buscando compreender as relações entre a concentração de dopante e o desempenho das amostras.

Por fim, o Capítulo 4 reúne as conclusões do trabalho, sintetizando os principais resultados encontrados e a relação entre a dopagem com Nd^{3+} e as propriedades estruturais, térmicas e ópticas do sistema TLZ. São também apontadas as implicações dos resultados para futuras aplicações em dispositivos ópticos.

Os apêndices apresentam informações complementares sobre as técnicas de caracterização utilizadas na pesquisa, detalhando os fundamentos teóricos, os procedimentos experimentais e os cálculos envolvidos de $\text{íons}/\text{cm}^3$ e o método de obtenção da seção de choque de absorção, conceitos estes aplicados no estudo.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 HISTÓRICO DOS VIDROS

A origem da primeira formação de vidros relatada na literatura ainda é muito incerta, pois é um dos materiais mais antigos na história humana. Formado primariamente por fusão de matérias-primas como areia de praias e alguma fonte de cal ou magnésio alcalino (33). Existem hipóteses citando que na enciclopédia *Naturalis Historia de Plínio*, escrita na época romana, foram os fenícios que descobriram a criação dos primeiros vidros: por volta de 7000 a.C., ao desembarcarem nas praias da Síria, os fenícios faziam fogões na própria areia, e então notaram que se formava uma estrutura sólida em torno de onde o fogão era posicionado (34). Por volta de 100 d.C., a técnica de sopro de vidro foi descoberta, a qual expandiu consideravelmente a aplicação e utilização de vidros, sendo algumas delas jarra, garrafas, taças, entre outros, os quais facilitaram e aprimoraram o estilo de vida das pessoas da época. Próximo a essa época também foi desenvolvido vidro laminado, permitindo a criação de janelas e lanternas fechadas. A aplicação de vidros como decoração foi mais visível durante o Império Romano, sendo utilizado para a criação de joias, vasos e ânforas. Durante o século XV, igrejas e catedrais começaram a estudar a criação de vidros, e esse estudo resultou principalmente em vidros coloridos utilizados nos vitrais das igrejas (34).

Um dos primeiros estudos para a criação de aparelhos ópticos, como microscópios (1881) e fibras ópticas (1970) foram realizados em torno dos séculos XIX e XX. Após esses estudos serem publicados, a pesquisa de vidros e suas propriedades estruturais e ópticas foi expandida pela sua alta aplicabilidade e versatilidade (34).

1.2 DEFINIÇÃO DO TERMO VIDRO

Muitas definições de vidro foram dadas ao longo do tempo, essas definições variam dependendo do conhecimento sobre a estrutura e formação na época da pesquisa. As primeiras definições foram do século XX onde citavam o vidro como: "Um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização"(35) ou ainda como: "Um fundido comum constituído de cristais altamente dispersos"(35).

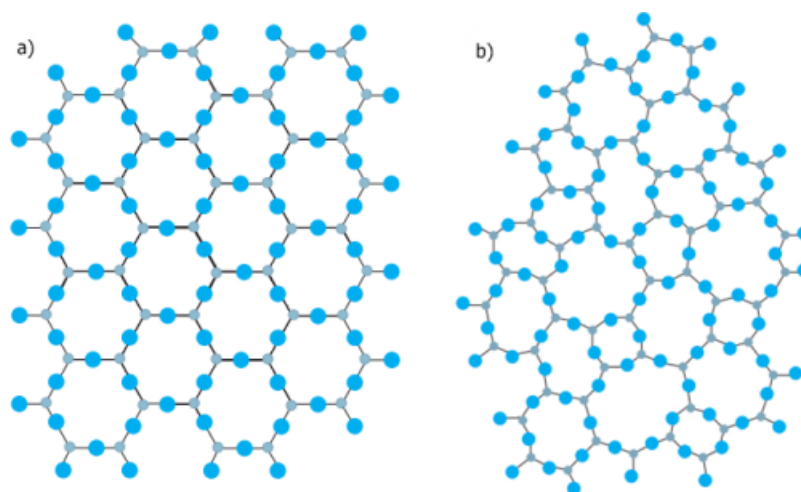
Ambos foram abandonados, pois o método de fusão-resfriamento não é a única hipótese possível para explicar a estrutura vítrea. Em 1932, Zachariasen (36) propôs que o arranjo em vidros é caracterizado por: "Uma rede tridimensional, com ausência de simetria e periodicidade."

Além disso, ele propôs que as forças interatômicas eram comparáveis às de um cristal correspondente. Com a evolução dos métodos espectroscópicos, como a difração de raios X e outros métodos de análise estrutural, foi possível confirmar a ausência de ordem de longo alcance nesses materiais. Atualmente, Zanotto e Mauro (37) definem o vidro de maneira mais aceitável:

Vidro é um estado da matéria condensada em não equilíbrio e não cristalina que exibe transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à de seus líquidos super-resfriados de origem (SCL), e eles relaxam espontaneamente ao estado de SCL. Seu destino final é solidificar, isto é, cristalizar.

A figura 1 demonstra uma representação simplificada da diferença entre uma estrutura cristalina e uma vítrea. Enquanto o cristal apresenta simetria em sua estrutura, o vidro é caracterizado pela sua desordem, o que implica em uma ausência de periodicidade.

Figura 1 – a) Sólido cristalino com estruturas periódicas e de longo alcance; b) Estrutura vítrea sem estruturas periódicas de longo alcance.



Fonte: Adaptado. (36)

1.3 FORMAÇÃO DOS VIDROS

Vidros podem ser definidos como um tipo de sólido não-cristalino, sólido amorfo ou material vítreo, porém um ponto importante a realçar que a principal diferença entre vidros e cristais, definido pelo artigo *The Atomic Arrangement in Glass* (O Arranjo Atômico em Vidros) de Zachariasen (36), é que a simetria e periodicidade são o ponto chave para a distinção entre ambos (38). Zachariasen observou que há regras necessárias para a formação de um material vítreo, sendo algumas delas (36, 39):

- 1. O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois cátodos;

- 2. O núcleo dos átomos de oxigênio em torno dos cátodos devem ser pequenos;
- 3. Os poliedros de oxigênios podem compartilhar vértices, mas não faces ou arestas;
- 4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados;
- 5. A amostra deve conter alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios na forma de tetraedros ou de triângulos, sendo que essas estruturas podem compartilhar apenas vértices entre si;
- 6. Alguns dos átomos de oxigênio podem se ligar a dois cátions na rede, porém podem fazer ligação com outros cátions.

Com isso podemos dizer que um componente óxido dentro de uma matriz vítrea pode ser categorizado em três possíveis categorias: óxidos formadores de rede, óxidos modificadores de rede e óxidos intermediários.

Óxidos formadores de rede são componentes que tem a capacidade de se tornar vidros por si só, exemplos de óxidos que tem essa capacidade são SiO_2 (40), TeO_2 (41, 42) e GeO_2 (43).

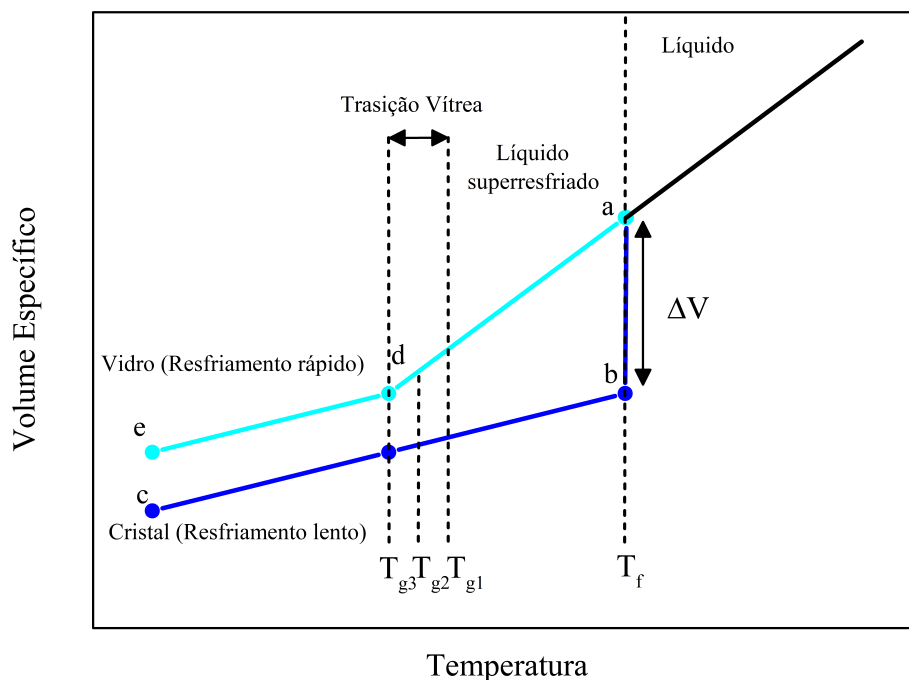
Quando um material não é capaz de formar um vidro por si só mas, quando inserido juntamente a um óxido formador, tem a capacidade de formar imperfeições ou vacâncias na estrutura podemos classifica-lo como um óxido modificador, exemplos desses óxidos são Li_2 (44), Na_2O (45), BaO (46, 47) e CaO (48).

Por fim temos óxidos que sozinhos não conseguem formar vidros porém, quando adicionados a uma matriz que tem a capacidade de vitrificar, são capazes de ajudar na formação e podem provocar mudanças semelhantes aos óxidos modificadores. Esses materiais são nominados como óxidos intermediários, exemplos desse material são ZnO (44), TiO_2 (47), B_2O_3 (49) e PbO (50).

Zachariasen observou também que apenas essas regras não garantiam a formação de um vidro, é necessário que o material seja fundido e resfriado à temperaturas adequadas para que a vitrificação seja garantida. O diagrama ilustrado na Figura 2 representa a diferença no processo de obtenção de um cristal e de um vidro a partir de um material fundido.

O material parte do estado líquido, com alta temperatura e alto volume específico, e a mesma vai resfriando até chegar no ponto a, onde pode ocorrer dois fenômenos. O primeiro processo que pode ocorrer é o de cristalização. Esse processo ocorre quando o material passa pelo caminho a $\rightarrow$ b $\rightarrow$ c, quando ocorre uma contração no material na linha a-b. Nesse caso, o volume irá reduzir pela baixa taxa de resfriamento do material, o que permite o material se organizar, conhecido como arranjo atômico do material.

Figura 2 – Representação da curva de volume por temperatura da amostra durante o choque térmico.



Fonte: O autor

O segundo processo é o de vitrificação, nesse processo o material passa pelos pontos a -> d -> e, passando por um estado de super-resfriamento, esse estado se dá pelo choque térmico, onde a amostra passa abruptamente de sua temperatura de fusão (T_f) para uma temperatura menor, normalmente denominada como temperatura de transição vítrea (T_g). Essa transição permite ao material ter um decréscimo de volume constante do estado líquido até o estado super-resfriado. Quando atinge a linha d-e, ocorre uma coesão estrutural do vidro, e como ele não teve tempo de se organizar pelo choque térmico, resulta em uma estrutura desordenada, logo resultando em um material vítreo (37, 51).

1.4 VIDROS TELURETOS

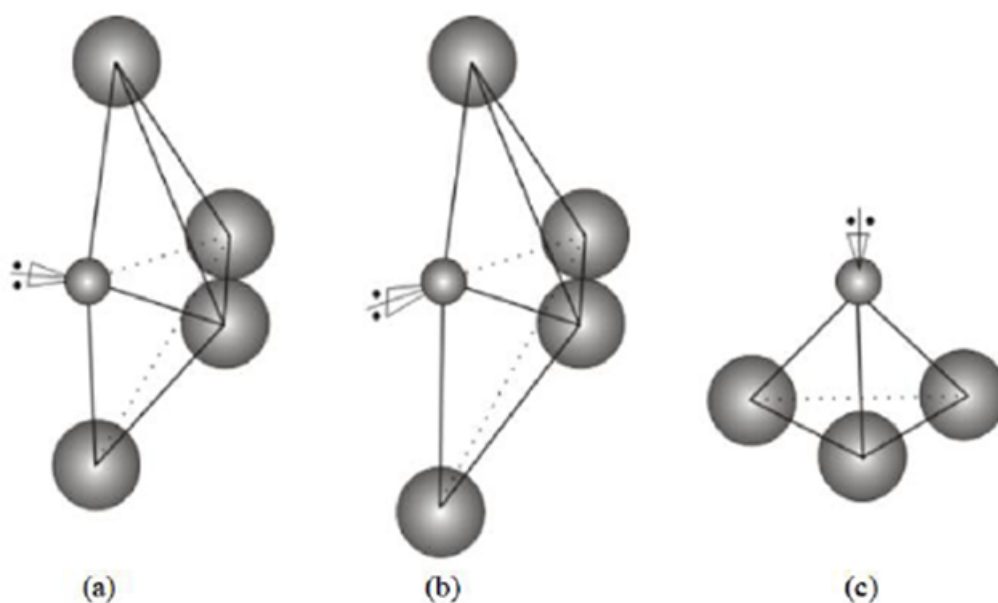
Vidros teluretos possuem como principal material de sua composição o dióxido de telúrio (TeO_2). Na literatura, o TeO_2 cristalino apresenta duas formas mais estáveis, sendo essas o $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelureto), conhecido como uma estrutura tetragonal, e o $\beta\text{-TeO}_2$ (telureto), sendo esse uma estrutura ortorrômbica (9, 14, 52). Em materiais vítreos, normalmente se é encontrado $\alpha\text{-TeO}_2$, normalmente presente em três estruturas distintas, sendo essas denominadas TeO_n , sendo $n = 4, 3+1$ e 3. A representação dessas três estruturas está ilustrada na figura 3. Vidros teluretos possuem como principal material de sua composição o dióxido de telúrio (TeO_2). Na literatura, o TeO_2 cristalino apresenta duas formas mais estáveis, sendo essas o $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelureto), conhecido como uma estrutura tetragonal, e o $\beta\text{-TeO}_2$ (telureto), sendo esse uma estrutura ortorrômbica (9, 14, 52).

distintas, sendo essas denominadas TeO_n , sendo $n = 4, 3+1$ e 3 . A representação dessas três estruturas está ilustrada na figura 3. Vidros teluretos possuem como principal material de sua composição o dióxido de telúrio (TeO_2). Na literatura, o TeO_2 cristalino apresenta duas formas mais estáveis, sendo essas o $\alpha-TeO_2$ (paratelureto), conhecido como uma estrutura tetragonal, e o $\beta-TeO_2$ (telureto), sendo esse uma estrutura ortorrômbica (9, 14, 52). Em materiais vítreos, normalmente se é encontrado $\alpha-TeO_2$, normalmente presente em três estruturas distintas, sendo essas denominadas TeO_n , sendo $n = 4, 3+1$ e 3 . A representação dessas três estruturas está ilustrada na figura 3. Vidros teluretos possuem como principal material de sua composição o dióxido de telúrio (TeO_2). Na literatura, o TeO_2 cristalino apresenta duas formas mais estáveis, sendo essas o $\alpha-TeO_2$ (paratelureto), conhecido como uma estrutura tetragonal, e o $\beta-TeO_2$ (telureto), sendo esse uma estrutura ortorrômbica (9, 14, 52). Em materiais vítreos, normalmente se é encontrado $\alpha-TeO_2$, normalmente presente em três estruturas distintas, sendo essas denominadas TeO_n , sendo $n = 4, 3+1$ e 3 . A representação dessas três estruturas está ilustrada na figura 3. Vidros teluretos possuem como principal material de sua composição o dióxido de telúrio (TeO_2). Na literatura, o TeO_2 cristalino apresenta duas formas mais estáveis, sendo essas o $\alpha-TeO_2$ (paratelureto), conhecido como uma estrutura tetragonal, e o $\beta-TeO_2$ (telureto), sendo esse uma estrutura ortorrômbica (9, 14, 52). Em materiais vítreos, normalmente se é encontrado $\alpha-TeO_2$, normalmente presente em três estruturas distintas, sendo essas denominadas TeO_n , sendo $n = 4, 3+1$ e 3 . A representação dessas três estruturas está ilustrada na figura 3. Vidros teluretos possuem como principal material de sua composição o dióxido de telúrio (TeO_2). Na literatura, o TeO_2 cristalino apresenta duas formas mais estáveis, sendo essas o $\alpha-TeO_2$ (paratelureto), conhecido como uma estrutura tetragonal, e o $\beta-TeO_2$ (telureto), sendo esse uma estrutura ortorrômbica (9, 14, 52). Em materiais vítreos, normalmente se é encontrado $\alpha-TeO_2$, normalmente presente em três estruturas distintas, sendo essas denominadas TeO_n , sendo $n = 4, 3+1$ e 3 . A representação dessas três estruturas está ilustrada na figura 3.

A Figura 3-a) mostra um telúrio na forma bipirâmide trigonal (TeO_4), onde o telúrio está no centro da estrutura, com 2 átomos de oxigênio axiais ($2,08 \text{ \AA}$) e 2 átomos de oxigênio equatoriais ($1,90 \text{ \AA}$). A Figura 3-c) mostra a coordenação TeO_3 , ou seja, as três ligações de Te-O apresentam uma distância curta ($1,88 \text{ \AA}$) comparada à estrutura original. A Figura 3-b) mostra a coordenação do telúrio com valor intermediário entre 3 e 4. É um poliedro de TeO_{3+1} assimétrico onde a distância de uma das ligações axiais é maior comparada às outras ($\geq 2,20 \text{ \AA}$) (14, 53, 54).

A Figura 4 apresenta uma representação esquemática da estrutura de um vidro telureto, evidenciando as unidades TeO_4 e as ligações simples entre estruturas (Te–O–Te). Observam-se as ligações axiais, representadas pelo símbolo ax , e equatoriais, representadas pelo símbolo eq , características da coordenação do telúrio, sendo essas essenciais para a formação da rede vítrea. Essa organização estrutural influencia diretamente as

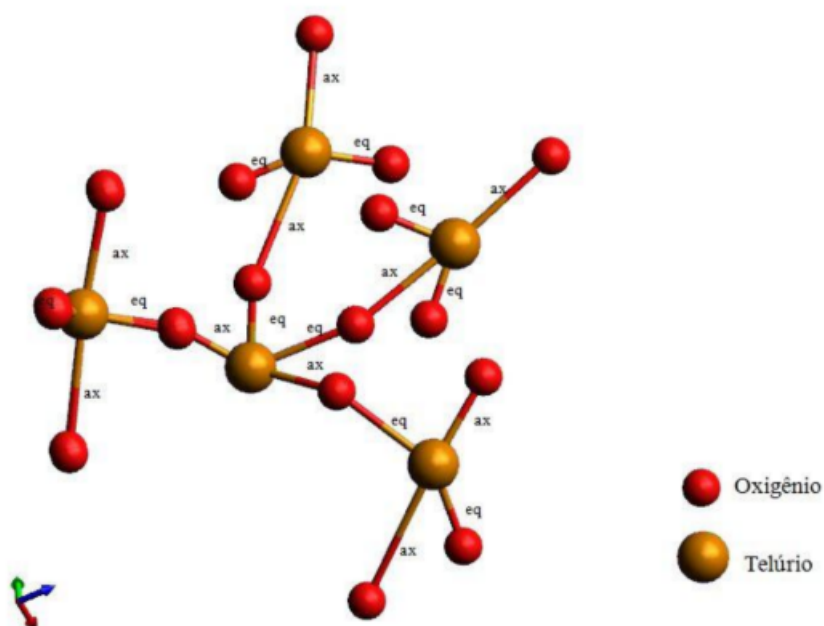
Figura 3 – Estruturas do óxido de telúrio. (a) TeO_4 bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} (c) TeO_3 pirâmide trigonal.



Fonte: Adaptado de (38).

propriedades físico-químicas do material (55).

Figura 4 – Representação das estruturas de um vidro telureto com ligações equatoriais e axiais com ligações Te-O-Te e TeO_4 .



Fonte: Adaptado de (55).

O TeO_2 vítreo é obtido apenas quando existe uma taxa de resfriamento muito alta, partindo de $700\text{ }^\circ\text{C}$ a $726,85\text{ }^\circ\text{C/s}$ (10^3K/s) (9), assim sendo, não é possível obter esse ma-

terial utilizando o método padrão de *melt quenching*. Dessa forma, são adicionados outros óxidos modificadores (Li_2O , Na_2O , K_2O) para reduzir a dependência de uma resfriamento tão rápido, permitindo a vitrificação do vidro pelo método de *melting quenching*(9, 56)

Na literatura consta que para o sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ obtemos uma redução da transição vítrea das amostras, além de uma diminuição do índice de refração com adição do Li_2O (41), quando comparado ao TeO_2 vítreo. Sabemos também que a adição desse óxido interage com as estruturas de telúrio, modificando a matriz, transformando os TeO_4 em unidades TeO_{3+1} e, eventualmente, quebrando-as, resultando em estruturas de TeO_3 (42, 44, 57). Esse comportamento foi observado por Sekiya e colaboradores (42, 58) na qual a adição do óxido resultava em um estiramento e, eventualmente, quebra de unidades TeO_4 , resultando em um aumento das unidades de TeO_{3+1} , TeO_3 e oxigênios não ligados no sistema. A formação dessas unidades estruturais se deve ao fato de um vidro de telúrio puro não possuir oxigênios não ligados (NBOs) em sua rede; já quando adicionamos o óxido modificador, esse começa a interagir com oxigênios da rede, podendo resultar em uma quebra das ligações de telúrio (54, 59).

A adição de ZnO em vidros teluretos na matriz é conhecida por uma melhora na durabilidade química da amostra (4), além de um aumento na temperatura de transição vítrea (60). Também é conhecido que a adição desse óxido na rede pode criar ligações complexas compostas do ZnO com uma ligação com o TeO_4 ou com duas ligações com TeO_{3+1} ou TeO_3 , essa unidade é conhecida como unidade $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ (44, 61). Foi reportado também que em vidros $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ o zinco não se comporta ainda como formador para baixas concentrações de ZnO (< 10 mol%) (62), apenas para concentrações partindo de 40 mol% começam a trabalhar como formador. De forma semelhante para vidros $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ o limite de modificador é de < 5 mol% enquanto percebe-se formação em concentrações partindo de 10 mol% (63)

A vantagem de utilizar uma composição de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ (TLZ) é devida às propriedades promissoras para aplicações ópticas (15, 44, 64) como, por exemplo, fibras ópticas. Também podemos citar sua alta estabilidade térmica ($\approx \Delta T \geq 80$ °C) (2, 13, 44, 54, 65, 66), baixa temperatura de fusão se comparados a vidros silicatos (≈ 680 °C) (2, 3, 5, 6), ampla janela de transmissão óptica (≈ 350 nm - $5 \mu\text{m}$) (4, 3, 5, 6, 66), alto índice de refração linear ($n > 2$) (5, 9) e, mais importante para esse trabalho, alta solubilidade a íons terras-raras (4, 10). Essa alta solubilidade já é um tópico amplamente estudado em vidros teluretos de diversas composições, sendo alguns dos principais dopantes estudados os íons Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Ho^{3+} (67, 68, 69, 70, 71, 72, 73).

1.5 NEODÍMIO

Em 1841, Carl Mosander descobriu um elemento extremamente similar ao lantânio e o chamou de didímio e, até 1885, acreditava-se que esse material era apenas um composto único, até o químico Welsbach, em Viena, separar esse material, resultando nos materiais conhecidos hoje como neodímio e praseodímio, e uma separação mais refinada ocorreu apenas em 1925. O nome neodímio foi dado pela junção de duas palavras; a primeira foi "neos" (novo em grego) escolhida por ter sido descoberto um novo material, a segunda palavra foi "didymos" (gêmiões em grego) pelo fato de, pelo mal-entendimento, acreditar-se que os dois materiais seriam apenas um, dando então o nome de "neodímio". Como esse terra rara é resultante da separação de um material, ele nunca é encontrado *in natura*, normalmente é encontrado misturado em areia de monazita e bastnasita (74).

O neodímio, após a separação, se apresenta em cinco isótopos estáveis, sendo esses o ^{142}Nd (o mais abundante), ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd e ^{148}Nd e dois radioisótopos dados por ^{144}Nd e ^{150}Nd (75).

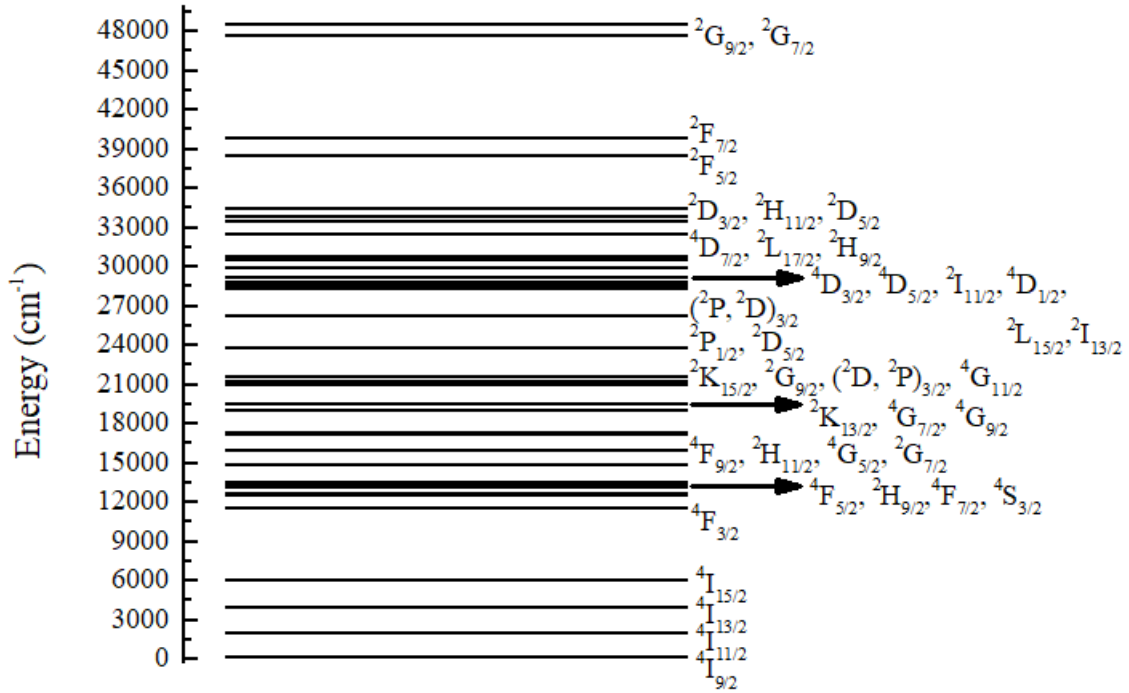
Entre os terras raras mais promissoras na aplicação em materiais de laser de estado sólido de alta potência, dispositivos fotônicos e sensores de temperatura (21, 22, 32), o neodímio se coloca em uma posição de alto interesse por suas propriedades inerentes. Entre as propriedades mais destacáveis estão seu largo espectro de absorção (76) no alcance de 400 a 950 nm, uma das emissões estimuladas mais largas dentre os vidros dopados conhecidos ($3,1 - 8,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) (76, 77) e sua alta aplicabilidade em lasers (17, 18, 19, 78) principalmente pela sua alta absorção em $^4G_{5/2}$ e seu decaimento característico de $^4F_{3/2}$, sendo essa uma das mais estudadas na maioria dos lasers conhecidos que foram dopados com Nd^{3+} (79, 80, 81).

A absorção na região de 585 nm é conhecida pela transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ou $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$, considerando que esse nível é degenerado e difícil de separar de maneiras convencionais. Essa transição é conhecida como a transição hipersensível quadripolar do neodímio, e possui o maior valor de absorção entre todas as encontradas para esse terra rara na literatura (82). A alta absorção se dá pela alta polarizabilidade entre a matriz estudada e o terra rara escolhido, regido pela grande covalência e alto índice de refração (83).

A figura 5 representa os níveis de energia do neodímio

As emissões mais notórias dos materiais dopados com esse TR estão em 880, 1060 e 1340 nm, sendo cada uma dessas emissões representadas pelas transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, respectivamente. Dessas transições, a em 1060 nm é a mais influente por apresentar alta intensidade de fluorescência, a qual pode ser aplicação de laser de alta potência (25, 28). Enquanto na forma de óxido, o neodímio possui

Figura 5 – Representação dos níveis de energia do neodímio



Fonte: Adaptado de (84)

configuração eletrônica $4f^4 6s^2$, porém quando estudamos sistemas vítreos ou cristalinos normalmente consideramos o terra rara em sua forma de íon (Nd^{3+}), o qual possui a configuração eletrônica $4f^3$, isso permite sua deconvolução hamiltoniana, sendo essa conhecida na literatura (30, 85, 86), e suas degenerescências sejam abertas da seguinte forma:

$$H = H_H + H_{coul} + H_{SO} + H_{CF} \quad (1.1)$$

Da esquerda para direita temos as contribuições discretas e individuais da energia cinética e potencial do hidrogênio (H_H). O segundo termo (H_{coul}) representa o hamiltoniano responsável pelas repulsões coulombianas dos pares de elétrons. Em seguida temos as interações de spin eletrônico e momento angular orbital (H_{SO}). Por fim, o último termo define as perturbações elétricas causadas pelo campo cristalino que rodeia o íon terra-rara (85, 87).

Os valores de cada termo desse hamiltoniano serão demonstrados a seguir, iniciando com H_H temos:

$$H_H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^{n_o} \nabla_i^2 - Z_{ef} \sum_i^{n_o} \frac{e^2}{r_i} \quad (1.2)$$

sendo $\hbar$ a constante de Planck, m e e a massa e carga do elétron, respectivamente. As

somatórias são dadas pela somatória de todos os elétrons (n_o). A segunda parte se refere ao posicionamento dos elétrons do núcleo, sendo a distância dada por r_i , possuindo uma carga nuclear efetiva de Z_{ef} .

Em seguida temos H_{coul} dado por:

$$H_{coul} = \sum_{i < j}^{n_o} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

sendo r_{ij} a separação intereletrônica dos pares. O termo i é utilizado para que não necessite fazer a contagem duas vezes.

O terceiro termo (H_{SO}) é apresentado como:

$$H_{SO} = \lambda LS \quad (1.4)$$

nessa equação temos que λ representa a constante de acoplamento do spin-órbita multieletrônico.

Terminamos com a perturbação elétrica (H_{CF}) dada por:

$$H_{CF} = \sum_i eV_{C_i}(r, \theta, \phi) \quad (1.5)$$

onde (V_{C_i}) representa a perturbação elétrica causada no campo cristalino, sendo essa dependente das coordenadas espaciais r, θ e ϕ . A resolução desse hamiltoniano se apresenta na figura 6

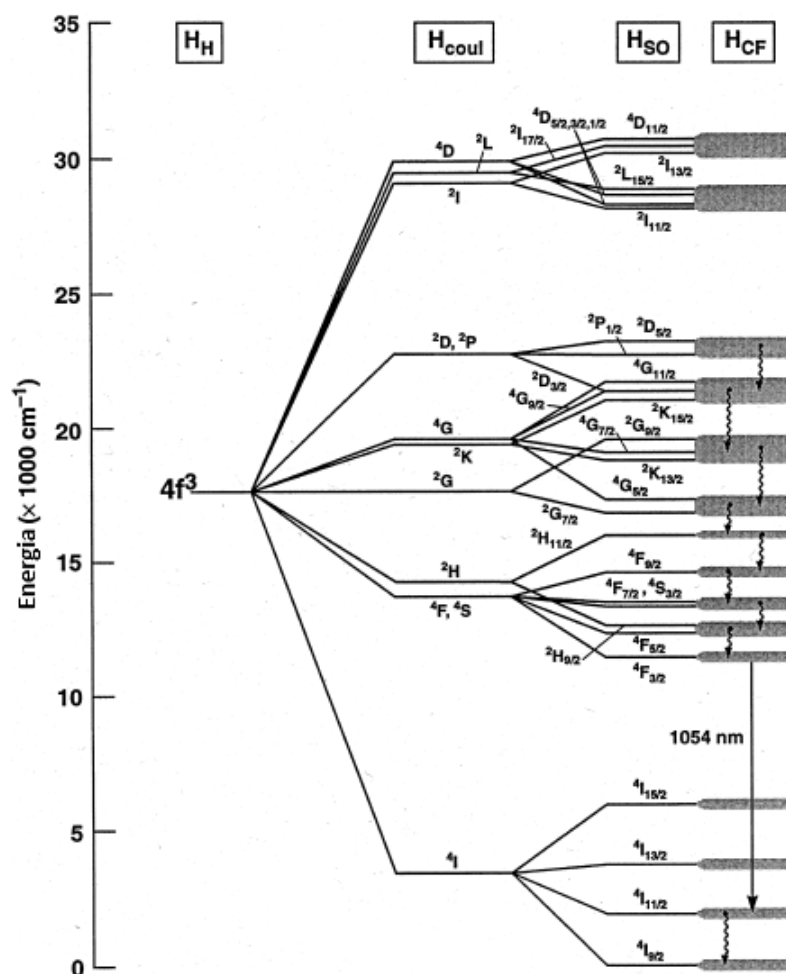
Essas propriedades permitiram a aplicação desse material em lasers mais eficientes (17, 18, 19) e *upconversion* para aplicação em nanomateriais (88, 89) e fluorescência (90), produção de ímãs metálicos (91), redução de contaminantes em suspensão em água contaminada (92) entre outros.

1.6 VIDROS TELURETOS COM Nd_2O_3

Como dissemos anteriormente, vidros teluretos são materiais promissores para dopagem com íons terras-raras devido às suas excelentes propriedades estruturais e ópticas. além de conseguir incorporar grandes concentrações de íons de terras raras sem induzir a cristalização do sistema e serem transparentes em uma ampla região espectral (0,3 – 5 μm) (13).

Estudos realizados por Yuliantini e colaboradores (27) demonstram que em vidros de composição (30-x) TeO_2 -30 B_2O_3 -10 ZnF_2 -30 BaO -x dopados com neodímio possuem um aumento da absorção óptica com a adição do dopante e um aumento de tempo de vida

Figura 6 – Deconvolução do hamiltoniano do nível $4f^3$ para o íon Nd^{3+}



Fonte: Adaptado de (30)

quando comparados a outros vidros com o mesmo dopante, dando à matriz aplicabilidade para lasers em infravermelho próximo.

Análises realizadas por Cassanjes e colaboradores (93) demonstram que altas dopagens de Nd_2O_3 , no sistema $80TeO_2-10Nb_2O_5-5Li_2O-5K_2O$, implicam em um aumento das unidades estruturais TeO_3 . Esse estudo também demonstra que esse material possui potencial para aplicação em amplificação de luz pelos resultados obtidos de seção de choque de absorção.

Estudos realizados por Zhou e colaboradores (31) também indicam que a adição desse dopante em um sistema de $(80-x)TeO_2-10ZnO-10Na_2O-xNd_2O_3$ resulta em uma melhoria na aplicação em lasers no infravermelho próximo e amplificadores de fibras pela sua maior energia de fônon e seu superior processo de relaxação de múltiplos fonos para a transição $4F_{5/2} + 2H_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$ além de luminescências crescentes com adição do dopante em 0,9; 1,06 e 1,34 μm quando excitado em 808 nm.

Estudos indicam também que a dopagem de Nd^{+3} em vidros LiLuF_4 apresenta resultados promissores em fluorescência (31), sendo esses para o desempenho de lasers, reduzindo o limiar de bombeamento enquanto aumenta o tempo de vida radioativo e fluorescente além de um aumento de 600 vezes na intensidade de conversão ascendente de energia quando variamos a temperatura de $-73,15$ a $261,85$ °C (75), além de aumentar o tempo de vida (69). Dentre as emissões conhecidas, lasers produzidos a partir de vidros teluretos dopados com neodímio possuem uma emissão intensa em ≈ 1060 nm, sendo essa representada pelo decaimento ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (22, 31, 76, 77, 94).

1.7 JUDD-OFELT

A teoria de Judd-Ofelt se baseia em um íon central interagindo com a matriz hospedeira que o envolve, essa interação se dá pela interação dos campos elétricos do hospedeiro e o íon central, sendo esse íon contra, em nosso caso, o terra-rara Nd^{3+} . Essa interação é vista como uma perturbação no Hamiltoniano do íon livre; essa perturbação é o principal alvo de estudo por essa teoria. Como esse parâmetro é gerado por uma pequena perturbação do campo, estudos ditam que essa técnica pode ser aplicada para diversas combinações de matrizes e terras raras, sem necessidade de ajuste dos cálculos (95).

Uma aplicação dessa teoria é o cálculo da linha de força teórica do sistema, sendo essa dada por:

$$S_{cal}^{DE}(J; J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^n[SL]J || U^{(\lambda)} || f^n[S'L']J' \rangle|^2 \quad (1.6)$$

onde Ω_{λ} são os parâmetros de Judd-Ofelt, sendo esses representantes da interação do íon com a matriz que o envolve, a qual é diretamente afetada pela estrutura local do íon. Os termos entre colchetes são matrizes duplamente reduzidas das repulsões mútuas dos elétrons de mesmo acoplamento spin – órbita, sendo esses encontrados analisando as funções de onda do acoplamento intermediário dado por $|f^n[SL]J\rangle$. Esses parâmetros nos permitem obter as propriedades de transição radioativas dos íons terras-raras em nosso sistema. Já o termo $|\langle f^n[SL]J || U^{(\lambda)} || f^n[S'L']J' \rangle|^2$ representa os elementos da matriz reduzida dos operadores tensoriais U^{λ} , esses valores dependem do terra-rara estudado e das transições encontradas. Esses valores já foram intensamente estudados e são atualmente valores tabelados, alguns dos autores que colaboraram para esse estudo foram Weber (96), Carnall (84) e (97).

Os estudos já conhecidos normalmente implementam apenas os parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , pois, como estamos trabalhando com transições do dipolo elétrico, existem alguns impedimentos e aproximações que nos permitem utilizar apenas esses três parâmetros. Sabemos que, pelas regras de Laporte, as transições de dipolo elétrico de um elétron

livre não podem ser de estados de paridade iguais dentro de suas respectivas funções de onda, em outras palavras, a seguinte relação deve ser respeitada: $\Delta L=0, \pm 1$. De forma semelhante, as transições eletrônicas são proibidas quando estão em estados com multiplicidade de spin diferentes $\Delta S=0$ e $J = 0, \pm 1$ ($J=L+S$).

Mesmo com esses impedimentos, é observado que, para íons terra-rara, há transições $4f - 4f$ que não deveriam ocorrer. Um exemplo disso é a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , a qual apresenta $\Delta J=6$ (98).

Sabendo dessa anomalia, Judd e Ofelt tomaram três aproximações que, quando aplicadas em campos cristalinos, explicam as forças de interação observadas, sendo elas (98):

- 1. A população de cada nível eletrônico deve ser distribuído igualmente sobre todos os níveis Stark, sendo que se houver grandes diferenças de nível erros relativos devem ser tomados em conta.
- 2. Quando os estados excitados com paridades opostas (por exemplo, $4f^{(n-1)}5d$) e a configuração $4f^n$ são degenerados, a energia de separação tem um valor médio aproximado a diferença de energia entre os baricentros das configurações.
- 3. Quando comparamos a diferença da energia entre as configurações (por exemplo, $4f^n$ e $4f^{(n-1)}5d$) e a diferença entre a energia dos estados $|4f^n \alpha LSJ\rangle$ e $|4f^n \alpha L'S'J'\rangle$, temos que a primeira possui uma energia muito superior comparativamente.

Com essas observações à posta, podemos desconsiderar os termos ímpares, logo como usaremos apenas os parâmetros 2, 4 e 6 podemos escrever a linha de força de transição de dipolo como na fórmula 1.6. Os termos entre barras representam os elementos da matriz reduzida do operador tensorial U^λ , sendo esses valores tabelados (84) e estão relacionadas as absorções encontradas nos dados de UV-Vis-NIR.

Os parâmetros de Judd-Ofelt são de alta importância para o entendimento do comportamento das amostras, e cada uma delas possui um significado e interpretação física. O Ω_2 representa as ligações covalentes entre o íon terra rara e os oxigênios vizinhos, esse parâmetro está relacionado às mudanças estruturais que rodeiam o íon. Normalmente relacionamos Ω_2 com a covalência do sistema, as ligações do mesmo com vizinhos e a desordem estrutural do sistema de curto alcance. Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são relacionados às ligações e efeitos de longo alcance causados pelo TR, esses são comumente relacionados à sua densidade, conectividade da rede e índice de refração do sistema (68). Outro fator a ser analisado é o "Fator de qualidade espectroscópico" dado pela equação 1.7 sendo essa utilizada para prever a emissão estimulada para o meio ativo do laser (99).

$$\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6} \quad (1.7)$$

Para obter os parâmetros de Judd-Ofelt precisamos da absorção óptica das amostras, sendo essa obtida pela análise de UV-Vis-NIR, dessa forma é necessário as linhas de força de transição para as bandas encontradas e então utilizamos o método dos mínimos quadrados para obter os valores de Ω_λ . Dessa forma, a força do oscilador experimental é obtida conforme a seguir (100):

$$f_{JJ'}^{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (1.8)$$

Sendo que $\int \alpha(\lambda) d\lambda$ é a área de cada banda de absorção encontrado no espectro, N é o número de íons/cm³, m a massa do elétron, e é a carga do elétron e c a velocidade da luz. A integral $\int A_e(\lambda) d\lambda$ representa o cálculo da área de cada pico identificado.

Para a força de oscilador calculada, utilizamos as linhas de força da transição de dipolo elétrico e magnético, resultando na seguinte fórmula:

$$f_{JJ'}^{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} (\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}) \quad (1.9)$$

sendo que h é a constante de Planck, $(2J+1)$ é um fator de correção dos níveis Stark, como estamos trabalhando em temperatura ambiente devemos considerar que os estados iniciais estão todos ocupados, dessa forma podemos considerar que a associação entre os estados J e J' pode ser calculada apenas como a soma das forças dos osciladores. χ_{DE} e χ_{DM} são fatores de correção dos campos efetivos locais elétricos e magnéticos, respectivamente. Essa correção deve ser feita por causa da refratividade do meio e são dadas por:

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (1.10)$$

$$\chi_{DM} = n^3 \quad (1.11)$$

sendo n o índice de refração.

Como as contribuições do dipolo elétrico são consideravelmente maiores do que as do dipolo magnético ($S_{JJ'}^{DE} \gg S_{JJ'}^{DM}$), podemos desconsiderá-lo para a resolução do cálculo, tomando a equação 1.9 como:

$$f_{JJ'}^{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} (\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE}) \quad (1.12)$$

Com as equações 1.8 e 1.9 podemos encontrar a equação da linha de força de transição dipolar elétrica medida, sendo essa dada por (84, 95):

$$S_{med}^{DE}(J; J') = \frac{1}{\chi_{DE}} \left[\frac{3hc(2J+1)n^2}{8\pi^3 e^2 \lambda N} \right] \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (1.13)$$

Para completar a fórmula 1.9 precisamos encontrar a transição por dipolo magnético, sendo essa permitida pela paridade $4f^n$ sob as regras de seleção: $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ quando no limite de Russell-Saunders (101). A intensidade da linha de força pode ser calculada pelo multiplete J da seguinte forma:

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{h}{2mc} \right)^2 |\langle 4f^n \alpha SLJ || L + 2S || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2 \quad (1.14)$$

sendo $|\langle 4f^n \alpha SLJ || L + 2S || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle|^2$ os elementos da matriz reduzida do operador $L + 2S$, dominados pelas transições SLJ e $S' L' J'$ encontrados.

Agora utilizando o método dos mínimos quadrados, podemos usar os valores de $S_{JJ'med}^{DE}$ para encontrar os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ) da seguinte forma:

$$\frac{d}{d\Omega_t} \sum_J (S_{JJ'med}^{DE} - S_{JJ'}^{DE})^2 = 0 \quad (1.15)$$

Para facilitação dos cálculos, foi utilizado um auxílio de métodos computacionais, pois o grande número de cálculos facilmente poderá gerar erros e falhas caso feito manualmente. Iniciamos utilizando os resultados de 1.13 como uma matriz $1 \times N$, S_j^m e 1.6 como matriz de forma que (95):

$$S_j^t = \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_\lambda \quad (1.16)$$

sendo M_{ij} componentes da matriz $N \times 3$ compostos dos valores de U_2 , U_4 e U_6 e Ω_λ é a matriz 1×3 composta dos parâmetros de Judd-Ofelt. Vale resgatar que necessitamos de um $N > 3$ para os cálculos, o que normalmente é presente, sendo que normalmente há mais de 3 bandas no espectro analisado. Com esses dados obtidos, podemos fazer a soma da diferença ao quadrado, a qual será obtida e minimizada ao tomarmos a derivada em relação a Ω e igualando a zero.

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^N \left(S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \right)^2 \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial(\sigma^2)}{\partial \Omega_k} = -2 \sum_{j=1}^N M_{jk} \left(S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \right) = 0 \quad (1.18)$$

Com isso feito podemos ver que o conjunto de parâmetros que minimizam a soma da diferença ao quadrado da linha de força tanto medida quanto calculada deve ser escrito

como uma matriz $\Omega^0 = (M^\dagger M)^{1/2}$. Podemos também verificar a qualidade do ajuste por meio do desvio padrão médio dado por:

$$\delta_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_J (S_{med}^{DE}(JJ') - S_{cal}^{DE}(JJ'))^2}{N_0 - 3}} \quad (1.19)$$

sendo N_0 o número de transições que tomamos para fazer os cálculos.

A partir dos resultados obtidos de Judd-Ofelt é possível realizar cálculos teóricos de outras propriedades ópticas do material estudado, já que temos as transições eletrônicas de dipolo elétrico ($S_{JJ'}^{DE}$) e magnético ($S_{JJ'}^{DM}$). Esses novos resultados são complementares aos que foram obtidos, pois, dessa forma, obteremos transições eletrônicas que não são consideradas pela teoria de Judd-Ofelt, já que essa teoria considera apenas decaimentos para o estado fundamental (102).

Uma das transições obtidas é a transição radioativa por unidade de tempo ($A_{J'J}$), obtida quando analisamos dois múltiplos $^{2S'+1}L'_{J'}$ e $^{2S+1}L_J$. Dessa forma, para obter a taxa de transição ($A_{J'J}$) utilizaremos a fórmula 1.20 (98, 103).

$$A_{J'J} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h \langle \lambda_{em} \rangle^3 (2J' + 1)} (\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DE} S_{JJ'}^{DM}) \quad (1.20)$$

sendo J' o momento angular total do nível emissor e $\langle \lambda_{em} \rangle$ o comprimento de onda médio da transição. Pelo mesmo motivo que retiramos o dipolo magnético na fórmula 1.12, iremos também desconsiderar esse termo, resultando em:

$$A_{J'J} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h \langle \lambda_{em} \rangle^3 (2J' + 1)} (\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE}) \quad (1.21)$$

Sabemos que lasers de cristais dopados com neodímio apresentam sua maior emissão partindo do nível $^4F_{3/2}$ (30, 85, 86), logo iremos utilizar esse como nosso nível J' de referência.

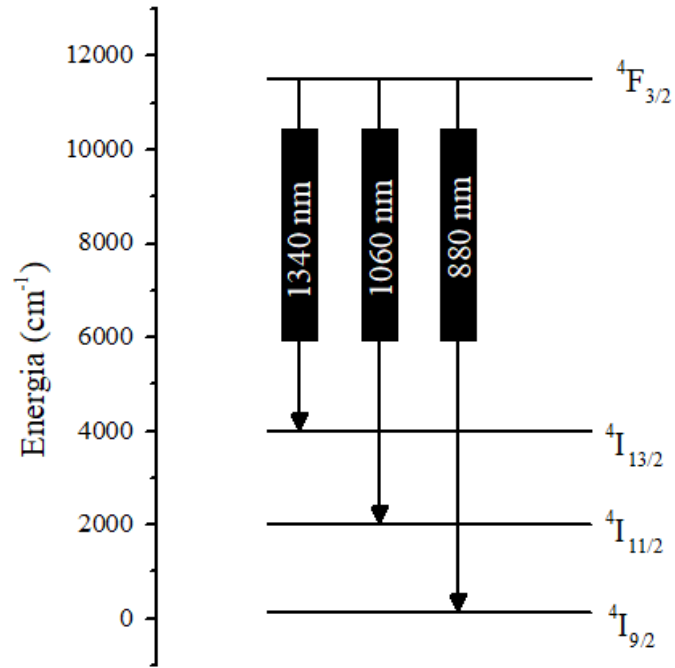
Como anteriormente citado o neodímio possui três emissões proeminentes para aplicações sendo essas as consideradas no estudo desse trabalho, a figura 7 demonstra tais emissões partindo do estado excitado $^4F_{3/2}$.

Outro resultado calculável é o tempo de vida radioativo (τ_{rad}), o qual dita o tempo médio teórico que 1/e elétrons permanecem do estado excitado, aproximadamente 36,8% da população total, em outras palavras, o tempo em que, aproximadamente, 63% de todos os elétrons excitados nesse nível decaem para qualquer nível inferior.

$$\tau_{rad}(J') = \frac{1}{\sum_J A_{J'J}} \quad (1.22)$$

A somatória toma todos os valores de $A_{J'J}$ inferiores ao estado J' escolhido.

Figura 7 – Demonstração das emissões partindo do nível $^4F_{3/2}$



Fonte: O Autor

Podemos também calcular a razão de ramificação ($\beta_{J'J}$) a qual representa a probabilidade de um nível qualquer decair para um de seus níveis inferiores. Essa probabilidade é dependente tanto do tempo de vida radioativo quanto da probabilidade de transição radioativa e pode ser calculada da seguinte forma (95, 98, 102):

$$\beta_{J'J} = A_{J'J} \tau_{rad} \quad (1.23)$$

Por fim, também podemos calcular a seção de choque de absorção a partir do coeficiente de absorção do espectro de UV-Vis-NIR. Mais detalhes dessa técnica estão dispostos no apêndice A

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas nas dependências do laboratório do GPEViM-UEPG pelo método de fusão e resfriamento. Inicialmente, as massas foram pré-calculadas utilizando a seguinte fórmula: $(100-x)(65\text{TeO}_2-15\text{Li}_2\text{O}-20\text{ZnO}) + x \text{Nd}_2\text{O}_3$, todos os valores calculados estão em mol% e estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Tabela das concentrações das amostras preparadas.

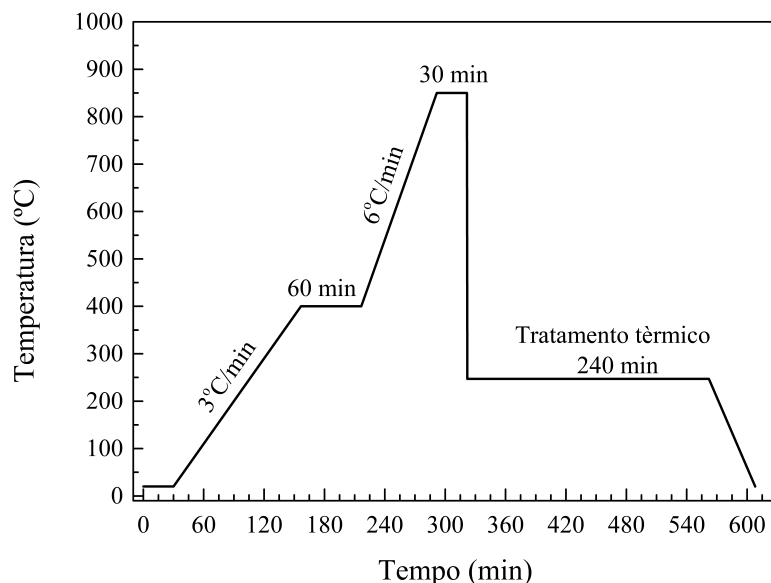
Amostra	Composição (mol%)			
	TeO ₂	Li ₂ O	ZnO	Nd ₂ O ₃
Nd000	65,00	15,00	20,00	0,00
Nd025	64,92	14,92	19,92	0,25
Nd035	64,88	14,88	19,88	0,35
Nd050	64,83	14,83	19,83	0,50
Nd075	64,75	14,75	19,75	0,75
Nd200	64,33	14,33	19,33	2,00

Fonte: O autor

Os óxidos utilizados foram TeO₂ (99% SIGMA-ALDRICH), Li₂CO₃ (99% LAFAN), ZnO (99,99% ALFA AESAR) e Nd₂O₃ (99,997% AESAR). A massa de cada reagente foi obtida utilizando uma balança Shimadzu (AY220) com precisão de 10⁻⁴ g. Após isso, o material foi homogeneizado em um almofariz de ágata por aproximadamente 1 hora e, em sequência, a mistura foi levada a um forno (EDG3P-S) para aquecimento até a temperatura de fusão, conforme o esquema apresentado na Figura 8.

A primeira rampa de aquecimento foi programada para aquecer os óxidos a temperatura ambiente (≈ 20 °C) até a temperatura de 400 °C com uma taxa de 3 °C/min. A permanência de 60 min em 400 °C foi utilizada para o processo de calcinação do Li₂O₃, evaporando todos os átomos de CO₂, resultando apenas no Li₂O desejado. Após isso, a amostra foi novamente aquecida em uma taxa de 6 °C/min até a temperatura de 850 °C e foi mantida nessa temperatura por 30 min para garantir a homogeneização e fluidez do material fundido. A amostra então é vertida em um molde de latão pré-aquecido a uma temperatura de 247 °C. Esse processo de rápida mudança de temperatura da amostra é chamado de *melting quenching*. Por fim, a amostra, já no molde de latão, passa por um último tratamento térmico por 4 horas em 247 °C no molde para evitar a cristalização.

Figura 8 – Rampa de aquecimento das amostras para o processo de fusão e tratamento térmico



Fonte: O autor

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku (Ultima IV) pertencente ao Complexo de Laboratório Multiusuário (C-Labmu) da UEPG. O equipamento foi operado pela geometria de Bragg-Bretano do tipo $\theta - 2\theta$ de 10° a 80° em 40 kV a 30 mA com radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ com passo de $0,02^\circ$ e com passo de $1^\circ/\text{min}$ continuamente. As amostras utilizadas para esta técnica foram maceradas em almofariz de ágata e peneiradas ($< 53 \mu\text{m}$). A partir desses resultados, foi possível definir se o material obtido possui caráter cristalino ou vítreo.

2.3 DENSIDADE, VOLUME MOLAR E DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO DE OXIGÊNIO (OPD)

As medidas de densidade foram feitas utilizando o método de Arquimedes. Por esse método, as densidades das amostras (ρ) são obtidas por meio da equação 2.1

$$\rho = \left(\frac{m_R}{m_R - m_A} \right) \rho_L \quad (2.1)$$

sendo m_R a massa da amostra, m_A a massa da amostra aparente, medida quando a mesma é tomada enquanto submersa em um líquido de densidade ρ_L . As massas m_R e m_A foram aferidas com auxílio de uma balança analítica (Shimadzu – AY220) com precisão de 10^{-4} g . O líquido utilizado foi o ciclo-hexano em temperatura ambiente, cuja densidade é $\rho_L = 0,7739 \text{ g/cm}^3$.

Conhecendo a densidade, conseguimos calcular o volume molar (V_m) e a densidade de empacotamento de oxigênio (OPD) seguindo as equações 2.2 e 2.4 respectivamente.

$$V_m = \left(\frac{M_{W_g}}{\rho_g} \right) \quad (2.2)$$

sendo M_M a massa molar da amostra dada por:

$$M_M = \left(0,65 - \frac{x}{3}\right)M_{M_{TeO_2}} + \left(0,15 - \frac{x}{3}\right)M_{M_{Li_2O}} + \left(0,20 - \frac{x}{3}\right)M_{M_{ZnO}} + xM_{M_{Nd_2O_3}} \quad (2.3)$$

onde x é a concentração do dopante em mol%.

Os valores de OPD são dados por:

$$OPD = 1000C_0 \frac{\rho_g}{M_M} \quad (2.4)$$

$$C_0 = q \left(0,65 - \frac{x}{3}\right) + s \left(0,15 - \frac{x}{3}\right) + u \left(0,20 - \frac{x}{3}\right) + 3x \quad (2.5)$$

sendo C_0 o número de átomos de oxigênio da amostra e q , s e u o número de átomos de oxigênio do telúrio, lítio e zinco, respectivamente.

Os valores de densidade também serão utilizados para calcular o valor de íons/cm³, sendo esse necessário para os cálculos de Judd-Ofelt. Detalhes sobre a resolução dos cálculos de íons/cm³ são apresentados no Apêndice A

2.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Utilizamos as técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para observar as propriedades estruturais das amostras, sendo essas obtidas a partir da aplicação de gaussianas em regiões específicas do espectro. Por esse estudo, é possível identificar as unidades do telúrio, sendo essas apresentadas na discussão de cada técnica. Uma análise cautelosa desses dados nos proporciona informações de mudanças internas do sistema e indicativos de mudanças estruturais com a inserção de Nd₂O₃ na matriz vítrea TLZ.

2.4.1 Espectroscopia Raman

Para essa análise, utilizamos um espectrômetro Horiba (Xplora Plus) com amostras em formato de *bulk*. Utilizamos um laser de 532 nm com grade de 1200 linhas/mm acoplado

a um microscópio com objetiva de 20x e tempo de aquisição de 20 segundos com tempo de integração de 5 segundos. As medidas foram analisadas na faixa entre 300 e 1000 cm^{-1} . Essa análise nos permite analisar o comportamento das estruturas do telúrio e suas possíveis mudanças quando analisamos as bandas de interesse. Maiores detalhes da técnica de Raman estão no Apêndice A

2.4.2 Espectroscopia No Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR)

Esta análise nos permite analisar estruturas de interesse do telúrio as quais não estão presentes no Raman. Utilizamos um espectrômetro (Shimadzu –IR-Prestige21) em um alcance de 400 a 1000 cm^{-1} obtendo 64 scans com resolução de 4 cm^{-1} . Foi obtido aproximadamente 50 g de amostra, as quais foram preparadas em forma de pó em um almofariz de ágata até um tamanho de aproximadamente 53 μm , 2 mg das amostras foram misturadas com 100 mg de KBr. Maiores detalhes sobre a técnica estão no Apêndice A.

2.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O processo de DSC foi realizado em um Setaram (LABSYS EVO DSC) pertencente ao C-Labmu da UEPG. Parte das amostras foi macerada manualmente em um almofariz de ágata até um tamanho $< 53 \mu\text{m}$, obtendo aproximadamente 50 g de amostra. As amostras foram submetidas a um aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de Argônio (20 mL/min de fluxo) até 600 $^{\circ}\text{C}$. Os gráficos obtidos foram utilizados para obter as temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x), pico de cristalização (T_c) e estabilidade vítrea (ΔT). Mais informações sobre essa técnica estão apresentadas no Apêndice A.

2.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E PRÓXIMO AO INFRAVERMELHO (UV-Vis-NIR)

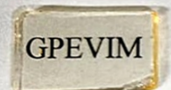
Utilizamos um espectrômetro Perkin Elmer Lambda (1050 UV/VIS/NIR) de 300 a 1800 nm pertencente à Universidade Federal de Alagoas (GNFI-UFAL). Para esta técnica, utilizamos amostras com espessura de $\sim 300 \mu\text{m}$ com polimento óptico. A partir desses resultados, obtivemos a seção de choque de absorção e os parâmetros de Judd-Ofelt.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo analisaremos os resultados obtidos nas diferentes técnicas de caracterização aplicadas às amostras de vidros teluretos dopados com íons Nd^{3+} . Inicialmente, são apresentados os difratogramas de raios X, utilizados para verificar a natureza amorfa das amostras. Em seguida, são discutidos os resultados de densidade, V_M e densidade de empacotamento de oxigênio, com a finalidade de avaliar a organização estrutural da matriz. A análise vibracional é apresentada por meio das espectroscopias Raman e no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), permitindo identificar as principais unidades estruturais presentes. Na sequência, são expostos os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizados para determinar a estabilidade térmica dos materiais. Posteriormente, são apresentados os espectros de absorção UV-Vis-NIR, que possibilitaram a aplicação da teoria de Judd-Ofelt. Por fim, são discutidos os parâmetros ópticos calculados, incluindo as taxas de transição radiativa, razões de ramificação e tempos de vida teóricos, visando a análise da influência do dopante nas propriedades ópticas dos vidros.

Após o processo de fusão e resfriamento, as amostras passaram por tratamentos de relaxamento térmico, conforme dito no capítulo 2.1. Na Figura 9, apresentamos as amostras preparadas na espessura de $\sim 300\mu\text{m}$ com polimento óptico. As amostras foram preparadas desse modo para a análise de UV-Vis-NIR.

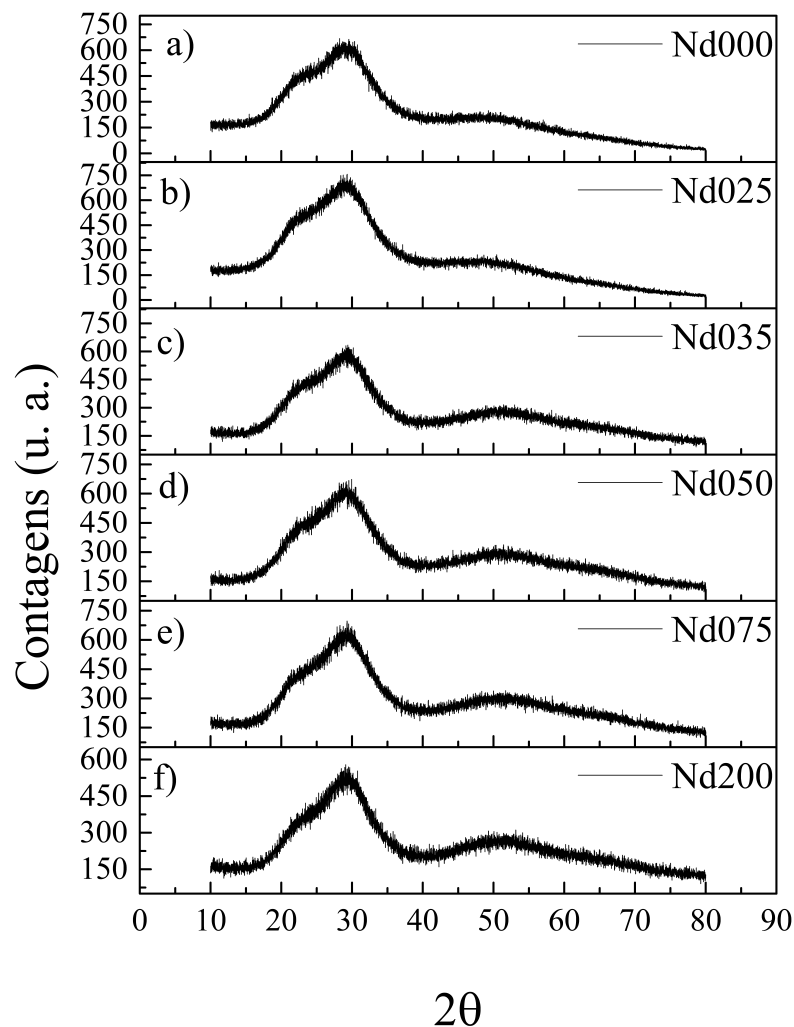
Figura 9 – Amostras de vidros teluretos dopados com Nd^{3+} após o corte e polimento óptico, preparadas para as análises espectroscópicas.

Nd000	Nd025	Nd035	Nd050	Nd075	Nd200
					

Fonte: O autor

As amostras dopadas estão todas com aproximadamente $300\mu\text{m}$ de espessura, enquanto a amostra sem dopagem está com $1000\mu\text{m}$ de espessura. A amostra base Nd000 possui cor amarelada, o que está de acordo com a literatura (13, 44). Podemos observar que a adição do dopante altera a tonalidade de azul claro, em Nd025 para violeta/azul em Nd200. Essa alteração da coloração já é esperada para vidros teluretos dopados com Nd^{3+} (27, 104).

Figura 10 – Difratoograma de raios X de todas as amostras estudadas com ausência de picos cristalinos acentuados.



Fonte: o autor

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A caracterização estrutural foi iniciada por meio da técnica de difração de raios X, com o objetivo de verificar se o caráter amorfo das amostras foi preservado após a adição do dopante. A Figura 10 apresenta os difratogramas obtidos para todas as amostras, no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Todos os resultados apresentam um comportamento amorfo com a ausência de qualquer pico intenso, conhecidos como picos cristalinos, os quais são característicos de amostras cristalinas ou cristalizações parciais (65, 60).

Outro ponto evidente é o halo amorfo, conhecido como um aumento das contagens na região de 20° a 35° (60), confirmando a desordem de longo alcance típica da estrutura amorfa.

3.2 DENSIDADE, VOLUME MOLAR E DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO DE OXIGÊNIO (OPD)

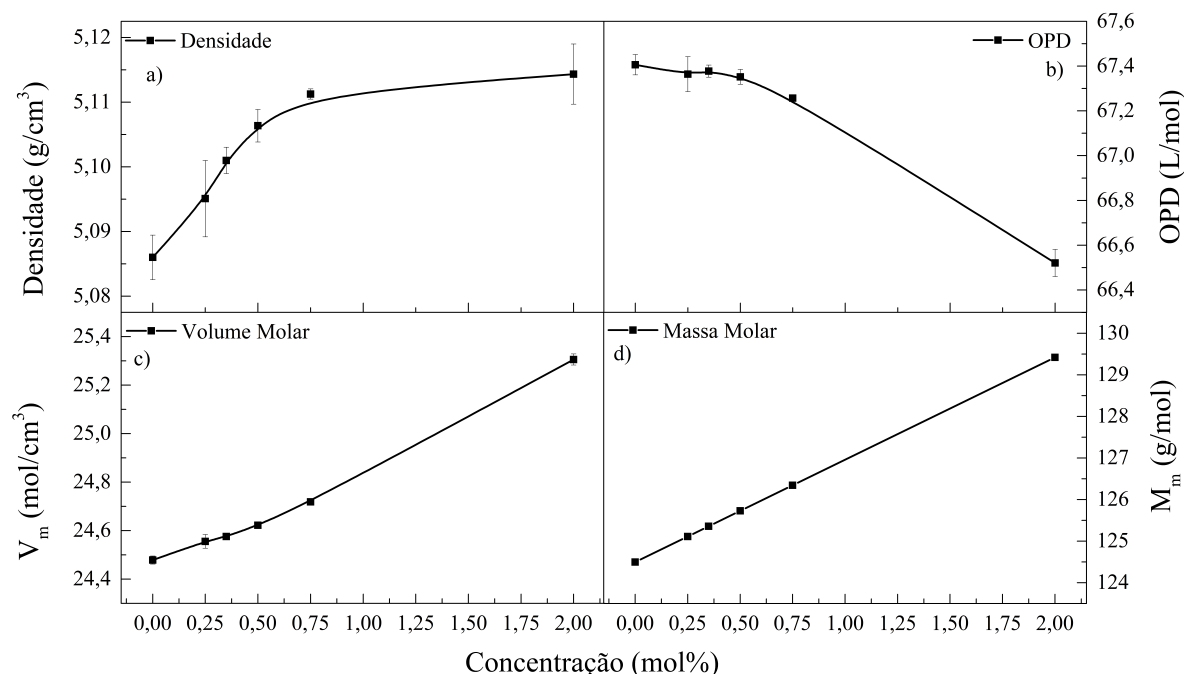
A Tabela 2 apresenta os valores de densidade, densidade de empacotamento de oxigênio (OPD), volume molar (V_M) e massa molar (M_M) obtidos para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Nd^{3+} , permitindo a análise das variações estruturais induzidas pela adição do dopante.

Tabela 2 – Valores obtidos de Densidade, Densidade de empacotamento de Oxigênio (OPD), Volume molar (V_M) e Massa molar (M_M) com seus respectivos valores de desvio padrão.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	OPD (mol/L)	Volume molar (cm^3/mol)	Massa Molar (g/mol)
Nd000	$5,086 \pm 0,003$	$67,41 \pm 0,04$	$24,48 \pm 0,02$	124,50
Nd025	$5,095 \pm 0,006$	$67,36 \pm 0,08$	$24,56 \pm 0,03$	125,11
Nd035	$5,100 \pm 0,002$	$67,38 \pm 0,03$	$24,58 \pm 0,01$	125,36
Nd050	$5,106 \pm 0,003$	$67,35 \pm 0,03$	$24,62 \pm 0,01$	125,73
Nd075	$5,112 \pm 0,001$	$67,26 \pm 0,01$	$24,719 \pm 0,004$	126,34
Nd200	$5,114 \pm 0,005$	$66,52 \pm 0,06$	$25,31 \pm 0,02$	129,42

Fonte: O autor

Figura 11 – Comportamento das propriedades estruturais, sendo essas: a) Densidade, b) OPD, c) Volume molar e d) Massa molar.



Fonte: O autor

A Figura 11 apresenta o comportamento das propriedades estruturais das amostras determinadas a partir da densidade pelo método de Arquimedes utilizando as equações apresentadas na seção 2.3. A figura apresenta os resultados de densidade na Figura 11a), densidade de empacotamento de oxigênio (OPD) na Figura 11b), volume molar na Figura

11c) e massa molar na Figura 11d) em função da concentração de Nd^{3+} . Observamos um aumento nos valores de densidade com o dopante, visto que o Nd_2O_3 é um material com M_M maior do que os outros reagentes utilizados (336,48 g/mol); esse aumento já é um comportamento esperado (100, 105, 106, 107).

O aumento do V_m pode ser justificado pelos raios iônico dos óxidos utilizados, o Te, Li, Zn e Nd possuem raios atômicos de 0,72; 0,90; 0,82 e 1,20 Å respectivamente (108). Logo notamos o aumento de neodímio tende a causar um aumento do raio iônico geral do sistema.

Outro fator que contribui para o aumento da densidade é a razão entre a massa molar e a volume molar, percebemos que o aumento da M_m é muito maior quando comparado ao V_m , dessa forma podemos argumentar que a adição do dopante está indicando uma reorganização da estrutura para altas dopagens, pois o aumento da densidade indica uma redução do espaçamento interatômico e, eventualmente, uma compactação da rede (41, 106).

A diminuição da OPD pode ser associada a redução da relação oxigênio/metal do sistema. Para o neodímio vemos uma relação de 3/2 (3 oxigênios para 2 metais), quando comparamos com os óxidos utilizados percebemos que para o zinco (ZnO) há uma relação de 1 e para o lítio (Li_2O) uma relação de 1/2. Dessa é evidente uma redução da relação de oxigênios no sistema com adição do dopante, sendo esse comportamento observável na redução da OPD. Outro fator que contribui para a redução desse parâmetro é o aumento do volume molar, o qual resulta em um espalhamento maior dos oxigênios dentro da estrutura (109).

3.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Nesta seção, analisaremos os resultados obtidos pelas técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ambas utilizadas para investigar as vibrações associadas às unidades estruturais do telúrio na matriz vítrea. As duas técnicas são complementares, uma vez que, enquanto o espalhamento de luz medido pela espectroscopia Raman é sensível a mudanças na polarizabilidade molecular durante a vibração dos constituintes da rede, a absorção da radiação no infravermelho analisada pela espectroscopia FTIR é sensível às variações do momento de dipolo elétrico associadas a essas vibrações. Dessa forma, a combinação dos dois métodos permite uma caracterização mais completa das estruturas presentes, fornecendo informações sobre diferentes modos vibracionais da rede vítrea.

3.3.1 Espectroscopia Raman

A análise dos espectros de Raman se baseia no estudo de cinco bandas características de materiais teluretos (440, 615, 670, 735 e 780 cm^{-1}) (9, 42, 58, 110), sendo cada banda relacionada a uma indexação de diferentes vibrações referentes a unidades do telúrio.

Em 440 cm^{-1} encontramos as torções e estiramentos simétricos das ligações Te-O-Te ou ligações simples do telúrio (42, 111, 112, 113). Próximo a 615 cm^{-1} temos as vibrações assimétricas das estruturas de TeO_4 (9, 10, 42, 114). Para a banda de 670 cm^{-1} é composta por vibrações assimétricas das ligações do TeO_4 e TeO_{3+1} . A banda está associada às vibrações dos oxigênios das ligações equatoriais de um TeO_4 com uma ligação axial de outra unidade de TeO_4 ($\text{Te}_{4\text{-eq}}\text{O-}_{ax}\text{Te}_4$) ou da ligação de um oxigênio de um TeO_{3+1} ligado axialmente a um TeO_4 ($\text{Te}_{3+1}\text{-O-}_{ax}\text{Te}_4$) (110, 115).

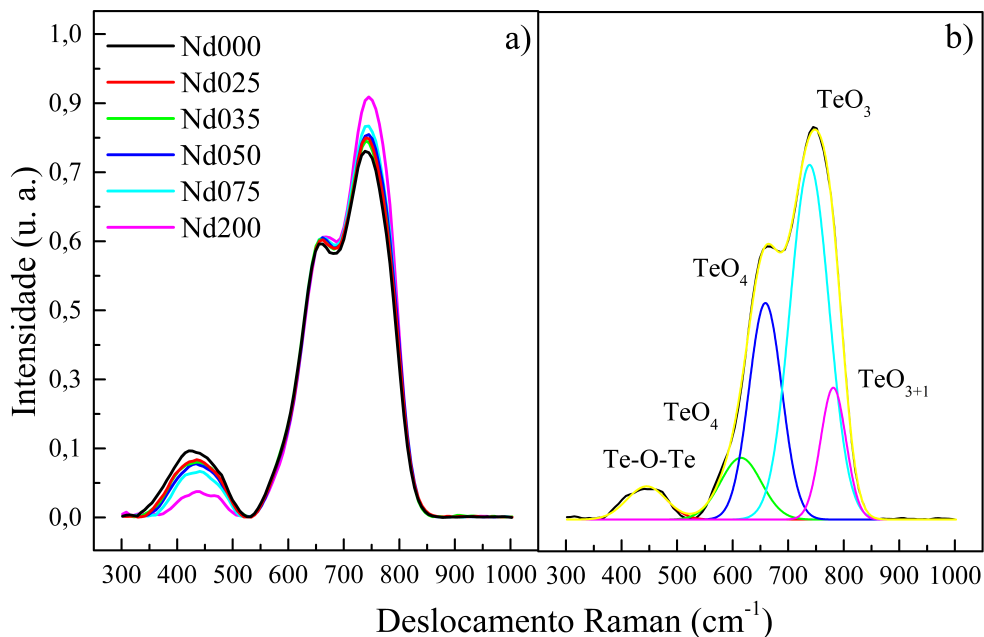
A região de 735 cm^{-1} é relacionada às vibrações de estiramento de oxigênios não ligados (NBO) de ligações TeO_3 , sendo estas resultantes da quebra total de uma das ligações do telúrio pela influência dos componentes inseridos na matriz (7, 57, 58). Por fim temos a banda de 780 cm^{-1} que é relacionada às vibrações de estiramento de NBO das ligações TeO_{3+1} . A formação dessas unidades estruturais mostra que as ligações estão sofrendo influência dos outros reagentes da matriz mas ainda não se quebraram completamente como no caso das unidades de TeO_3 representada pela banda de 735 cm^{-1} (10, 57, 113).

Para facilitar a comparação dos dados, os espectros foram normalizados pela área sob a curva e apresentados juntamente na Figura 12a). Podemos perceber que a adição do dopante, até a amostra Nd050, gera uma pequena mudança nas intensidades, especialmente nas bandas de 440 e na região das bandas próximas a 735 cm^{-1} e 780 cm^{-1} . A partir da amostra Nd075 percebemos mudanças mais drásticas nesses intervalos.

Para o resultado de cada amostra efetuamos uma deconvolução gaussiana utilizando o método de *Levenberg-Marquardt* para obter o comportamento dos modos vibracionais em função da concentração de Nd_2O_3 . Um exemplo para a amostra Nd075 é apresentado na figura 12b).

O comportamento das áreas das gaussianas obtidas a partir do ajuste gaussiano é apresentado na Figura 13. A área sob a curva gaussiana associada a cada banda está relacionada com a quantidade relativa do tipo de ligação da unidade estrutural de TeO_2 no material. Percebemos pela figura 13a) que a adição do Nd^{3+} resulta em um decaimento das ligações simples de Te-O-Te. Esse comportamento pode gerar um aumento da quantidade de NBO do sistema, uma vez que estão ocorrendo quebras de ligações. Um comportamento semelhante pode ser visto em 13b), que nesse caso é associada a uma redução das estruturas de TeO_4 .

Figura 12 – Espectro de deslocamento Raman para as amostras de vidro telureto dopadas com Nd_2O_3 para a) todas as amostras e b) exemplo de deconvolução gaussiana para a amostra Nd075.



Fonte: O autor.

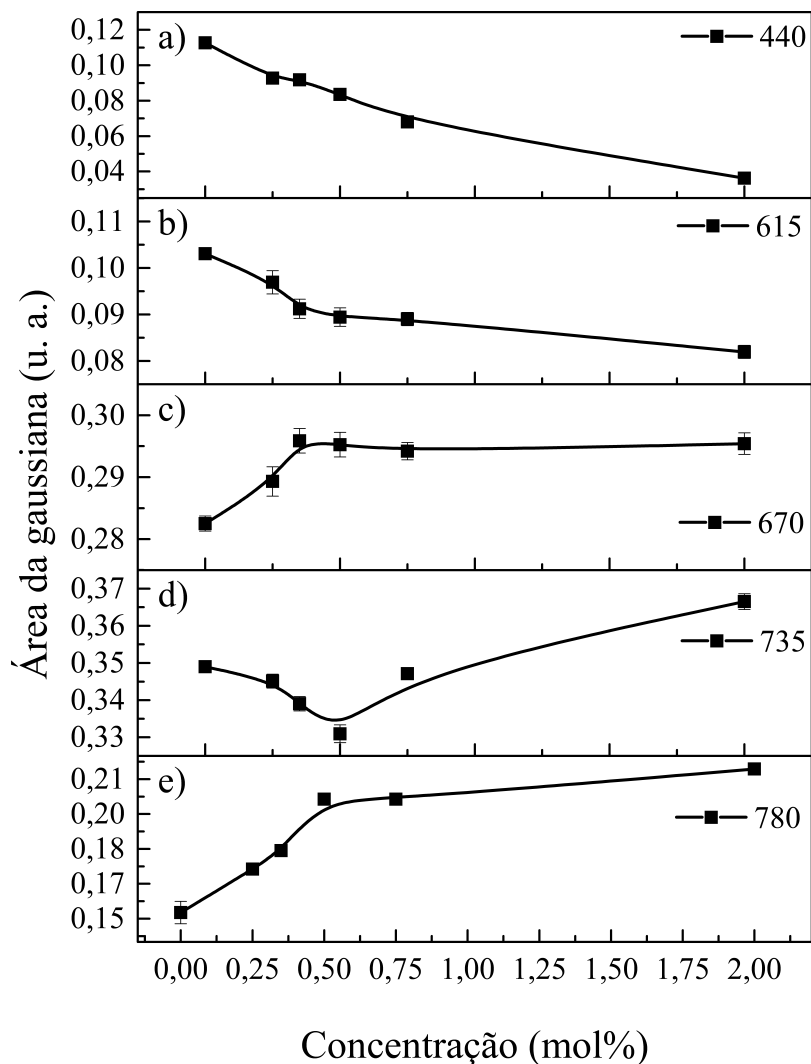
A figura 13c), representante das estruturas TeO_{3+1} e TeO_4 , apresenta um aumento em concentração menor que 0,50 mol%, e posteriormente permanece constante com o aumento da concentração do dopante. Um comportamento semelhante é observado na figura 13e), demonstrando um rápido aumento das unidades de TeO_{3+1} com NBO para amostras com concentração de Nd^{3+} menores que 0,50%, e menor variação para amostras com maiores dopagens.

Podemos assumir então que os íons Nd^{3+} entram na rede quebrando as ligações dos grupos TeO_4 sem NBOs, gerando novas unidades estruturais do tipo TeO_{3+1} , agora com a presença de NBO. Esse comportamento concorda com os resultados obtidos de OPD e V_m , sendo que argumentamos que a adição de Nd_2O_3 promove um aumento do espaçamento interatômico e uma estrutura menos compacta a qual indica uma rede com menos conectividade estrutural.

É evidenciado que a redução da conectividade observada tanto nas bandas em 440 cm^{-1} , 615 cm^{-1} e nos resultados de densidade, que a adição do íon promove a modificação da estrutura para altas dopagens. Esses resultados indicam que a introdução dos íons Nd^{3+} , devido ao seu grande raio atômico, provoca sua ligação com as estruturas de TeO_3 , a que pode ser evidenciada pelo comportamento da banda de 735 cm^{-1} e altera significativamente as distâncias das ligações envolvendo os NBOs, favorecendo a formação de estruturas do tipo TeO_{3+1} .

Por fim temos a figura 13d) a qual apresenta um decaimento das unidades TeO_3 até a concentração de 0,50%, a qual passa a ter um aumento de suas unidades para amostras

Figura 13 – Áreas das gaussianas obtidas a partir da deconvoluções gaussianas do espectro de deslocamento Raman.



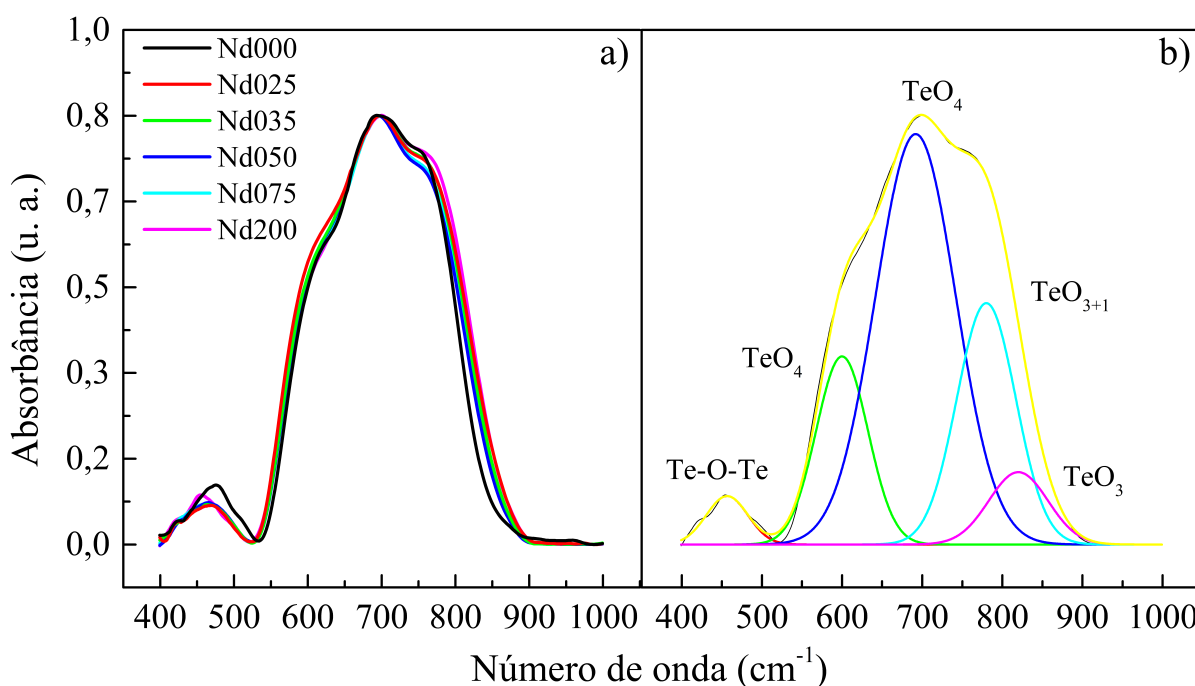
Fonte: O Autor

com maiores concentrações de dopante. Esse comportamento é o inverso do observado na figura 13c) para as ligações axiais e equatoriais de TeO_4 e TeO_{3+1} . Portanto, esse comportamento sugere que para baixas concentrações o íon de Nd^{3+} há uma facilitação da conexão de algumas unidades de TeO_3 com NBO com alguma outra estrutura, podendo ser mais um átomo de O ou outras unidades estruturais, transformando-as em TeO_4 ou TeO_{3+1} . Entretanto, para mais altas concentrações, nota-se que a influência do íon de Nd^{3+} no rompimento de ligações é mais evidente, formando novamente unidades de TeO_3 com NBO.

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 14 apresenta os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das amostras de vidro telureto dopadas com Nd_2O_3 , destacando as bandas características associadas às diferentes unidades estruturais da rede vítrea. A figura 14a) apresenta os resultados de todas as amostras normalizados pela área sob o espectro para melhor comparação. A figura 14b) apresenta um exemplo de deconvolução gaussiana utilizando o método de *Levenberg-Marquardt* considerando as cinco gaussianas previamente mencionadas.

Figura 14 – Espectros de absorção infravermelho analisados por FTIR a) para todas as amostras. b) Demonstração da deconvolução gaussianas aplicadas nos espectros para a amostra Nd200.



Fonte: O Autor

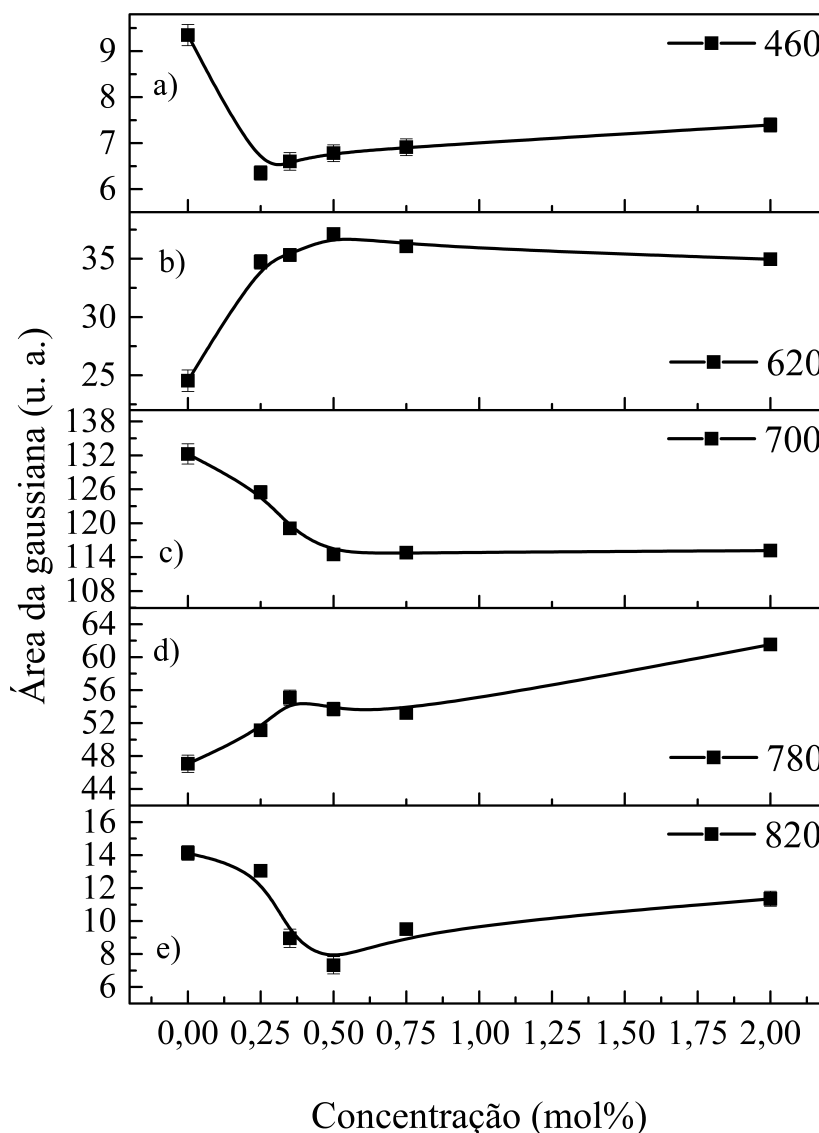
A análise dos espectros de FTIR se baseia no estudo de cinco bandas características de materiais teluretos ($460, 620, 670, 750$ e 810 cm^{-1}), sendo cada banda relacionada a um modo de vibração das unidades estruturais que compõem os vidros teluretos (116, 117, 118, 119, 120).

Em 460 cm^{-1} temos o estiramento das ligações simples do telúrio (Te-O-Te) mostrando a conectividade da rede (116, 121). A banda de 620 cm^{-1} é relacionada aos estiramentos das ligações simples presentes na estrutura de TeO_4 (117). Para a região de 690 cm^{-1} temos o estiramento das estruturas puras de telúrio TeO_4 com NBOs (116). Para a região de 780 cm^{-1} temos o estiramento de tanto das ligações de TeO_{3+1} quanto das estruturas TeO_3 demonstrando ligações parcialmente ou totalmente rompidas pela influência dos outros componentes (118, 121). Por fim, temos os estiramentos das unidades

de TeO_3 com NBO em 820 cm^{-1} mostrando ligações originais do telúrio que perderam um oxigênio (118, 119)

Para uma melhor visualização e análise do comportamento dos modos vibracionais e das unidades estruturais de TeO_2 associadas, são apresentadas na Figura 15 as áreas obtidas a partir da deconvolução do espectro. Observa-se que, na figura 14a), o aumento da concentração de Nd^{3+} leva a uma variação e alargamento de algumas bandas, sugerindo a transformação progressiva das unidades estruturais TeO_4 em 700 cm^{-1} em TeO_{3+1} e TeO_3 e indicando alterações na conectividade da rede vítrea.

Figura 15 – Áreas obtidas a partir das gaussianas do FTIR.



Fonte: O Autor

A banda de 460 cm^{-1} referente às ligações de Te-O-Te em 15a) apresenta um decaimento com a adição do dopante, o mesmo comportamento foi observado no espectro Raman sustentando a ideia de uma diminuição das ligações simples. A banda centrada em 620 cm^{-1} possui um aumento até aproximadamente 0,50% de concentração do dopante

e permanece constante para altas dopagens. Esse comportamento está de acordo com o observado na banda de 670 cm^{-1} do espectro Raman, o qual também se refere aos estiramentos em TeO_4 .

Um comportamento inverso é observado na figura 15c) da banda de 700 cm^{-1} referente às unidades TeO_3 e TeO_{3+1} quando comparado à técnica anterior. Há uma redução da área e se mantém constante para altas dopagens, que quando comparados aos resultados obtidos pelo Raman observamos que a redução dessas estruturas liga diretamente com o aumento das unidades TeO_3 e TeO_{3+1} apresentadas anteriormente na figura 12.

Concordando com os resultados anteriormente apresentados há um aumento geral na banda de 780 cm^{-1} , representada pelas unidades TeO_3 e TeO_{3+1} , o qual novamente suporta os resultados de Raman em 13e) e o comportamento decrescente das bandas de TeO_4 . Ainda, confirmando as análises dos padrões apresentados pelas áreas do Raman, temos o comportamento da banda em 820 cm^{-1} do FTIR, referente às vibrações de NBO de TeO_3 que segue o mesmo comportamento da banda de 735 cm^{-1} na espectroscopia Raman, também referente ao TeO_3 com NBO.

A banda de 735 cm^{-1} também apresenta um aumento, sendo esse representado pelas unidades de TeO_3 . Esse comportamento pode ser explicado pelas unidades de TeO_{3+1} que estão se rompendo completamente, vindo diretamente das unidades de TeO_4 . O aumento das unidades de TeO_3 sem NBOs presentes na banda de 780 cm^{-1} demonstra que existem mais oxigênios não ligados na rede; esse comportamento está de acordo com os valores de OPD apresentados, sendo que esse valor é reduzido com a adição do TR. Esse comportamento é algo já registrado na literatura, presente em trabalhos de vidros e cristais teluretos com La^{3+} , Yo^{3+} (58), Zn^{2+} (122), Mg^{2+} (123) e Ag^{1+} (124).

Podemos perceber que as amostras estão com um aumento geral das suas unidades TeO_{3+1} com NBO e TeO_3 , sendo essas geradas pelo estiramento e eventual quebra das unidades TeO_4 . Quando comparamos os dados obtidos nessa técnica com os encontrados no espectro Raman, observamos o aumento das unidades TeO_{3+1} (figura 13e)), o qual pode estar atrelado à redução das unidades de TeO_4 (figura 15c)).

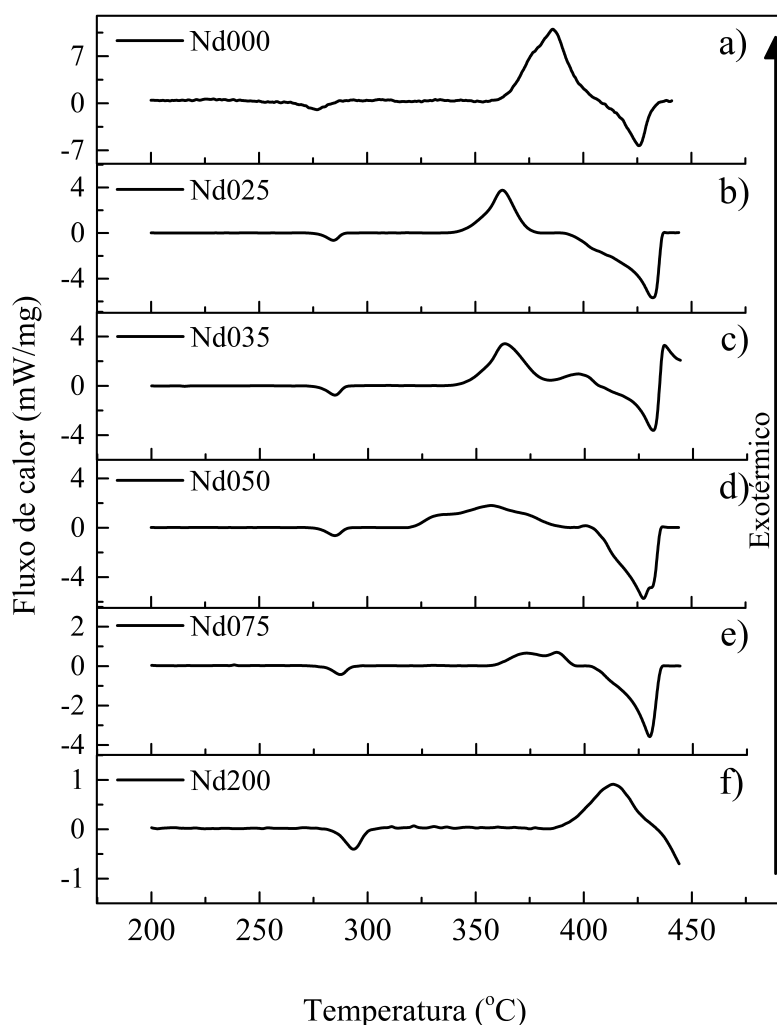
3.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A figura 16 apresenta os termogramas obtidos para todas as amostras na faixa de 200 a $440\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que é essa região que abriga os pontos de interesse para a caracterização das amostras. A figura demonstra todos os termogramas obtidos e a tabela 3 apresenta os valores de importância em destaque. O primeiro ponto de interesse observado no DSC, para uma amostra vítrea, se dá quando aumentamos a temperatura e há uma mudança na linha de base, sendo essa correspondente à transição vítrea (T_g).

Com o aumento da temperatura, observa-se um comportamento exotérmico associado ao processo de cristalização do vidro. A temperatura de início da cristalização é denominada T_x , enquanto o ponto máximo da curva exotérmica corresponde ao pico de cristalização (T_c). Já o pico endotérmico observado em temperaturas mais elevadas está relacionado à fusão do material.

Para a determinação da temperatura de *on set* de T_g , se define uma reta sobreposta à linha de base e outra reta tangente ao ponto de inflexão da curva, o ponto resultante da interseção dessas retas determina a T_g . A temperatura de T_x é determinada de forma análoga, porém para o seu pico correspondente. Uma visualização mais detalhada para essa determinação está presente no apêndice A

Figura 16 – Termograma de todas as amostras analisadas por DSC com indicação do eixo exotérmico.



Fonte: O Autor

Quando comparamos com a amostra não dopada, percebemos que a adição de Nd₂O₃ ocasiona um aumento no valor de transição vítrea (T_g) demonstrando um aumento da conectividade do sistema vítreo, concordando com a literatura (93, 125). O aumento de T_g pode ser relacionado com um reforço da rede tridimensional, fazendo com que o

Tabela 3 – Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x), pico de cristalização (T_c) e estabilidade vítrea ($\Delta T = T_x - T_g$) obtidos a partir da análise de DSC.

Amostra	T_g ($^{\circ}C$)	T_x ($^{\circ}C$)	T_c ($^{\circ}C$)	ΔT ($^{\circ}C$)
Nd000	262 ± 4	365 ± 4	386 ± 4	102 ± 6
Nd025	278 ± 4	345 ± 4	362 ± 4	67 ± 6
Nd035	277 ± 4	345 ± 4	363 ± 4	68 ± 6
Nd050	277 ± 4	321 ± 4	357 ± 4	44 ± 6
Nd075	280 ± 4	359 ± 4	387 ± 4	79 ± 6
Nd200	285 ± 4	392 ± 4	432 ± 4	107 ± 6

Fonte: O autor

sistema seja mais "denso" devido ao maior V_M dos íons Nd_2O_3 , levando a valores mais altos desse parâmetro (10). Na literatura percebemos que o valor de T_g apresenta um aumento constante com a adição do dopante de seus valores (93, 104) e se mantém para amostras com altas dopagens. Esse não é o comportamento observado, uma vez que há uma tendência de aumento do T_g mas a variação está no intervalo compreendido pelo desvio padrão.

Ainda, para as amostras dopadas há a presença de múltiplos picos de cristalização, sendo dois para as amostras de Nd025 e Nd035 e três para as amostras de Nd050, 075 e 200. Mais de um pico de cristalização indica a possível geração de novas fases cristalinas (126). A presença de múltiplos picos é comum em vidros à base de telúrio e já são esperados (121, 126, 127).

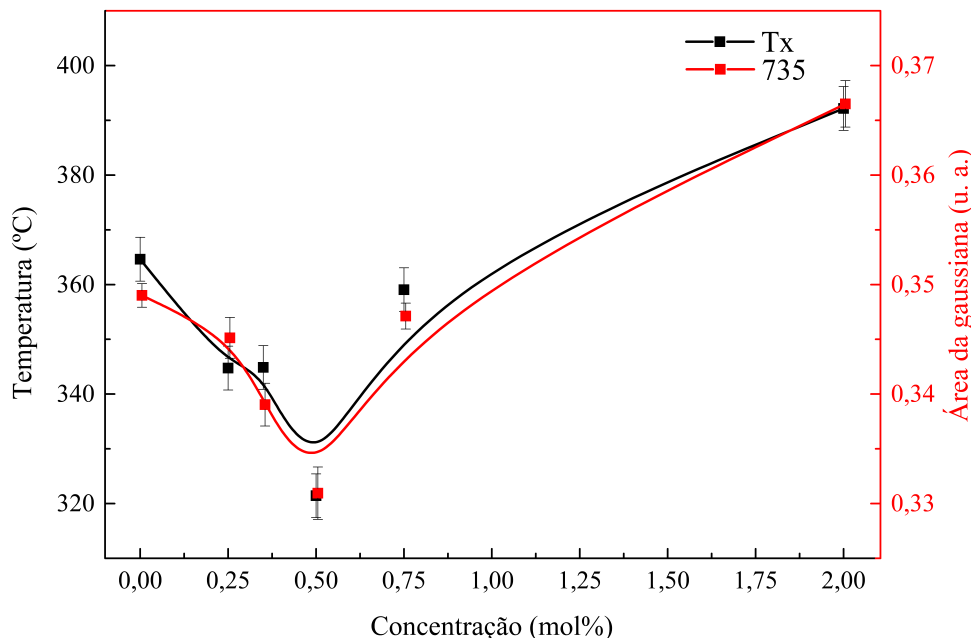
Com relação ao início de cristalização (T_x) e o primeiro pico de cristalização (T_c), observamos um decréscimo dos valores de suas temperaturas até a concentração Nd050, onde ambos os valores apresentam uma redução e voltam novamente a aumentar.

A partir dos valores de T_g e T_x é possível determinar a estabilidade térmica do material utilizando $\Delta T = T_x - T_g$. Observamos uma redução nos valores ΔT com a adição de Nd_2O_3 até uma dopagem de 0,50%. Em contrapartida, a estabilidade vítrea começa a crescer com a adição do Nd, a partir da amostra Nd075 até ela chegar na amostra Nd200, com um $\Delta T = 108$ $^{\circ}C$, próximo ao valor obtido para a base. Como a estabilidade é resultante da diferença de T_g e T_x , e como a mudança dos valores de T_g não são tão grandes quanto os valores de T_x , o comportamento do valor de ΔT é dominado pelos valores do início de cristalização.

Os valores das temperaturas características são alterados por influências das alterações estruturais (10, 104). A partir das análises estruturais realizadas por meio das técnicas de Raman e FTIR, observa-se uma relação direta entre o comportamento do T_x , com as unidades estruturais de TeO_3 . A figura 17 apresenta uma comparação entre o comportamento T_x representado pela curva em preto com a área da banda de 735 cm^{-1} do Raman, relacionada às vibrações das unidades de TeO_3 com NBO. Ainda, essa rela-

ção também pode ser vista, de maneira menos proeminente, na figura 15e), sendo essa também relacionada às mesmas vibrações.

Figura 17 – Comparação entre o comportamento da área da banda de 735 cm^{-1} do Raman, em vermelho, com o valor de início de cristalização T_x , em preto, para todas as amostras.



Fonte: O Autor

Podemos então supor um paralelo entre o início de cristalização e, consequentemente, a estabilidade vítrea do sistema com a formação de unidades de TeO_3 com NBO, onde há uma facilidade maior do material ser cristalizado em uma de suas fases cristalinas em suas menores dopagens.

3.5 ABSORÇÃO ÓPTICA NO UV-Vis-NIR

O espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) foi analisado para as amostras na faixa de 350 a 1800 nm. A figura 18a) apresenta os resultados dos espectros de absorção para todas as amostras onde foi percebido transições típicas da configuração $4f^3$ do Nd^{+3} .

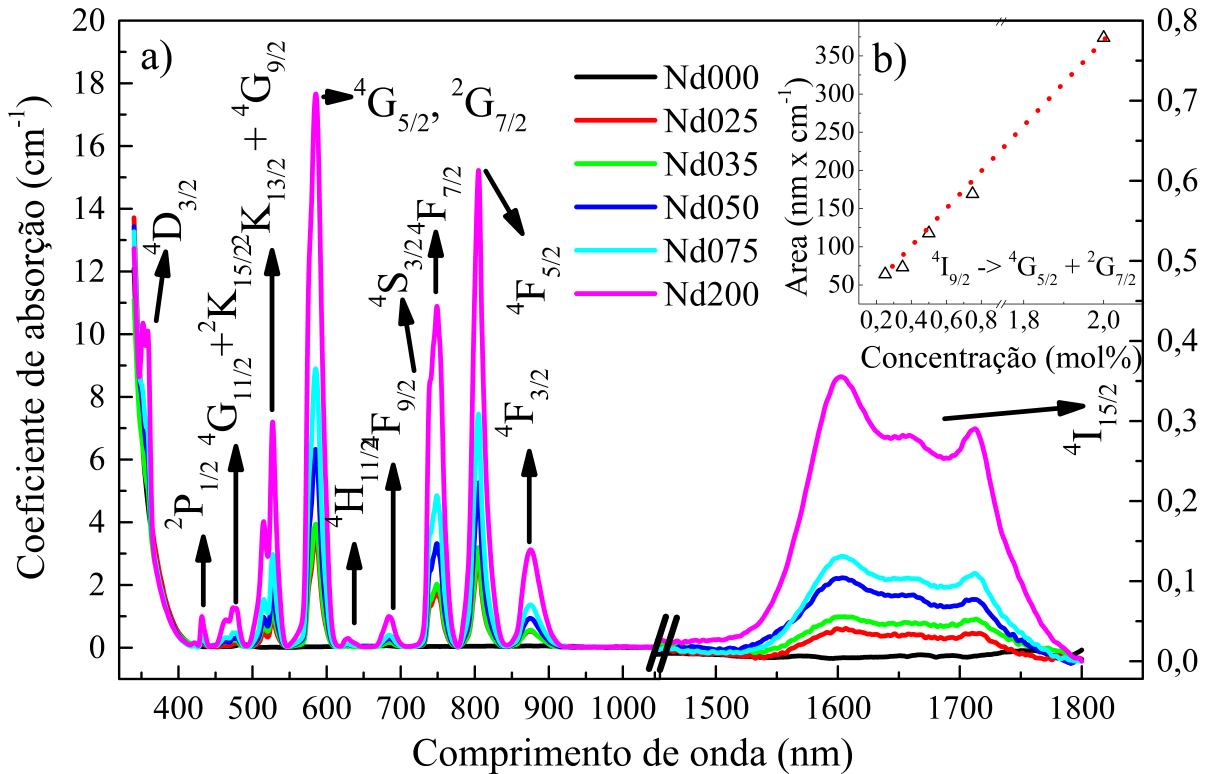
Existem um total de 13 bandas centrados em 1711, 875, 800, 745, 685, 629, 585, 520, 470, 431 e 360 nm, representando 14 absorções do neodímio, sendo esses centralizados em 1711, 875, 800, 750, 740, 685, 629, 585, 527, 514, 476, 464, 431 e 360 nm, sendo esses picos representantes das transmissões do estado fundamental ($^4I_{9/2}$) até os estados excitados conhecidos do neodímio (84), respectivamente temos os estados $^4I_{15/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$, $^2K_{13/2}$, $^4G_{9/2}$, $^2K_{15/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2P_{1/2}$ e $^4D_{3/2}$.

A figura 18b) apresenta o comportamento da área da absorção integrada da banda mais intensa centrada em 585 nm relativa à soma de $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$. Podemos notar um

crescimento linear na área dessa banda com adição do dopante, o que está de acordo com outros trabalhos de materiais vítreos dopados com Nd^{3+} (31, 128).

A Tabela 4 apresenta um resumo das transições ópticas observadas e indexadas na figura 18a), juntamente com seus respectivos comprimentos de onda e energias associadas, obtidas a partir dos espectros de absorção UV-Vis-NIR das amostras dopadas com Nd^{3+} .

Figura 18 – Espectro de absorção no UV-Vis-NIR a) de todas as amostras estudadas. b) Comportamento da absorção integrada do nível hiper-sensível do Nd^{3+} em 585 nm.



Fonte: O autor

Podemos perceber que a adição do dopante não causa mudanças na forma das bandas analisadas, apenas nas suas intensidades. Dentre as bandas identificadas, destacam-se cinco com maior intensidade, localizadas aproximadamente nas regiões de 527 nm, 585 nm, 740 nm, 800 nm e 1540–1780 nm.

Ainda, da figura 18a) temos que os níveis $^4G_{5/2}$ e $^2G_{7/2}$ estão sobrepostos, logo utilizamos uma redução de matriz para analisar essa transição como uma soma de $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$. Além disso, percebemos que a transição $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ é a mais intensa, seguido pelo nível $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$, respectivamente. Esse comportamento será mais evidente pelo valor da força do oscilador (f_{exp}) demonstrada na tabela 6.

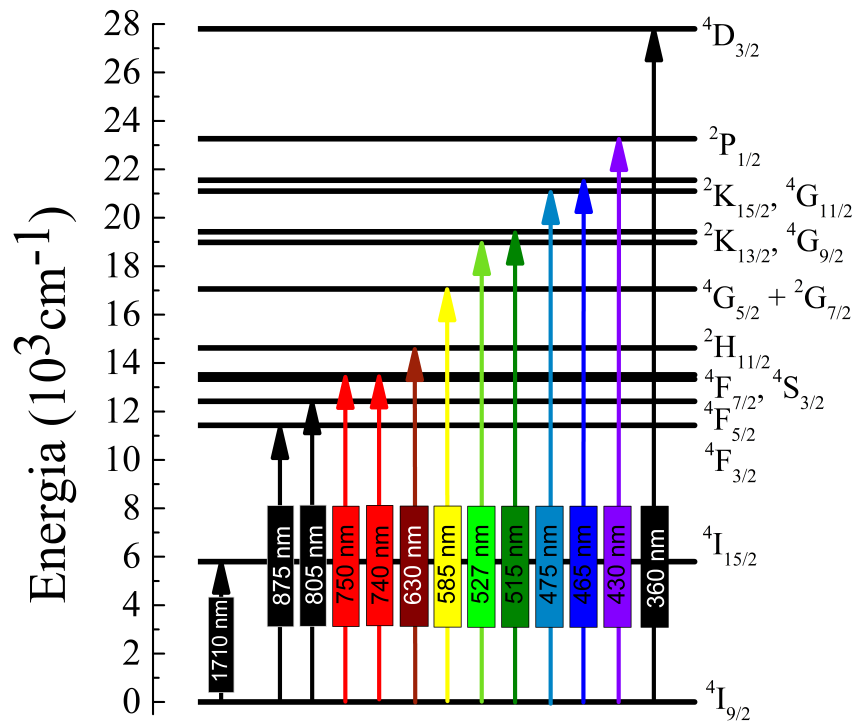
A Figura 19 apresenta o diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} , construído a partir das bandas de absorção observadas nos espectros UV-Vis-NIR. As transições eletrônicas entre o estado fundamental ($^4I_{9/2}$) e os estados excitados são representadas

Tabela 4 – Transições, comprimento de onda e Energia dos picos observados para o íon de Nd^{3+} na matriz vítrea do vidro telureto estudado.

Transição da absorção	Comprimento de onda (nm)	Energia ($\text{cm} \times 10^{-3}$)
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1711	5,8
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	875	11,4
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	800	12,5
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	750	13,3
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	740	13,5
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	685	14,6
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	629	15,8
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	585	17,1
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2}$	527	19,0
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	514	19,5
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$	476	21,0
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	646	21,5
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	431	23,2
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$	360	27,8

pelas setas verticais, indicando os comprimentos de onda e as energias correspondentes obtidas experimentalmente.

Figura 19 – Níveis de energia encontrados pela absorções do UV-Vis-NIR.



Fonte: O autor

3.6 JUDD-OFELT

Temos como objetivo obter os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) juntamente com o fator de qualidade das amostras (Ω_4/Ω_6) seguindo os calculos apresentados no capítulo 1.7.

Os cálculo e valores necessários para as contas foram obtidos ao longo desse trabalho, sendo esses os íons/cm³, demonstrados no Apêndice A. Os valores de interesse do UV-Vis-NIR, sendo esses necessários pelas áreas de cada banda, as quais foram obtidos através da integral dada por: $\int A_e(\lambda)d\lambda$ na seção 3.5. Os valores das áreas para cada transição estão demonstrados no apêndice A.

Começamos definindo os parâmetros de Judd-Ofelt através do método dos mínimos quadrados da matriz reduzida do operador U^t junto com os valores do índice de refração; esses valores estão dispostos na tabela 5 (84). Os valores de U^t para o nível $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ foram obtidos a partir de uma redução de matriz.

Tabela 5 – Tabela dos elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ das bandas de Nd^{3+} encontradas.

Transição (Partindo de $^4I_{9/2}$)	n	U(2)	U(4)	U(6)
$^4I_{15/2}$	1,626	0,0000	0,0001	0,0452
$^4F_{3/2}$	1,928	0,0000	0,2293	0,0549
$^4F_{5/2}$	1,947	0,0010	0,2371	0,3970
$^4F_{7/2}$	1,957	0,0000	0,0027	0,2352
$^4S_{3/2}$	1,959	0,0010	0,0422	0,4245
$^4F_{9/2}$	1,970	0,0009	0,0092	0,0417
$^2H_{11/2}$	1,981	0,0001	0,0027	0,0104
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	1,986	0,9736	0,5941	0,0673
$^2K_{13/2}$	2,001	0,0068	0,0002	0,0312
$^4G_{9/2}$	2,004	0,0046	0,0608	0,0406
$^2K_{15/2}$	2,014	0,0000	0,0052	0,0143
$^4G_{11/2}$	2,017	0,0000	0,0053	0,0080
$^2P_{1/2}$	2,033	0,0000	0,0367	0,0000
$^4D_{3/2}$	2,162	0,0000	0,1960	0,0170

Fonte: Adaptado de (84)

Foram também calculados os valores das forças do oscilador experimental $f_{exp}(J, J')$ e calculada $f_{cal}(J, J')$ utilizando as equações 1.9 e 1.8. Os valores obtidos estão dispostos na tabela 6.

Tabela 6 – Valores das forças de oscilador experimental $f_{exp}(J, J')$ e calculada $f_{cal}(J, J')$ de cada amostra para cada transição.

Transição da absorção	Nd025	Nd035	Nd050	Nd075	Nd200
	$f_{exp}(J, J') (\times 10^{-8})$				
$^4I_{15/2}$	26,744	19,110	13,409	8,970	3,474
$^4F_{3/2}$	67,348	48,124	33,767	22,589	8,747
$^4F_{5/2}$	189,046	135,084	94,784	63,407	24,554
$^4F_{7/2}$	97,778	69,867	49,024	32,795	12,700
$^4S_{3/2}$	52,630	37,607	26,388	17,652	6,836
$^4F_{9/2}$	11,018	7,873	5,524	3,695	1,431
$^2H_{11/2}$	2,872	2,052	1,440	0,963	0,373
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	240,244	171,668	120,454	80,578	31,204
$^2K_{13/2}$	41,982	29,998	21,049	14,081	5,453
$^4G_{9/2}$	28,125	20,097	14,101	9,433	3,653
$^2K_{15/2}$	9,057	6,472	4,541	3,038	1,176
$^4G_{11/2}$	5,285	3,777	2,650	1,773	0,686
$^2P_{1/2}$	3,124	2,232	1,566	1,048	0,406
$^4D_{3/2}$	16,690	11,926	8,368	5,598	2,168
Transição da absorção	Nd025	Nd035	Nd050	Nd075	Nd200
	$f_{cal}(J, J') (\times 10^{-8})$				
$^4I_{15/2}$	0,246	0,201	0,217	0,213	0,184
$^4F_{3/2}$	5,345	4,482	5,521	5,368	5,137
$^4F_{5/2}$	14,443	11,969	13,719	13,384	12,154
$^4F_{7/2}$	6,212	5,094	5,507	5,389	4,667
$^4S_{3/2}$	12,291	10,102	11,058	10,813	9,463
$^4F_{9/2}$	1,482	1,220	1,354	1,323	1,170
$^2H_{11/2}$	0,419	0,346	0,386	0,377	0,334
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	47,489	38,471	43,472	41,833	35,774
$^2K_{13/2}$	1,494	1,220	1,309	1,276	1,084
$^4G_{9/2}$	4,060	3,383	4,006	3,899	3,619
$^2K_{15/2}$	0,875	0,723	0,814	0,795	0,712
$^4G_{11/2}$	0,602	0,499	0,575	0,561	0,511
$^2P_{1/2}$	1,697	1,436	1,828	1,774	1,736
$^4D_{3/2}$	15,478	13,058	16,395	15,926	15,442

Fonte: O autor

Como dito anteriormente, os níveis $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$, seguindo pelas transições $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$, possuem os maiores valores entre as absorções analisadas. Esses são esperados, pois no caso dos níveis "G" são representantes do nível hiper-sensíveis do Nd^{3+} (129), e por possuírem os maiores valores de área. Os níveis "F" também são esperados por serem os principais níveis estudados para aplicações de lasers dopados com Nd^{3+} (24, 85, 130, 131, 132).

A tabela 7 apresenta os resultados das análises feitas a partir das fórmulas apresentadas na seção 1.7, sendo esses resultados os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ) e as linhas de força dos dipolos elétricos, tanto o medido quanto o calculado (S_{med}^{DE} e S_{cal}^{DE}) das amostras de TLZ Nd³⁺

Tabela 7 – Apresentação dos resultados da força da transição de dipolo elétrico medido (S_{med}^{DE}) e calculado (S_{cal}^{DE}), desvio padrão médio (δ_{rms}), parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ) e fator de qualidade (Ω_4/Ω_6).

Transição	λ (nm)	Concentração de Nd ₂ O ₃ mol%									
		Nd025		Nd035		Nd050		Nd075		Nd200	
		S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{med}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)	S_{cal}^{DE} ($\times 10^{-20} cm^2$)
$^4I_{9/2}$	1710	0,200	0,161	0,251	0,132	0,279	0,143	0,221	0,140	0,236	0,121
$^4I_{15/2}$	875	0,842	0,902	0,658	0,757	0,721	0,933	0,700	0,907	0,618	0,868
$^4F_{3/2}$	800	2,711	2,147	2,155	1,779	2,455	2,039	2,383	1,990	2,083	1,807
$^4F_{5/2}$	750	1,387	0,846	1,188	0,694	1,328	0,750	1,309	0,734	1,185	0,636
$^4F_{7/2}$	740	0,782	1,645	0,655	1,352	0,721	1,480	0,712	1,448	0,646	1,267
$^4S_{3/2}$	685	0,125	0,179	0,186	0,148	0,179	0,164	0,150	0,160	0,143	0,142
$^4F_{9/2}$	630	0,136	0,046	0,060	0,038	0,057	0,042	0,040	0,041	0,034	0,036
$^2H_{11/2}$	630	0,136	0,046	0,060	0,038	0,057	0,042	0,040	0,041	0,034	0,036
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	585	4,719	4,723	3,840	3,845	4,340	4,345	4,176	4,181	3,570	3,575
$^2K_{13/2}$	527	0,818	0,130	0,785	0,106	0,789	0,114	0,808	0,111	0,785	0,095
$^4G_{9/2}$	515	0,431	0,344	0,519	0,287	0,462	0,340	0,508	0,331	0,532	0,307
$^2K_{15/2}$	475	0,153	0,067	0,211	0,055	0,188	0,062	0,191	0,061	0,186	0,055
$^4G_{11/2}$	465	0,055	0,045	0,150	0,037	0,117	0,043	0,124	0,042	0,120	0,038
$^2P_{1/2}$	430	0,070	0,113	0,080	0,096	0,090	0,122	0,082	0,118	0,076	0,116
$^4D_{3/2}$	360	0,224	0,664	0,303	0,560	0,581	0,703	0,562	0,683	0,695	0,662
$\delta_{rms}(\times 10^{-20})$		0,432		0,371		0,388		0,386		0,356	
$\Omega_2(\times 10^{-20} cm^2)$		2,713		2,159		2,223		2,118		1,568	
$\Omega_4(\times 10^{-20} cm^2)$		3,078		2,604		3,315		3,218		3,148	
$\Omega_6(\times 10^{-20} cm^2)$		3,563		2,922		3,153		3,086		2,668	
Ordem dos Ω_λ		$\Omega_6 > \Omega_4 > \Omega_2$		$\Omega_6 > \Omega_4 > \Omega_2$		$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$		$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$		$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$	
$\chi(\Omega_4/\Omega_6)$		0,864		0,891		1,051		1,043		1,180	

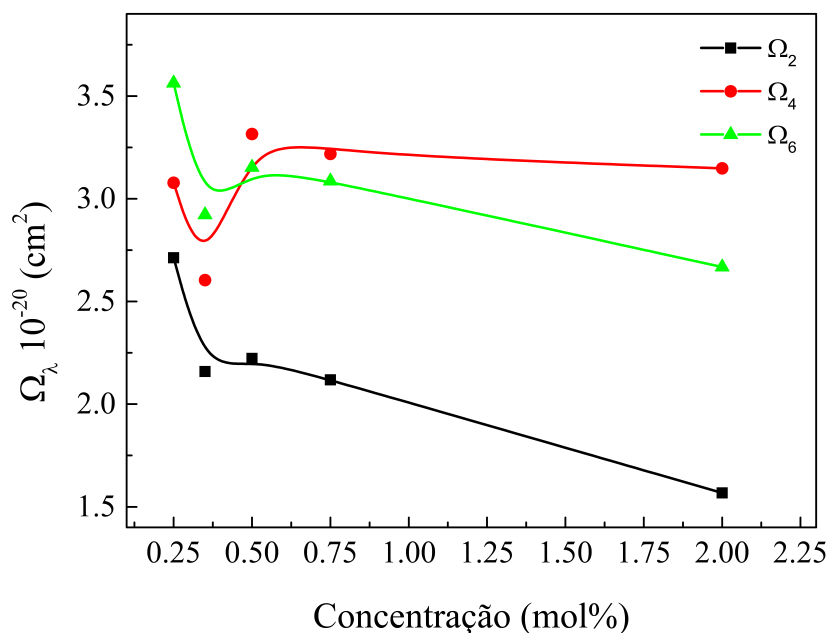
Fonte: O autor

Percebemos que a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ possuem os maiores valores de linha de força em todas as amostras para ambos os valores calculados quanto medidos, isso se dá pelo fato dessas transições serem classificadas como a transições hipersensíveis do Nd³⁺. (133, 134). Esse fenômeno ocorre pois a matriz base escolhida é altamente polarizável, aumentando as ligações covalentes do Nd³⁺ com seus vizinhos (83). Sabemos também que quando a transição é dominada majoritariamente pelo parâmetro Ω_2 (Tabela 7) e pelos valores dos tensores de matriz unitárias (U^2 da tabela 5) do dopante ela também pode ser considerada como uma transição hipersensível (98).

Com os valores previamente obtidos, compilamos os valores de Ω_λ e apresentamos os mesmos no gráfico 20 para melhor visualização.

Percebemos que os valores de Ω_2 possui seu maior valor em Nd025, sendo esse parâmetro normalmente relacionado a covalência entre os íons no terra-rara e os oxigênios da matriz, em outras palavras quão maior o valor de Ω_2 mais covalente é as ligações

Figura 20 – Valores de Ω_λ encontrados a partir dos cálculos de Judd-Ofelt.



Fonte: O autor

do TR com os vizinhos próximos, resultando em um aumento da assimetria do vidro e dos arredores do dopante, a redução desse valor pode significar uma possível mudança estrutural do sistema (67, 98). Pelas análises de Densidade percebemos que a adição do dopante resulta em uma rede menos compacta porém, pelos valores de Ω_2 , percebemos também uma rede com simetria local mais ordenada ao redor dos sítios dopantes.

Suportando a diminuição de Ω_2 (135), podemos fazer uma relação qualitativa com as unidades TeO_4 e TeO_{3+1} por possuem polarizabilidade maior quando comparados a unidades TeO_3 , pelos resultados de Raman percebemos um aumento dessas unidades com o aumento de Nd_2O_3 , considerando também que unidades TeO_3 serem menores e mais compactas por apresentar um oxigênio a menos que as TeO_4 e serem menores que as TeO_{3+1} por não terem ligações estiradas, podemos associar a redução dos Ω_2 pela maior simetria da matriz. Essa reorganização pode estar associada a uma contribuição nas transições elétrico-dipolo proibidas por simetria, representada por uma redução qualitativa da intensidade das bandas associadas (136, 137).

Quando comparamos a literatura (69, 138), percebemos que os valores de Ω_2 estão mais baixos do que os conhecidos, tanto para vidros teluretos ($\approx -0,18$ a $-1,35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) quanto para outros vidros, como por exemplo vidros Ca-Si ($\approx -0,32$ a $-1,90 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) e óxido-fluorido ($\approx -0,10$ a $-0,62 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), porém possui um valor significativamente maior quando comparado a cristais de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ ($\approx 1,49$ a $2,51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Isso pode ser indicativo de que a estrutura do vidro, mesmo com baixos níveis de dopante, seja mais propensa à cristalização.

Os valores de Ω_4 e Ω_6 possuem seus maiores valores, respectivamente, em Nd050 e Nd025. Sendo esses responsáveis pelas estruturas de longo alcance do material. Um padrão que é notável nas amostras é seu caráter decrescente, seguido por um aumento em Nd050 e, novamente, um decréscimo. Durante a análise de DSC, percebemos que as amostras partindo de concentrações maiores que 0,50% apresentavam novos pontos de cristalização e uma mudança de seus comportamentos de T_x e T_c . Como esses são relacionados à estabilidade vítrea do sistema, podemos assumir que a mudança dos comportamentos dos Ω_λ possa estar relacionada a essa mudança. Observamos ainda, do espectro Raman, que a partir de 0,75% as amostras apresentam variações significativas em suas bandas, indicando que altas dopagens de Nd^{3+} mudam a estrutura. Outro ponto relacionado ao Ω_6 é sua relação com a ligação entre os íons terra-rara e sua conexão com os oxigênios não ligados (NBO). Como vimos nos resultados de espectroscopia Raman e FTIR, a adição do dopante gera uma quebra das ligações simples (Te-O-Te) o que influencia no comportamento do parâmetro Ω_6 . Essas novas configurações modificam a densidade de distribuição eletrônica e essa modificação é percebida pela redução do parâmetro mencionado (100).

Os valores de $\Omega_{4,6}$ estão relacionados com a polimerização da estrutura. Percebemos que a adição do neodímio acarreta em uma menor polimerização da estrutura, tendência essa comum para materiais dopados com Nd^{3+} (39, 128). Notamos que as amostras estudadas não são tão coesas como outras matrizes dopadas com neodímio, como vidros oxifluorosilicatos ($\Omega_4 = 6,38$ e $\Omega_6 = 6,06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) (139) ou cerâmicas $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ($\Omega_4 = 5,06$ e $\Omega_6 = 5,28$) (130) e não possuem ligações tão densas como vidros de boro-telúrio ($\Omega_4 = 1,35$ e $\Omega_6 = 1,59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) (27).

Outro parâmetro analisado foi a relação do fator de qualidade (χ) com a eficiência das transições, percebemos um aumento desse fator com adição do dopante, o que indicia uma melhor aplicabilidade teórica para lasers de alta potência. Outro fator obtido é a relação entre Ω_4 e Ω_6 , para situações onde $\Omega_4 < \Omega_6$ temos uma eficiência maior para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (27, 79, 80) e uma redução da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, porém como visto na tabela 7, amostras antes do *quenching* possuem $\Omega_4 < \Omega_6$ e após temos $\Omega_6 < \Omega_4$ o que nos dá o indício que a amostra irá ter melhor eficiência na transição para ${}^4I_{9/2}$ em amostras mais dopadas.

Para lasers de neodímio uma das transições mais importantes é a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, para prever a eficiência dessa transição podemos utilizar o fator de qualidade (χ) como indicativo, na literatura (128, 140, 79) para quando $\log(\Omega_4/\Omega_6) < 1$ temos que a transição previamente mencionada possui a maior intensidade, nesse caso como as amostras que possuem $\Omega_4 > \Omega_6$ devemos esperar uma intensidade maior para as de Nd050 e após, podemos esperar que essas possuam transições mais intensas quando comparadas as posteriores. As amostras estudadas possuem valor de $\log(\Omega_4/\Omega_6) \approx 0,018$ a $0,072$.

3.7 TAXA DE TRANSIÇÃO ELETRÔNICA, RAZÃO DE RAMIFICAÇÃO E TEMPO DE VIDA

Quando aplicado em lasers, mais especificamente lasers *YAG : Nd* (17, 18, 19, 24, 85, 131, 132), um dos parâmetros estudados é a seção de choque das amostras. Para lasers normalmente se estuda as emissões que partem do estado $^4F_{3/2}$, porém em pesquisas mais abrangentes também se é estudado as que partem do estado $^4G_{7/2} + ^2G_{5/2}$ (141). Os resultados obtidos a partir dos dados de UV-Vis-NIR e valores obtidos por outros autores estão dispostos na tabela 8.

Tabela 8 – Valores da probabilidade de transição radioativa ($A_{J',J}$), razão de ramificação ($\beta_{J',J}$) e tempo de vida radioativo (τ_{rad}) das amostras partindo do nível $^4F_{3/2}$.

Amostra	$A_{J',J}(s^{-1})$			$\beta_{J',J}(\%)$			$\tau_{rad}(\mu s)$	Referência
$^4F_{3/2} \rightarrow$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	
Nd025	308,26	1815,49	1670,15	8,13	47,85	44,02	263,58	
Nd035	252,73	1497,60	1403,49	8,01	47,49	44,50	317,08	
Nd050	272,68	1673,29	1728,83	7,42	45,53	47,05	272,12	Esse trabalho
Nd075	266,87	1634,64	1680,86	7,45	45,63	46,92	279,14	
Nd200	230,74	1455,00	1608,82	7,00	44,16	48,83	303,53	
YAG 1%	536,00	2303,00	1129,00	13,40	57,60	28,40	250,31	
YAG 2%	532,00	2275,00	1091,00	13,50	58,00	27,80	254,84	(24)
YAG 3%	527,00	2255,00	1084,00	13,50	57,90	27,90	256,94	
TZO: 0,5% Nd	-	-	-	9,02	45,56	44,95	198,12	
TZO: 2% Nd	-	-	-	9,44	46,71	43,38	182,30	(142)
TZO: 3% Nd	-	-	-	9,03	45,61	44,91	161,99	
LSCA 0,5	305,00	1706,00	1114,00	9,00	54,00	36,00	320,00	
LSCA 1,0	307,00	1765,00	1083,00	9,00	56,00	34,00	323,00	
LSCA 1,5	296,00	1726,00	1156,00	8,00	52,00	39,00	312,00	
LSCA 2,0	304,00	1769,00	1192,00	8,00	49,00	42,00	260,00	
LSCA 2,5	302,00	1750,00	1138,00	9,00	55,00	35,00	311,00	
LSCA 3,0	298,00	1730,00	1152,00	10,00	57,00	32,00	215,00	(79)
LSCA 3,5	312,00	1784,00	1072,00	9,00	56,00	33,00	313,00	
LSCA 4,0	290,00	1703,00	1186,00	10,00	57,00	33,00	170,00	
LSCA 4,5	299,00	1734,00	1120,00	9,00	56,00	34,00	315,00	
LSCA 5,0	313,00	1792,00	1080,00	10,00	56,00	34,00	312,00	
LNZT Nd	532,00	2750,00	2806,00	8,70	45,00	45,90	164,00	(143)
TNK Nd 1,0	-	-	-	21,00	65,00	14,00	207,00	(144)
TNL Nd 1,0	-	-	-	19,00	67,00	14,00	151,00	

– : Valores não calculados pelo autor. Fonte: O autor e adaptado de (24, 79, 142, 143, 144)

Os valores de $A_{J',J}$ apresentam um comportamento decrescente para todas as transições com um aumento de seu valor na amostra Nd050, mostrando uma tendencia de ter uma menor chance de todas as transições ocorreres. Esse comportamento concorda com o aumento dos valores de τ_{rad} o qual tem um aumento de seus valores com adição do dopante e, novamente, tem uma mudança abrupta de valor na amostra Nd050.

A mudança do comportamento do tempo de vida na amostra Nd050 pode ser justificada pelo efeito de *quenching* da amostra, sendo esse conhecido por reduzir os valores

de tempo de vida (145). Esse efeito já é previsto na literatura, amostras semelhantes dopadas com Nd^{3+} apresentam em sua maioria *quenching* em concentrações próximas a 0,50 em mol% (27, 79, 128).

Como discutido anteriormente quando falamos do fator de qualidade das amostras, as duas primeiras dopagens teria em tendência de priorizar a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, e as amostras mais dopadas iriam priorizar a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, essa previsão concordou com a razão de ramificação apresentada, onde temos uma maior chance ($\approx 3,41\%$) do decaimento para o estado ${}^4I_{11/2}$ ocorrer para baixas dopagens, e uma maior chance ($\approx 2,49\%$) de decair para o estado fundamental para altas dopagens.

Observando os dados apresentados na tabela 8 percebemos que as amostras apresentadas possuem uma maior probabilidade de decair para o estado ${}^4I_{11/2}$, esse comportamento é compartilhado para amostras pouco dopadas com neodímio estudadas.

As amostras estudadas por Chen, Zhou, Zhao e colaboradores (80, 81, 146) apresentam $A_{J',J}$ menores do que as amostras apresentadas e, semelhante ao grupo apresentado posteriormente, possui um tempo de vida maior comparativamente. Comparando as amostras de Nd SrF, Nd CaF e $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ percebemos que as amostras estudadas também possuem uma tendência maior a retornar ao estado ${}^4I_{9/2}$. As amostras NdGC e NdG possuem a mesma probabilidade de decair tanto para o nível ${}^4I_{9/2}$ quanto para ${}^4I_{11/2}$ que os vidros TLZ Nd estudados.

Os valores de $A_{J',J}$ para a transição ${}^4I_{13/2}$, quando comparados as outras apresentadas são menores do que os lasers Nd: YAG e as amostras de LNZN Nd, porém apresentam valores semelhantes às amostras de LSCA, comportamento esse que se mantém para as transições ${}^4I_{11/2}$.

Quando observamos as probabilidades de decaimento para o estado fundamental percebemos que os vidros TLZ Nd e LNZN Nd possuem os maiores valores quando comparados a matriz estudada.

Percebemos que a razão de ramificação de todas as amostras comparadas são maiores para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, logo podemos teorizar que essa matriz dopada tenha alta versatilidade em aplicações, já que a mudança de dopagem pode ser regulada para a necessidade da aplicação.

Os valores de tempo de vida (τ_{rad}) se apresentam maiores e com uma tendência crescente quando comparados a outros materiais semelhantes e até os lasers Nd: YAG. As amostras LSCA apresentam tempos de vida semelhantes mais ainda pouco menores para certas concentrações.

4 CONCLUSÃO

Esse trabalho investigou as propriedades estruturais, térmicas e ópticas de vidros teluretos de matriz $65\text{TeO}_2\text{-}15\text{Li}_2\text{O-}20\text{ZnO}$ dopadas em diferentes concentrações do terra rara Nd^{3+} . As propriedades estruturais e térmicas comprovaram que esse sistema abrigou de maneira satisfatória o dopante em questão.

Os resultados de DRX mostraram que o material foi completamente vitrificado para as concentrações estudadas. Além disso elas possuem o padrão de difração de materiais amorfos característico de vidros teluretos como esperado.

Pelos resultados de densidade percebemos que as amostras apresentam um comportamento esperado com a adição do neodímio, apresentando um aumento da densidade e M_M da amostra, todos justificáveis pois o Nd_2O_3 possui massa molar maior do que os outros materiais utilizados. O volume molar também tem caráter crescente, sendo esse comportamento esperado quando comparamos a literatura. O valor de OPD apresentou uma queda, o que foi justificado na análise de Raman e FTIR pelo aumento das unidades com NBO.

O Raman e o FTIR apresentaram todas as 5 bandas características de vidros teluretos respectivas para cada análise. Foi notado um aumento nas estruturas de TeO_3 e TeO_{3+1} , sendo esse aumento mais notório nas amostras partindo de Nd075, as quais resultam em uma diminuição das bandas características de estruturas TeO_4 observadas no FTIR. Também foi observada uma redução das unidades representantes das ligações Te-O-Te, acreditando-se que essas foram perdidas para dar lugar a novas ligações O-Nd.

Para os resultados de DSC percebemos que, para amostras de baixa dopagem, temos um material menos estável quando comparado a matriz hospedeira, porém a adição do material começa gradativamente a melhorar essas propriedades, percebemos também uma relação entre a estabilidade vítrea com as estruturas de TeO_3 sendo essas estruturas podendo ser diretamente responsáveis pela variação da temperatura de início de cristalização.

Pela absorção óptica detectamos os picos tradicionais do neodímio em todas as amostras dopadas, percebemos também que a adição do dopante aumenta de maneira linear a área das bandas de interesse. Identificamos também os níveis hipersensíveis do TR, sendo esses dados pelas transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ e os principais níveis aplicados em lasers, sendo esses $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$. Obtemos também os valores da força de oscilados para cada uma das transições identificadas, obtendo resultados concordantes com os gráficos.

Os resultados obtidos a partir das análises de Judd-Ofelt apresentaram alta concordância com os resultados encontrados até o momento, apresentando forças de dipolo elétrico medido e calculado de acordo com as áreas encontradas pela técnica de UV-Vis-

NIR e apresentando valores de Ω_2 que concordam com as conclusões apresentadas nas técnicas de Densidade, Raman e FTIR, podendo indicar um começo de modificação de matriz quando estudamos o material em altas concentrações. Obtemos um fator de qualidade χ crescente com adição do dopante e observamos também o *quenching* na amostra de Nd^{3+} o qual foi comparável com a literatura e reforça os resultados obtidos até então, considerando que todas as técnicas e os registros apresentam alguma mudança por volta da amostra Nd050

A taxa de transição ($A_{J'J}$) demonstrou uma tendencia teórica maior quando comparado a literatura, para o tempo de vida radioativo (τ_{rad}), observamos também um aumento de seu valor quando comparados a outros sistemas e lasers conhecidos, demonstrando um maior potencial para o tempo de emissão. Já a razão de ramificação ($\beta_{J'J}$) demonstra uma maior probabilidade do decaimento $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ para baixas dopagens, enquanto o decaimento para $^4I_{9/2}$ é mais provável para dopagens altas. Todas as amostras possuem uma tendencia maior a decair ao estado fundamental quando comparado a outros sistemas teluretos com Nd_2O_3 .

5 PERSPECTIVAS FUTURAS

Perspectivas futuras para esse estudo seriam estudar de maneira mais diligente as regiões próximas a 0,50 e entre 0,75 e 2,00 em mol%, tanto para perceber as onde as mudanças observadas ocorrem exatamente e analisar se o comportamento observado para altas dopagens continua constante. Outro objetivo será estudar outras análises ópticas como, Espectroscopia PAS, Raman Gain e fotoacústica para completar o conhecimento desse dopante nessa base.

Será necessário também obter as medidas de luminescência e tempo de vida das amostras. Os dados experimentais de luminescência serão utilizados para comprovar todos os indícios ópticos apresentados, enquanto as medidas de tempo de vida experimentais serão utilizadas em conjunto as teóricas para o calculo da eficiência quântica de emissão das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 ONU Kernel Description. <https://brasil.un.org/pt-br/97142-articulando-os-programas-de-governo-com-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustentado> Acesso em: 25 set. 2024.
- 2 BOUBATA, N.; ROULA, A.; MOUSSAOUI, I. Thermodynamic and relative approach to compute glass-forming ability of oxides. *Bulletin of Materials Science*, Springer, v. 36, p. 457–460, 2013.
- 3 TANAKA, K. de. Second harmonic generation in electrically poled $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{TeO}_2$ glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 185, n. 1-2, p. 123–126, 1995.
- 4 WANG, J.; VOGEL, E.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. *Optical materials*, Elsevier, v. 3, n. 3, p. 187–203, 1994.
- 5 EL-MALLAWANY, R.; ABDALLA, M. D.; AHMED, I. A. New tellurite glass: Optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 109, n. 2-3, p. 291–296, 2008.
- 6 EL-MALLAWANY, R. The optical properties of tellurite glasses. *Journal of applied physics*, AIP, v. 72, n. 5, p. 1774–1777, 1992.
- 7 EL-MALLAWANY, R. *Tellurite glass smart materials: applications in optics and beyond*. [S.l.]: Springer, 2018.
- 8 SIDKEY, M. de. Relaxation of longitudinal ultrasonic waves in some tellurite glasses. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 74, n. 2, p. 222–229, 2002.
- 9 EL-MALLAWANY, R. A. *Tellurite glasses handbook: physical properties and data*. [S.l.]: CRC press, 2001.
- 10 GONÇALVES, A. Estudo da dependência composicional com as propriedades térmicas e espectroscópicas do sistema $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-BaO}$. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.
- 11 ALZHRANI, J. S. de. 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.
- 12 GOMES, J. L. de. Thermo-structural analysis of $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$ glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 134, p. 1439–1445, 2018.
- 13 NOVATSKI, A. de. Thermal and optical properties of lithium-zinc-tellurite glasses. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 231, p. 150–158, 2019.
- 14 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 . 2021. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2021.
- 15 GUNHA, J. V. de. Influence of Sm_2O_3 ion concentration on physical and thermal properties, and raman gain coefficient of $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ vitreous system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 35, n. 3, p. 240, 2024.

- 16 ANDRADE, L. de. A step forward towards smart white lighting: Combination of glass phosphor and blue leds. *ECS Transactions*, The Electrochemical Society, Inc., v. 25, n. 9, p. 237, sep 2009. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1149/1.3211182>>. Acesso em: 26 set. 2024.
- 17 MOSHONOV, J. de. Nd: Yag laser irradiation in root canal disinfection. *Dental Traumatology*, Wiley Online Library, v. 11, n. 5, p. 220–224, 1995.
- 18 POWELL, J. L. de. Nd: Yag laser excision of a giant gingival pyogenic granuloma of pregnancy. *Lasers in Surgery and Medicine: The Official Journal of the American Society for Laser Medicine and Surgery*, Wiley Online Library, v. 14, n. 2, p. 178–183, 1994.
- 19 TANZI, E. L.; ALSTER, T. S. Comparison of a 1450-nm diode laser and a 1320-nm nd: Yag laser in the treatment of atrophic facial scars: a prospective clinical and histologic study. *Dermatologic surgery*, LWW, v. 30, n. 2, p. 152–157, 2004.
- 20 ABELA, G. S. de. Effects of carbon dioxide, nd-yag, and argon laser radiation on coronary atheromatous plaques. *The American journal of cardiology*, Elsevier, v. 50, n. 6, p. 1199–1205, 1982.
- 21 LALLA, E. A. de. Nd³⁺-doped teo₂-pbf₂-alf₃ glasses for laser applications. *Optical Materials*, Elsevier, v. 51, p. 35–41, 2016.
- 22 LINGANNA, K. de. Effect of p₂o₅ addition on structural and luminescence properties of nd³⁺-doped tellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 684, p. 322–327, 2016.
- 23 TAIRA, T. de. Single-mode oscillation of laser-diode-pumped nd: Yvo₄ microchip lasers. *Optics letters*, Optical Society of America, v. 16, n. 24, p. 1955–1957, 1991.
- 24 DONG, J. de. Temperature-dependent stimulated emission cross section and concentration quenching in highly doped nd³⁺: Yag crystals. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 202, n. 13, p. 2565–2573, 2005.
- 25 BARNES, N. P. de. Efficiency of nd laser materials with laser diode pumping. *IEEE journal of quantum electronics*, IEEE, v. 26, n. 3, p. 558–569, 1990.
- 26 SUZUKI, T. de. Quantum efficiency of nd³⁺-doped glasses under sunlight excitation. *Optical Materials*, Elsevier, v. 33, n. 12, p. 1952–1957, 2011.
- 27 YULIANTINI, L. de. Luminescence and judd-ofelt analysis of nd³⁺ ion doped oxyfluoride boro-tellurite glass for near-infrared laser application. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 43, p. 2655–2662, 2021.
- 28 SCHEPS, R. Efficient laser diode pumped nd lasers. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 28, n. 1, p. 89–91, 1989.
- 29 TIAN, Y. de. Optical absorption and near infrared emissions of nd³⁺ doped fluorophosphate glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 98, p. 355–358, 2012.

- 30 CAMPBELL, J.; SURATWALA, T. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 263, p. 318–341, 2000.
- 31 ZHOU, Z. de. The enhanced near-infrared fluorescence of Nd^{3+} -doped tellurite glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 470, p. 122–131, 2017.
- 32 XUE, T. de. Thermal and spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped novel fluorogallate glass. *Optical Materials*, Elsevier, v. 47, p. 24–29, 2015.
- 33 KURKJIAN, C. R.; PRINDLE, W. R. Perspectives on the history of glass composition. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 81, n. 4, p. 795–813, 1998.
- 34 ALVES, O.; MAZALI, I.; VIDROS, I. Cadernos temáticos—química nova na escola. *Edição especial*, 2001.
- 35 ADAMS, L. H.; WILLIAMSON, E. D. The annealing of glass. *Journal of the Franklin Institute*, Pergamon, v. 190, n. 5, p. 597–631, 1920.
- 36 ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- 37 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.
- 38 LEBEDEV, A. On the polymorphism and annealing of glass. *Trudy Gos. Opt. Inst.*, v. 2, n. 1, 1921.
- 39 NOVATSKI, A. Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente.
- 40 CHAMPAGNON, B. de. Density and density fluctuations anomalies of SiO_2 glass: comparison and light-scattering study. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 87, n. 3-5, p. 691–695, 2007.
- 41 EL-MALLAWANY, R. Structural and vibrational investigations of thermal properties of tellurite glasses. *Journal of materials research*, Cambridge University Press, v. 7, n. 1, p. 224–228, 1992.
- 42 SEKIYA, T. de. Raman spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{TeO}_2$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs and Tl}$) glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 144, p. 128–144, 1992.
- 43 SAKAGUCHI, S.; TODOROKI, S.-i. Optical properties of GeO_2 glass and optical fibers. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 36, n. 27, p. 6809–6814, 1997.
- 44 PIAZZETTA, R. L. S. Comportamento óptico e térmico em função da estrutura do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.
- 45 ZHU, D. de. Glass transition and fragility of $\text{Na}_2\text{O-TeO}_2$ glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 319, n. 3, p. 247–256, 2003.

- 46 BEGUM, A. N.; RAJENDRAN, V. Structure investigation of teo₂-bao glass employing ultrasonic study. *Materials letters*, Elsevier, v. 61, n. 11-12, p. 2143–2146, 2007.
- 47 ZAKI, M. R. de. Synthesis, thermal, structural and linear optical properties of new glasses within the TeO₂-TiO₂-WO₃ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 484, p. 139–148, 2018.
- 48 RASID, A. A. de. Optical properties of undoped and dy³⁺-doped boro-tellurite glass. *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, v. 895, p. 194–199, 2014.
- 49 RADA, S.; CULEA, M.; CULEA, E. Structure of teo₂ · b₂o₃ glasses inferred from infrared spectroscopy and dft calculations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 354, n. 52-54, p. 5491–5495, 2008.
- 50 SILVA, M. de. Structural studies on teo₂-pbo glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 62, n. 6, p. 1055–1060, 2001.
- 51 IDALGO, E. de. Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass crystallization. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 434, n. 1-2, p. 13–18, 2006.
- 52 THOMAS, P. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α-teo₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 21, n. 25, p. 4611, 1988.
- 53 CASSANJES, F. C. Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos. 2003. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual Paulista , São Paulo, 2003.
- 54 JÚNIOR, E. I. Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos. 2009. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual Paulista , São Paulo, 2009.
- 55 JUNIOR, J. L. G. A influência estrutural nas propriedades físicas do sistema teo₂-li₂o-moo₃ vítreo em função da composição. 2019.
- 56 MOCHIDA, N. de. Properties and structure of the binary tellurite glasses containing mono-and di-valent cations. *J. Ceram. Assoc. Jpn*, v. 86, n. 995, p. 316–326, 1978.
- 57 D’ALESSIO, L.; PIETRUCCHI, F.; BERNASCONI, M. First principles study of the vibrational properties of li₂teo₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 68, n. 3, p. 438–444, 2007.
- 58 SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; SOEJIMA, A. Raman spectra of binary tellurite glasses containing tri-or tetra-valent cations. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 191, n. 1-2, p. 115–123, 1995.
- 59 SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. Part 2.125 te nmr study of m₂o-teo₂ (m= li, na, k, rb and cs) glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 243, n. 1, p. 13–25, 1999.
- 60 KAUR, A. de. Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 356, n. 18-19, p. 864–872, 2010.

- 61 BÜRGER, H. de. Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO_2 - ZnO system. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 151, n. 1-2, p. 134–142, 1992.
- 62 BACHVAROVA-NEDELICHEVA, A. de. Glass formation and structural studies of glasses in the TeO_2 - ZnO - Bi_2O_3 - Nb_2O_5 system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 503, p. 224–231, 2019.
- 63 CLERMONT-GALLERANDE, J. de de. New understanding of TeO_2 - ZnO - Na_2O ternary glass system. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 854, p. 157072, 2021.
- 64 DIAS, D. T. de. Raman gain coefficient of Er^{3+} doped TeO_2 - Li_2O - ZnO glasses. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 30, n. 18, p. 16917–16921, 2019.
- 65 GUNHA, J. V. de. Thermal, structural and optical properties of TeO_2 - Na_2O - TiO_2 glassy system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, p. 1–7, 2019.
- 66 MANNING, S.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; MONRO, T. M. Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres. *Optical Materials Express*, Optical Society of America, v. 2, n. 2, p. 140–152, 2012.
- 67 MAAOUI, A. de. Concentration effects on the optical spectroscopic properties of Er^{3+} -doped TeO_2 - Nb_2O_5 - ZnO vitreous system. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 663, p. 395–406, 2016.
- 68 JLASSI, I.; FARES, H.; ELHOUCHE, H. Enhancement of spectroscopic and luminescence properties of Er^{3+} doped tellurite glasses by adding P_2O_5 for lasing materials. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 194, p. 569–578, 2018.
- 69 COSTA, F. B. Investigação espectroscópica e estudo do mecanismo de conversão descendente de energia em vidros TeO_2 - WO_3 co-dopados com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} . 2016. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2016.
- 70 GEBAVI, H. de. Spectroscopy and optical characterization of thulium doped TeO_2 - ZnO glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 43, n. 13, p. 135104, 2010.
- 71 VERMELHO, M. de. Thermally enhanced cooperative energy-transfer frequency upconversion in terbium and ytterbium doped tellurite glass. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 102, p. 762–767, 2003.
- 72 LEDEMI, Y. de. Multicolor up conversion emission and color tunability in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ triply doped heavy metal oxide glasses. *Optical Materials*, Elsevier, v. 33, n. 12, p. 1916–1920, 2011.
- 73 DOUSTI, M. de. Er^{3+} -doped zinc tellurite glasses revisited: Concentration dependent chemical durability, thermal stability and spectroscopic properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 429, p. 70–78, 2015.
- 74 OLIVEIRA, M. A. S. d. Laser aleatório por conversão ascendente de frequência em neodímio. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2009.

- 75 MARQUES, M. S. Conversão ascendente de frequências e efeito térmico em transições assistidas por fônons em vidros teluretos dopados com Nd^{3+} . 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2011.
- 76 WEBER, M. J.; MYERS, J. D.; BLACKBURN, D. H. Optical properties of Nd^{3+} in tellurite and phosphotellurite glasses. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 52, n. 4, p. 2944–2949, 1981.
- 77 MADHU, A. de. Nd^{3+} -doped lanthanum lead boro-tellurite glass for lasing and amplification applications. *Optical Materials*, Elsevier, v. 75, p. 357–366, 2018.
- 78 DIGONNET, M. J. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, revised and expanded*. [S.l.]: CRC press, 2001.
- 79 PECORARO, E. de. Spectroscopic properties of water free Nd_2O_3 -doped low silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 277, n. 2-3, p. 73–81, 2000.
- 80 CHEN, D. de. Fluorescence and judd–ofelt analysis of Nd^{3+} ions in oxyfluoride glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 68, n. 2, p. 193–200, 2007.
- 81 ZHOU, Z. de. Application of judd–ofelt theory in analyzing Nd^{3+} doped SrF_2 and CaF_2 transparent ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 39, n. 7, p. 2446–2452, 2019.
- 82 CAMARGO, A. S. S. de. Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} . 2003. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade São Paulo, São Paulo, 2003.
- 83 PAVEL, N.; TAIRA, T.; FURUHATA, M. High-efficiency longitudinally-pumped miniature $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ laser. *Optics & Laser Technology*, Elsevier, v. 30, n. 5, p. 275–280, 1998.
- 84 CARNALL, W.; FIELDS, P.; 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*, American Institute of Physics, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, 1968.
- 85 POWELL, R. C. *Physics of solid-state laser materials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1998.
- 86 GERLOCH, M. *Orbitals, terms and states*. [S.l.]: Courier Dover Publications, 2020.
- 87 HUFNER, S. *Optical spectra of transparent rare earth compounds*. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- 88 XU, B. de. Nd^{3+} sensitized dumbbell-like upconversion nanoparticles for photodynamic therapy application. *Journal of Materials Chemistry B*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 16, p. 2776–2784, 2016.
- 89 HE, F. de. Optimization of upconversion luminescence of Nd^{3+} -sensitized bagdf 5-based nanostructures and their application in dual-modality imaging and drug delivery. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 4, p. 1708–1716, 2016.

- 90 LIMA, S. de. Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: application to Nd^{3+} -doped fluoride glass. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 78, n. 21, p. 3220–3222, 2001.
- 91 CROAT, J. Current status and future outlook for bonded neodymium permanent magnets. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 8, p. 4804–4809, 1997.
- 92 RENGARAJ, S. de. Preparation, characterization and application of Nd-TiO_2 photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under uv light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 77, n. 1-2, p. 157–165, 2007.
- 93 CASSANJES, F. C. de. Raman scattering, differential scanning calorimetry and Nd^{3+} spectroscopy in alkali niobium tellurite glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 247, n. 1-3, p. 58–63, 1999.
- 94 SHEN, S. de. Compositional effects and spectroscopy of rare earths (Er^{3+} , Tm^{3+} , and Nd^{3+}) in tellurite glasses. *Comptes rendus. Chimie*, v. 5, n. 12, p. 921–938, 2002.
- 95 WALSH, B. M. Judd-ofelt theory: principles and practices. In: *Advances in spectroscopy for lasers and sensing*. [S.l.]: Springer, 2006. p. 403–433.
- 96 WEBER, M. J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in LaF_3 . *Physical Review*, APS, v. 157, n. 2, p. 262, 1967.
- 97 KAMINSKII, A. de. Spectroscopy of a new laser garnet $\text{Lu}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$. intensity luminescence characteristics, stimulated emission, and full set of squared reduced-matrix elements $|\langle u(t) \rangle|^2$ for Nd^{3+} ions. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 141, n. 2, p. 471–494, 1994.
- 98 MARTINS, V. M. de. 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 . Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- 99 SERQUEIRA, E. O. de. Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd^{3+} no sistema vítreo SnAB ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) nanoestruturado com nanocristais de CdS . 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
- 100 NOVAIS, A. de. Spectroscopic properties of highly Nd -doped lead phosphate glass. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 648, p. 338–345, 2015.
- 101 ELLIOTT, R. J.; STEVENS, K. The theory of magnetic resonance experiments on salts of the rare earths. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 218, n. 1135, p. 553–566, 1953.
- 102 COSTA, L. d. S. Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de judd-ofelt: Aplicação aos vidros aluminosilicato de cálcio dopados com érbio. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- 103 WEBER, M. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate. *Physical Review B*, APS, v. 8, n. 1, p. 54, 1973.

- 104 JAN, N. A. M. de. Thermal and photoluminescence properties of Nd^{3+} doped tellurite nanoglass. *Nano Hybrids*, Trans Tech Publ, v. 3, p. 81–92, 2013.
- 105 LI, H. de. Spectroscopic study of neodymium (iii) in sodium tellurite glass. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 85, n. 6, p. 1377–1382, 2002.
- 106 ABDULBASET, A. de. Elastic properties of $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Ag}_2\text{O}$ doped with Nd_2O_3 . *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 260, p. 124195, 2021.
- 107 MARZUKI, A.; PRAMUDA, A.; FAUSTA, D. E. Effect of Nd_2O_3 and Na_2O concentration on physical and spectroscopic properties of $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3$ glasses. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 7, n. 6, p. 065201, 2020.
- 108 WHITTAKER, E.; MUNTUS, R. Ionic radii for use in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 34, n. 9, p. 945–956, 1970.
- 109 DIVINA, R. de. Structural, elastic, optical and γ -ray shielding behavior of Dy^{3+} ions doped heavy metal incorporated borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 545, p. 120269, 2020.
- 110 HIMEI, Y. de. Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 177, p. 164–169, 1994.
- 111 SHALTOUT, I. Crystallization kinetics and structure of $(\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ glasses. *Journal of materials science*, Springer, v. 35, n. 2, p. 323–329, 2000.
- 112 ÇELIKBILEK, M.; ERSUNDU, A. E.; AYDIN, S. Glass formation and characterization studies in the $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 96, n. 5, p. 1470–1476, 2013.
- 113 LI, H.; SU, Y.; SUNDARAM, S. Raman spectroscopic study of Nd-doped $10\text{Na}_2\text{O-90TeO}_2$ glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 293, p. 402–409, 2001.
- 114 MIRGORODSKY, A. de. Structural peculiarities and Raman spectra of TeO_2/WO_3 -based glasses: A fresh look at the problem. *Journal of solid state chemistry*, Elsevier, v. 190, p. 45–51, 2012.
- 115 SEKIYA, T. de. Normal vibrations of two polymorphic forms of TeO_2 crystals and assignments of Raman peaks of pure TeO_2 glass. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, The Ceramic Society of Japan, v. 97, n. 1132, p. 1435–1440, 1989.
- 116 RADA, S.; DEHELEAN, A.; CULEA, E. FTIR, Raman, and UV-vis spectroscopic and DFT investigations of the structure of iron–lead–tellurate glasses. *Journal of molecular modeling*, Springer, v. 17, p. 2103–2111, 2011.
- 117 JHA, A.; SHEN, S.; NAFTALY, M. Structural origin of spectral broadening of $1.5\text{-}\mu\text{m}$ emission in Er^{3+} -doped tellurite glasses. *Physical Review B*, APS, v. 62, n. 10, p. 6215, 2000.
- 118 RADA, S.; CULEA, M.; CULEA, E. Toward modeling phosphate tellurate glasses: the devitrification and addition of gadolinium ions behavior. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 44, p. 11251–11255, 2008.

- 119 SAPIAN, I.; YUSOF, M.; YAHYA, A. Elastic and structural properties of (95-x)TeO₂-5La₂O₃-xTiO₂ lanthanum tellurite glass system. *Chalcogenide Letters*, v. 11, n. 10, 2014.
- 120 ALY, K.; SADDEEK, Y.; DAHSHAN, A. Structure and crystallization kinetics of manganese lead tellurite glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 119, p. 1215–1224, 2015.
- 121 ELKHOSHKHANY, N.; KHATAB, M.; KABARY, M. A. Thermal, ftir and uv spectral studies on tellurite glasses doped with cerium oxide. *Ceramics International*, Elsevier, v. 44, n. 3, p. 2789–2796, 2018.
- 122 MAZZUCA, M. de. Raman scattering in tellurium-metal oxyde glasses. *Journal of molecular structure*, Elsevier, v. 349, p. 413–416, 1995.
- 123 MYSEN, B. O. de. Curve-fitting of raman spectra of silicate glasses. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, v. 67, n. 7-8, p. 686–695, 1982.
- 124 CHOWDARI, B.; KUMARI, P. P. Raman spectroscopic study of ternary silver tellurite glasses. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 34, n. 2, p. 327–342, 1999.
- 125 MELO, R. S. de. Nd³⁺-doped fluoroborontellurite glass as a near-infrared optical thermometer. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 157, p. 112031, 2023.
- 126 GUNHA, J. V. Caracterização estrutural e cinética de cristalização do sistema vítreo teo₂-na₂o-tio₂. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2020.
- 127 YUKIMITU, K. de. Dsc studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses. *Thermochimica acta*, Elsevier, v. 426, n. 1-2, p. 157–161, 2005.
- 128 NASSER, K. de. Optical, spectroscopic properties and judd–ofelt analysis of nd³⁺-doped photo-thermo-refractive glass. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 213, p. 255–262, 2019.
- 129 KARRAKER, D. G. Hypersensitive transitions of hydrated neodymium-(iii) holmium-(iii) and erbium-(iii) ions. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 7, n. 3, p. 473–479, 1968.
- 130 SARDAR, D. K. de. Optical absorption intensity analysis and emission cross sections for the intermanifold and the inter-stark transitions of nd³⁺ (4f³) in polycrystalline ceramic y₂o₃. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 100, n. 12, 2006.
- 131 WEBER, M.; VARITIMOS, T. Optical spectra and intensities of nd³⁺ in yalo₃. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 42, n. 12, p. 4996–5005, 1971.
- 132 KOECHNER, W. *Solid-state laser engineering*. [S.l.]: springer, 2013.
- 133 CHRISSANTHOPOULOS, A.; PAPATHEODOROU, G. Temperature dependence of the f← f hypersensitive transitions of ho³⁺ and nd³⁺ in molten salt solvents and the structure of the lacl₃-kcl melts. *Journal of molecular structure*, Elsevier, v. 782, n. 2-3, p. 130–142, 2006.

- 134 KARRAKER, D. Spectral studies on the Nd^{3+} and Er^{3+} chelates of heptafluorodimethyloctanedione. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Elsevier, v. 33, n. 11, p. 3713–3718, 1971.
- 135 AIDA, K.; KOMATSU, T.; DIMITROV, V. Thermal stability, electronic polarisability and optical basicity of ternary tellurite glasses. *Physics and chemistry of glasses*, Society of Glass Technology, v. 42, n. 2, p. 103–111, 2001.
- 136 KOMATSU, T.; DIMITROV, V. Features of electronic polarizability and approach to unique properties in tellurite glasses. *International Journal of Applied Glass Science*, Wiley Online Library, v. 11, n. 2, p. 253–271, 2020.
- 137 KUMAR, A.; RAI, D.; RAI, S. Optical studies of Eu^{3+} ions doped in tellurite glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 58, n. 10, p. 2115–2125, 2002.
- 138 REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. Excited state phenomena in vitreous materials. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Elsevier, v. 9, p. 1–90, 1987.
- 139 RAMACHARI, D.; MOORTHY, L. R.; JAYASANKAR, C. Optical absorption and emission properties of Nd^{3+} -doped oxyfluorosilicate glasses for solid state lasers. *Infrared Physics & Technology*, Elsevier, v. 67, p. 555–559, 2014.
- 140 AJROUD, M. de. Investigation of the spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped phosphate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 12, n. 13, p. 3181, 2000.
- 141 ZAMRATUL, M. de. Formation, structural and optical characterization of neodymium doped-zinc soda lime silica based glass. *Results in Physics*, Elsevier, v. 6, p. 295–298, 2016.
- 142 MOREIRA, L. de. The effects of Nd_2O_3 concentration in the laser emission of TeO_2 - ZnO glasses. *Optical Materials*, Elsevier, v. 58, p. 84–88, 2016.
- 143 SOBCZYK, M. Temperature-dependent luminescence and temperature-stimulated nir-to-vis up-conversion in Nd^{3+} -doped La_2O_3 - Na_2O - ZnO - TeO_2 glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 119, p. 128–136, 2013.
- 144 JYOTHI, L. de. Composition and concentration dependence of spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped tellurite and metaborate glasses. *Optical Materials*, Elsevier, v. 33, n. 6, p. 928–936, 2011.
- 145 LAKOWICZ, J. R.; LAKOWICZ, J. R. Quenching of fluorescence. *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, p. 257–301, 1983.
- 146 ZHAO, C. de. Optical spectroscopy of Nd^{3+} in LiLuF_4 single crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 43, n. 49, p. 495403, 2010.
- 147 SALA, O. Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho. São Paulo: Universidade Estadual Paulista. Acesso em 18 fev. 2025. 1996.
- 148 OPTICAL, O. *Raman Spectroscopy*. 1936. Disponível em: <<https://omega-optical.com/solutions/applications-raman-spectroscopy>>. Acesso em: 18 fev. 2025.

149 STUART, B. H. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.

150 SIDEL, S. M. Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x) li₂o-80teo₂-xwo₃. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2006.

151 SOLÉ, J.; BAUSA, L.; JAQUE, D. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005.

APÊNDICE A – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O experimento consiste em medir a variação de entalpia do material analisado durante o processo de aquecimento e resfriamento do mesmo. O procedimento ocorre quando o material é colocado em um recipiente adequado (cadinho, porta amostra, disco de apoio, etc) sendo esse recipiente feito de um material que possa suportar a variação térmica que ocorrerá sem influenciar o resultado do experimento, dessa forma o material estudado não terá nenhuma reação física ou química com o recipiente. Juntamente com os dados adquiridos de cada amostra também é realizado o procedimento sem nenhuma amostra dentro do equipamento, esse dado nos dará o “branco” do sistema. O maquinário que realiza o procedimento de DSC normalmente se divide em dois possíveis:

- 1) DSC com Compreensão de Potência: nesse arranjo o maquinário a amostra e o “branco” são mantidos na mesma temperatura. O método de aquecimento desse método se dá por aquecedores elétricos individuais, sendo esses controlados para manter a temperatura requisitada durante o experimento, a potência dissipada pelos aquecedores está envolvida com a energia dos processos térmicos (exotérmicos e endotérmicos)
- 2) DSC por Fluxo de Calor: esse arranjo é mais simples que o previamente citado aqui, nesse cada amostra é colocada em um porta amostra em formato de um disco metálico sendo que o aquecimento e resfriamento da amostra é induzido pelo disco. O sinal medido é o ΔT resultando em um fluxo de calor de estado estacionário. Considerando também que o ΔT é proporcional a diferença de fluxo de calor $\Delta\phi$, podemos encontrar tal valor pela seguinte formula

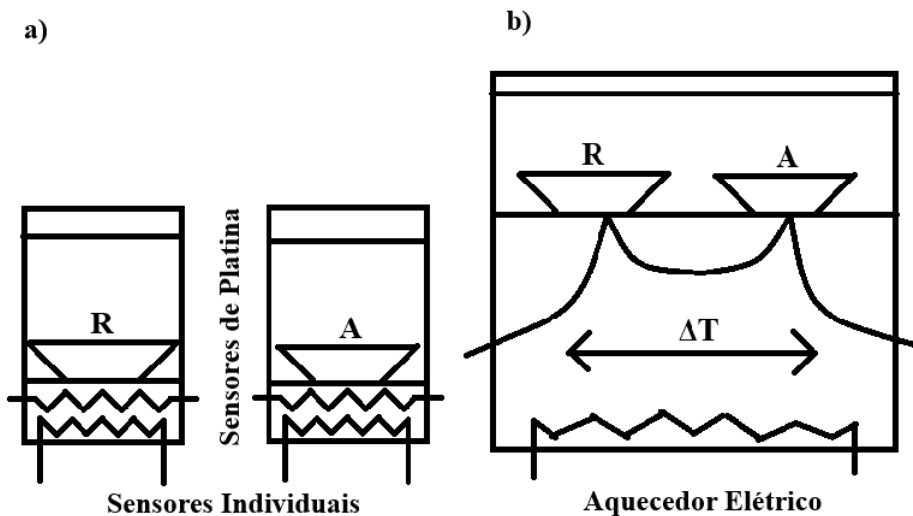
$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R = -k\Delta T \quad (A.1)$$

Sendo ϕ_A o fluxo de calor da amostra e ϕ_R o fluxo de calor do branco.

A exemplificação dos diferentes arranjos para a análise de DSC estão demonstrados na figura 21

Dessa forma podemos avaliar os processos térmicos citados anteriormente, de modo que quando o processo é endotérmico vemos o calor fluindo do suporte para a amostra ($\Delta\phi > 0$ e $\Delta T < 0$) e quando o processo é exotérmico temos um fluxo de calor da amostra para o disco ($\Delta\phi < 0$)

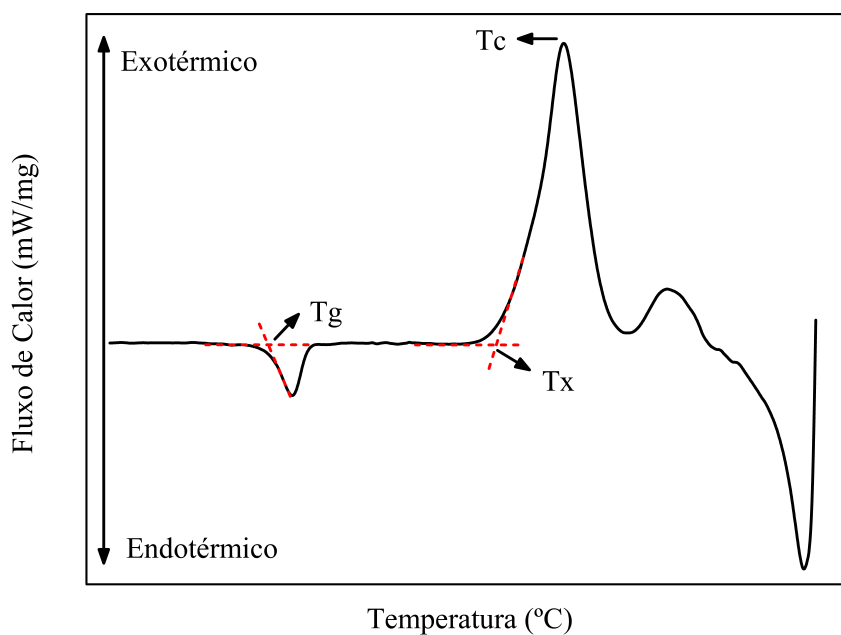
Figura 21 – Arranjos dos equipamentos de DSC: a) DSC com compensação de potência; b) DSC com fluxo de calor.



Fonte: Adaptado de (44)

A análise dos dados obtidos nos proporciona quatro valores importantes, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x), a temperatura de transição vítrea (T_c) e a estabilidade vítrea (ΔT) a qual é o resultado da seguinte conta $T_x - T_g$. A figura 22 ilustra os pontos de intersecção a qual é obtido cada valor de importância.

Figura 22 – Rampa exemplificando cada temperatura de interesse encontrada pelo DSC.



Fonte: O Autor

A.2 Espectroscopia Raman

Essa técnica se baseia no espalhamento inelástico resultante de uma radiação monocromática que incide na amostra estudada. Quando isso ocorre há uma variação do momento de dipolo induzido da molécula, o qual está diretamente relacionado a radiação utilizada (147) ou, em outras palavras, o laser incidente interage com as moléculas do material aumentando seus módulos vibracionais e rotacionais caso a molécula esteja no estado fundamental, de forma semelhante, se a molécula estiver em um estado excitado sua energia irá diminuir.

Pela interação da matéria, quando incidimos uma radiação eletromagnética, ou uma luz, em um material, o campo elétrico (E) da luz interage com o material resultando em um momento de dipolo (P), sendo esse responsável pela vibração das moléculas. O momento de dipolo pode ser escrito da seguinte forma:

$$P = \alpha E \quad (\text{A.2})$$

sendo que α é a polarizabilidade da molécula. Para encontrarmos esse α utilizamos uma série de Taylor em função da coordenada q interna, sendo essa a coordenada normal do sistema. A série pode ser escrita da seguinte forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (\text{A.3})$$

como que tem baixa variação podemos desprezar os termos de ordem superior. Re-escrevendo A.3 em A.2 temos:

$$P = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \right] E \quad (\text{A.4})$$

$$P = \alpha_0 E + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q E \quad (\text{A.5})$$

Para continuarmos necessitamos dos valores de E e q, sendo esses dados por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t) \quad (\text{A.6})$$

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{A.7})$$

Onde ν_ν é a frequência vibracional do material e ν_0 é a frequência da radiação incidente, logo podemos aplicar A.6 e A.7 em A.5 resultando em:

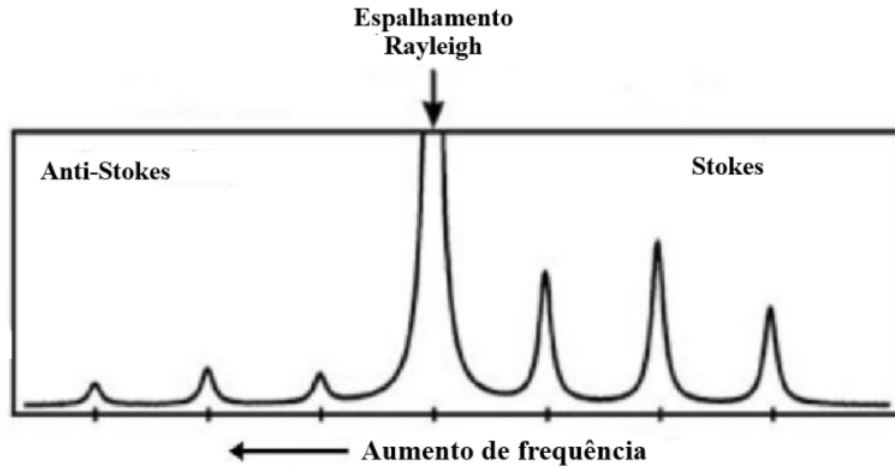
$$P = \alpha_0 E \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_\nu t) \quad (\text{A.8})$$

Para podermos analisar os espalhamentos de Rayleigh teremos que ajustar a fórmula A.9 utilizando a relação entre cossenos, dada por $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, obtendo então a expressão para o momento de dipolo induzido:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_\nu)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_\nu)t] \} \quad (\text{A.9})$$

A fórmula A.9 pode ser separada em dois termos, tendo o primeiro termo contendo apenas ν_0 dentro do cosseno e o segundo contendo ambos, tanto $\nu_0 + \nu_\nu$ quanto $\nu_0 - \nu_\nu$, sendo esses respectivamente os espalhamentos Rayleigh, espalhamento Raman Stokes e espalhamento anti-Stokes. A imagem x ilustra as linhas geradas por tais espalhamentos.

Figura 23 – Demonstração das linhas Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

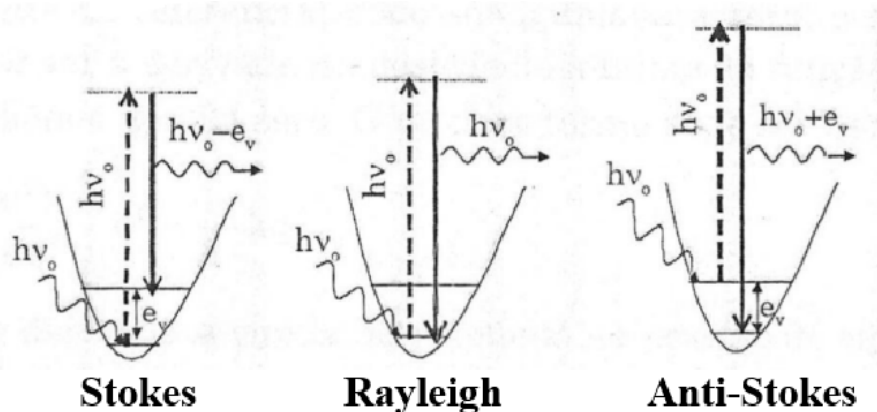


Fonte: Adaptado de (148)

O espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico) representa a frequência de radiação incidente, sendo esse um feixe reto e espalhado, em outras palavras, a frequência luz incidente é exatamente igual à da luz espalhada $\nu_0 = \nu_\nu$. Os espalhamentos Stokes ocorre quando existe uma variação na polarizabilidade resultante de um deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio $\frac{d\alpha}{dq} \neq 0$, resultando em duas bandas simétricas a linha de Rayleigh, sendo das frequências menores (Stokes) e outra das frequências maiores (anti-Stokes). Pelo modelo clássico, ambos os espalhamentos Stokes e anti-Stokes deveriam ser de mesma intensidade, porém quando vemos imagem 23 não é o caso, esse comportamento foi explicado por Sala (147). Sala diz que os mecanismos de espalhamento não se dão apenas pela radiação incidente e espalhada, mas também dos níveis de energia envolvidos. Os mecanismos de espalhamento estão ilustrados na figura 24

Podemos ver que quando temos espalhamento Rayleigh, após a interação, a energia volta ao estado inicial após a interação sendo essa energia igual a $h\nu_0$. Na interação Stokes, quando a molécula colide com a energia do fóton ($h\nu_0$) ela é excitada a um estado

Figura 24 – Demonstração dos mecanismos de espalhamentos Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh.



Fonte: Adaptado de (147)

intermediário, e então ela decai para um estado excitado e não ao estado fundamental previsto, esse estado excitado tem energia e_v e o fóton espalhado pelo decaimento tem energia $h\nu_0 - e_v$. Na interação anti-Stokes o fóton incidente interage com um estado excitado (e_v), e não o fundamental. Dessa forma a molécula passa para um estado estacionário e, depois, decai ao estado fundamental, dessa forma a energia liberada desse decaimento se torna $h\nu_0 + e_v$. Como a população de estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, temos que as bandas anti-Stokes devem ter uma menor intensidade e as bandas Stokes uma maior intensidade, essa presunção se alinha a figura 23 apresentada. Podemos também encontrar a relação entre esses espalhamentos (Stokes e anti-Stokes) utilizando a formula de Sala (147)

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp\left(\frac{-e_v}{kT}\right) \quad (\text{A.10})$$

sendo que I_A e I_S são as intensidades das bandas anti-Stokes e Stokes respectivamente, e_v representa a energia de excitação do estado vibracional, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. Essa fórmula pode ser utilizada quando temos frequências de vibrações baixas, pois quando essas são muito altas as bandas anti-Stokes são dificilmente vistas.

A.3 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Essa análise se baseia na interação da frequência vibracional da amostra e a frequência de vibração da radiação infravermelha incidida, que quando é absorvida pela amostra se transforma em energia vibracional molecular. As vibrações possíveis podem gerar dois tipos de deformações nas ligações, sendo essas:

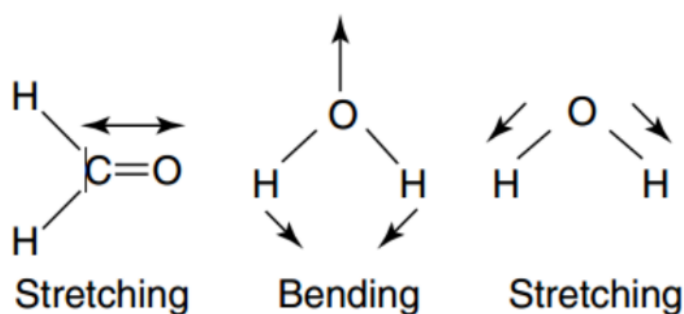
- 1) Alongamento ou encurtamento rítmico das ligações químicas, modificando o

comprimento dessas ligações, adulterando a distância interatômica entre os átomos (stretching).

- 2) Mudança no ângulo dos átomos das ligações internas deles ou a mudança do ângulo das moléculas quando comparado a molécula como um todo (bending).

A figura 25 ilustra os dois tipos de deformações

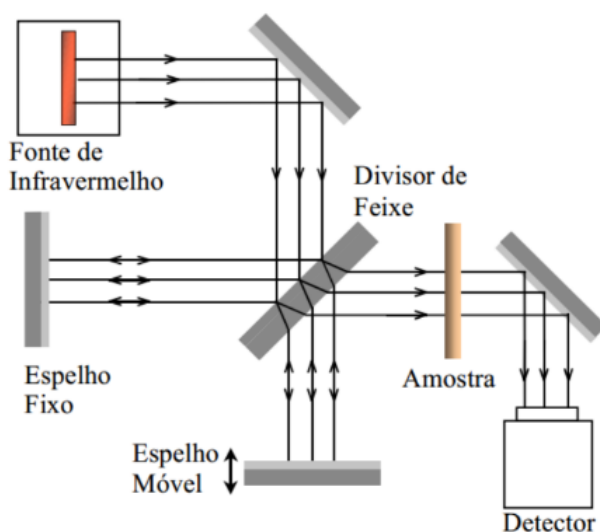
Figura 25 – Modos vibracionais do tipo *stretching* e *bending*.



Fonte: Adaptado de (149)

Essas vibrações apenas ocorrem quando a radiação absorvida tem a mesma frequência dos módulos vibracionais característicos da molécula estudada, em outras palavras, só teremos um sinal quando a molécula entrar em ressonância com a radiação incidente (149, 150). A figura 26 demonstra um modelo básico de um espectrômetro de infravermelho.

Figura 26 – Ilustração do funcionamento de um equipamento de espectroscopia no infravermelho.



Fonte: Adaptado de (150)

Esse arranjo se baseia em uma fonte de feixes de radiação no infravermelho colidindo com um separador de feixes, o qual irá refletir 50% do valor inicial e transmitir

ou outros 50%, esse separador deve estar a 45° do feixe original. O feixe transmitido irá se encontrar com um espelho móvel, enquanto o feixe refletido irá para um espelho fixo. O movimento do espelho móvel irá criar uma diferença de caminho entre os feixes, que quando tem seu re-encontro gera interferências construtivas ou destrutivas, quando a interferência é construtiva o mesmo irá passar pela amostra o qual irá produzir um sinal elétrico em resposta, sendo captado pelo detector gerando o interferograma (150) o qual é convertido em um espectro de infravermelho utilizando a transformada de Fourier.

A.4 Cálculo de íons/cm³

Para obter o número de íons por centímetro cúbico (N) utilizamos uma sequência de regras de três, para facilitar a explicação será feito o calculo por completo da amostra Nd075 como exemplo. Iniciamos a conta com:

$$5,111g \rightarrow 100\% \quad (\text{A.11})$$

$$x \rightarrow 1,99\% \quad (\text{A.12})$$

Sendo 5,111 g a densidade da amostra, 1,99 % a dopagem em massa% e x a massa de Nd_2O_3 em 1 cm³ da amostra, dessa forma obtemos um valor de $x = 0,10209055$ g. Agora precisamos obter a quantidade de íons de Neodímio (Nd^{3+}) na amostra, para isso precisamos saber a M_M de cada componente presente em Nd_2O_3 , dessa forma sabemos que uma molécula dessas possui 48 g de oxigênio ($16g \times 3 = 48g$) e 288,484 g de neodímio ($144,242g \times 2 = 288,484g$), utilizando o valor de x obtido anteriormente podemos fazer a seguinte regra de três:

$$336,481g \rightarrow 288,484g \quad (\text{A.13})$$

$$0,10209055g \rightarrow y \quad (\text{A.14})$$

$$(\text{A.15})$$

Sendo 336,481 a soma das massas molares de Nd_2 e O_3 . Logo $y = 0,08753$ g. Por fim sabemos que 1 mol de Nd^{3+} ($6,02 \times 10^{23}$ íons) possui 144,242 g, dessa forma podemos obter então o numero de íons por 1 cm³ da amostra pela seguinte conta:

$$6,02 \times 10^{23} \rightarrow 144,242g \quad (\text{A.16})$$

$$N \rightarrow 0,8753g \quad (\text{A.17})$$

Dessa forma temos que para a amostra Nd075 o número de íons de Nd^{3+} presente por centímetro cúbico é de $N = 3,653 \times 10^{20}$.

Utilizando o processo demonstrado pelas equações A.12 a A.17 obtivemos os valores de íons por centímetro cúbico para todas as amostras sendo essas dispostas na tabela 9

Tabela 9 – Tabela dos valores de íons cm^3 .

Amostra	Íons/ cm^3
Nd025	$1,23 \times 10^{20}$
Nd035	$1,81 \times 10^{20}$
Nd050	$2,44 \times 10^{20}$
Nd075	$3,65 \times 10^{20}$
Nd200	$9,43 \times 10^{20}$

Fonte: O autor

Como esperado os valores de íons aumentam com a adição do dopante.

A.5 Área das absorções do UV-Vis-NIR

Os valores das áreas para cada transição estão demonstrados na tabela 10.

Tabela 10 – Valores das áreas das bandas de cada amostra para cada transição.

Transição da absorção	Nd025	Nd035	Nd050	Nd075	Nd200
Área da banda ($\text{nm} \times \text{cm}^{-1}$)					
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	5,9181	10,3928	16,4968	19,5450	53,7848
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	16,3288	17,8389	27,8599	40,4478	92,2636
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	48,7619	54,2576	88,0698	127,8133	288,4781
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	23,5986	28,2736	45,0743	66,4135	155,1849
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	13,1475	15,4167	24,1950	35,6773	83,6017
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	3,2199	4,0826	5,6236	7,0447	17,2463
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	1,0387	1,2274	1,6444	1,7185	3,7734
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	64,1451	73,0453	117,6691	169,2425	373,6406
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2}$	10,1408	13,6293	19,5208	29,8948	74,9641
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	5,2339	8,8186	11,1826	18,3913	49,7713
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$	1,7266	3,3384	4,2370	6,4303	16,1817
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	0,6133	2,3234	2,5809	4,1137	10,2283
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	0,7302	1,1644	1,8626	2,5475	6,0725
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$	2,1707	4,1089	11,2206	16,2320	51,8112

Fonte: O autor

A.6 Seção de Choque de Absorção

A seção de choque de absorção (σ_{abs}) foi obtida a partir da absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis-NIR) e demonstra a quantidade possível de uma amostra absorver uma radiação incidente, relativa ao comprimento de onda λ . Para obter esse dado

inicialmente necessitamos do coeficiente de absorção ($A_e(\lambda)$), sendo esse obtido a partir da Lei de Lambert-Beer, dada por:

$$A_e = \frac{-\ln(I/I_o)}{L} \quad (\text{A.18})$$

sendo I a intensidade luminosa da amostra dopada em análise, I_o a intensidade luminosa do laser incidente e L a espessura da amostra. Como a amostra não dopada (Nd000) não apresenta nenhuma absorção podemos utiliza-la como nosso I_o .

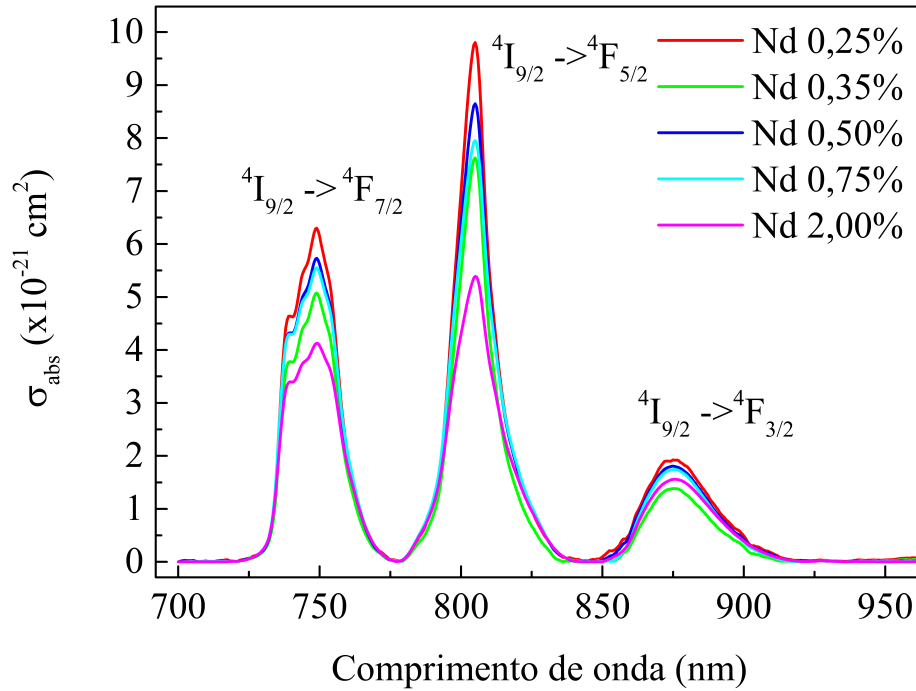
Obtido o coeficiente de absorção, podemos agora obter a seção de choque de absorção das amostras a partir da formula A.19 (131, 14).

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{A_e(\lambda)}{N} \quad (\text{A.19})$$

sendo N a quantidade de íons por cm^3 na amostra.

A imagem 27 nos mostra a seção de choque de absorção (σ_{abs}) foi obtido a partir da equação A.19.

Figura 27 – Seção de choque de absorção para as amostras estudadas.



Fonte: O autor

Percebemos uma mudança de valores de para todos os comprimentos estudados, novamente vemos a diferença causada pelo *quenching*, onde há uma mudança drástica nos

valores a partir da concentração 0,50%. Os valores de seção de choque de absorção estão dispostos na tabela 11 .

Tabela 11 – Tabela dos elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ das bandas de Nd^{3+} encontradas.

Amostra	Seção de choque de absorção ($\times 10^{-20} cm^2$)		
	$^4I_{9/2} \rightarrow$	$^4F_{7/2}$	$^4F_{5/2}$
Nd025	6,30	9,80	1,92
Nd035	5,08	7,63	1,38
Nd050	5,73	8,65	1,81
Nd075	5,55	7,95	1,74
Nd200	4,13	5,39	1,56

Fonte: O autor

Comparando à literatura percebemos que os valores obtidos em 875 nm apresentam-se menores quando comparados a lasers de pentafluoratos, porém seus valores são maiores do que quando comparados a matrizes de SrF_2 , CaF_2 e $LiLuF_4$ (31, 146). Essa diferença para valores maiores indica que uma melhor eficiência para quando aplicado em lasers, da mesma forma o comportamento decrescente da seção de choque indica que um laser de maior eficiência deveria usar concentrações menores de dopante quando trabalhado na matriz TLZ (151).