

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
CURSO DE FÍSICA: BACHARELADO EM PESQUISA BÁSICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

EFEITOS DA CO-DOPAGEM DE ÍONS TERRAS RARAS Sm^{+3} e Yb^{+3} NAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE MATRIZES VÍTREAS $\text{GeO}_2\text{-PbO}$

RAFAEL SCHNARNDORF JAPUR

183087

Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA)
Orientadora: Naira Maria Balzarette
Instituto de Física

Porto Alegre

2016

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Prof. Dra. Naira Maria Balzaretto, por ter me orientado não só durante este trabalho, mas durante meu trajeto como graduando, ajudando a me desenvolver não só como acadêmico, mas como pessoa, e a quem eu tenho como exemplo, o qual levarei comigo durante o longo trajeto ainda a ser percorrido.

Agradeço à todos que fazem parte do grupo do LAPMA, que contribuíram com este trabalho e com os quais tive a oportunidade de trabalhar.

Em especial agradeço à minha família, que sempre esteve presente e me ajudou durante todo o meu percurso. Em especial à minha irmã, que sempre esteve comigo, especialmente nos momentos difíceis.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados vidros à base de óxidos de metais pesados ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$) co-dopados com os íons terras raras Sm^{+3} e Yb^{+3} . Foi realizado um estudo sobre o efeito da co-dopagem nas propriedades ópticas e estruturais destes vidros em comparação com os efeitos já detalhados e estudados na literatura para o caso de dopagem com uma só terra rara. As amostras foram sintetizadas a partir de seus respectivos óxidos em pó, devidamente pesados e seguindo estequiometria pré-determinada. As propriedades térmicas, ópticas e estruturais foram investigadas através de análise térmica diferencial, espectroscopia de absorção no visível, espectroscopia de fotoluminescência, medidas de densidade pelo método de Arquimedes, difração de raios-X e medidas de índice de refração. A análise dos resultados obtidos mostrou que as matrizes vítreas apresentam boa estabilidade térmica com características estruturais amorfas. A co-dopagem dos íons terras raras Sm^{+3} e Yb^{+3} resultou em uma grande melhoria nos canais de emissão na região do infravermelho próximo em comparação com a dopagem exclusiva com Sm^{+3} . O efeito positivo da co-dopagem mostrou-se dependente do comprimento de onda de excitação utilizado e seu respectivo canal de decaimento. Os parâmetros fenomenológicos de Judd Ofelt foram calculados e indicaram que a incorporação de Yb^{+3} em baixa proporção estequiométrica não altera significativamente o comportamento dos íons Sm^{+3} e sua relação com a matriz vítrea.

Abstract

In this study heavy metal oxide ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$) glasses co-doped with the rare earth ions Sm^{+3} and Yb^{+3} were synthesized. A study was carried out on the effect of the co-doping on the optical and structural properties of these glasses compared to the already known and studied effects of the case with the doping of a single rare earth. The samples were synthesized from their respective powdered oxides, duly weighed following predetermined stoichiometry. The thermal, optical and structural properties were investigated through differential thermal analysis, visible absorption spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, density measurements by the Archimedes method, X-ray diffraction and diffractive index measurements. The analysis of the obtained results showed that the vitreous matrices present good thermal stability with amorphous structural characteristics. The co-doping of the rare earth ions Sm^{+3} and Yb^{+3} resulted in a large improvement in the emission channels in the near infrared region compared to the exclusive doping with Sm^{+3} . The positive co-doping effect showed itself dependent on the excitation wavelength used and its respective decay channel. The Judd Ofelt phenomenological parameters were calculated and indicated that the incorporation of the Yb^{+3} ions in low stoichiometry proportion did not significantly alter the behaviour of the Sm^{+3} ions and its relation with the glass matrix.

Índice

Introdução	6
1. Materiais Vítreos	7
1.1 Materiais Vítreos	7
1.2 Escolha da matriz vítrea.....	12
1.3 Terras-raras	13
1.4 Teoria de Judd-Ofelt	17
2. Preparação das amostras	19
3. Caracterização das Amostras	20
3.1. Análise Térmica Diferencial (ATD)	20
3.2 Espectroscopia de Absorção	20
3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência	21
3.4 Medidas de Densidade	22
3.5 Índice de Refração	22
3.6 Difração de Raios-X	22
4. Análise de Resultados	23
Conclusões	33
Referências Bibliográficas	34

Introdução

Materiais vítreos são de extrema importância para a indústria tecnológica, com uma grande variedade de aplicações devido à possibilidade de modelagem de suas propriedades ópticas e estruturais através de variações em suas composições químicas e tratamento térmico nos processos de manufatura. Exemplos de aplicações de vidros de metais pesados dopados com íons terras raras incluem fibras-ópticas, lasers e amplificadores ópticos [1,2]. Entre estes estão os vidros de germanato, pois apresentam propriedades ópticas como elevado índice de refração, baixa frequência de fônons em comparação com vidros silicatos, boratos e fosfatos, não linearidade óptica e alta transparência nas regiões do visível e do infravermelho.

Os íons terras-raras em estados trivalentes (TR^{+3}) são facilmente incorporados como dopantes em vidros de metais pesados [3]. Os TRs apresentam transições eletrônicas características dos elementos do grupo dos lantanídeos no subnível eletrônico 4f, com alta densidade de níveis de energia que levam a um amplo intervalo de absorção e emissão no espectro eletromagnético nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. O estado 4f apresenta forte efeito de blindagem exercido pelos elétrons das camadas $5s^2$ e $5p^6$, mais externas. Esse efeito combinado com a contração das funções de onda no estado 4f faz com que este subnível seja protegido de interações com outros átomos [4].

Para dopagem com íons TR^{+3} , a escolha da matriz vítrea deve ser tal que minimize perdas via transições não radiativas devidas a processos de relaxação multifônons e otimize a largura da banda de emissão, luminescência e tempo de relaxação. O vidro utilizado deve, portanto, ter baixa energia de fônons quando comparado com as energias de transições eletrônicas dos TR^{+3} .

1. Materiais Vítreos

1.1 Materiais Vítreos

Vidros são formados a partir da fusão da composição desejada, seguida de resfriamento rápido, sem que haja tempo para cristalização do material. O processo de resfriamento e transformação de fase pode ser monitorado pela mudança no volume específico em relação à temperatura, que pode ocorrer de duas maneiras distintas [5]. A figura 1 ilustra as duas diferentes rotas a partir do ponto B, que corresponde à temperatura de fusão:

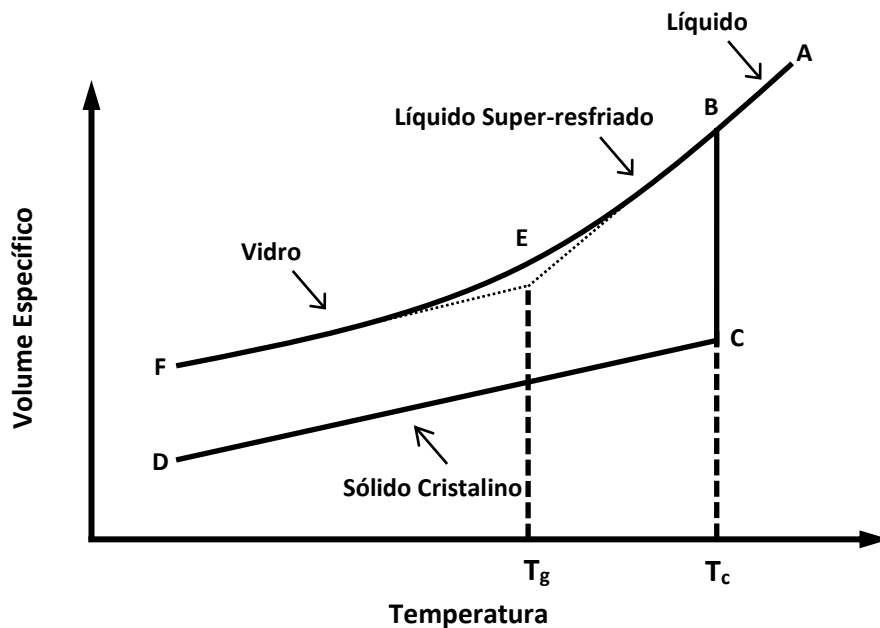


Figura 1: Comportamento de um material vítreo exemplificado pela variação do volume específico pela temperatura para os estados líquido, líquido super-resfriado e vítreo.

Com o resfriamento lento do líquido, observa-se uma descontinuidade na curva que corresponde a uma brusca redução do seu volume específico e levando à cristalização da fase sólida. Essa é uma transformação de primeira ordem e é representada pela linha BC. A temperatura no ponto C é denominada temperatura de transição cristalina T_c . Com o conseqüente resfriamento, o sólido se torna cristalino, como representado na linha CD.

Caso a taxa de resfriamento do líquido seja grande o suficiente (resfriamento abrupto) tal que não haja tempo de ocorrer a cristalização, o líquido passa a um estado metaestável denominado “super-resfriado”. A inclinação da reta (representa a contração com a diminuição da temperatura) continua a mesma até o ponto E, onde atinge a temperatura de transição vítrea T_g . A partir desse ponto há uma descontinuidade da curva. Seguindo a linha EF, o líquido deixa de ser um fluido viscoso e se torna um sólido rígido que preserva as características estruturais da fase líquida (ordem de curto alcance).

Assim, vidros são considerados líquidos super-resfriados e solidificados, de estrutura amorfa e que não apresentam organização atômica de longo alcance [6]. A diferença entre a estrutura cristalina (ordenada) de um cristal e a estrutura desordenada (caótica) de um vidro de mesma composição é exemplificada na figura 2 abaixo:

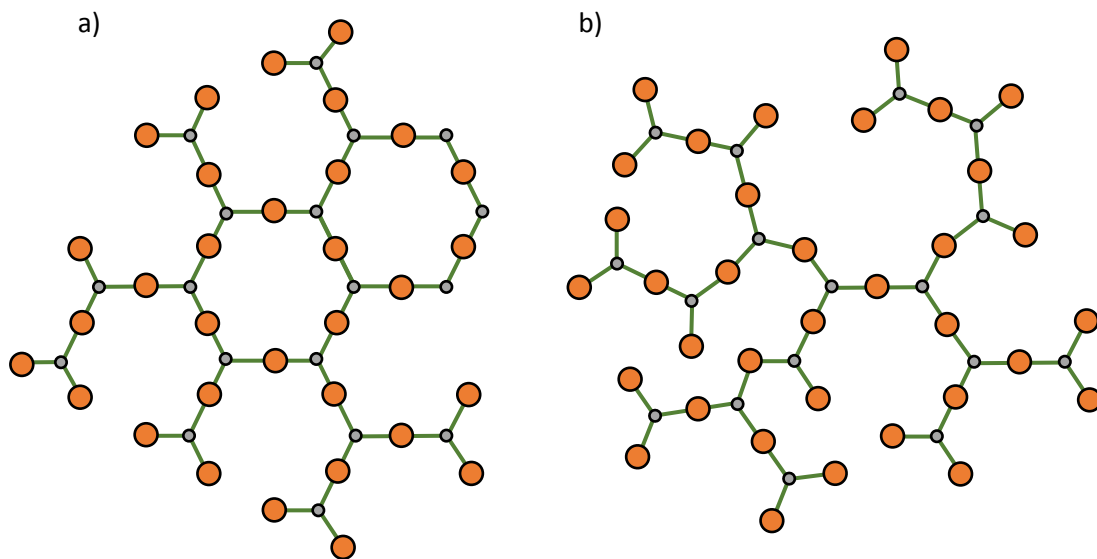


Figura 2: Representação ilustrativa de um sólido (a) cristalino e (b) amorfo.

Caso ocorra descontinuidade na queda da temperatura na região da temperatura de cristalização (T_c), pode haver a ocorrência de formação de um material parcialmente ou totalmente cristalino. Esta temperatura depende da composição química do material fundido, sendo assim, há a possibilidade de haver diferentes temperaturas de cristalização (T_c) para diferentes amostras de mesma composição

química. A temperatura de transição vítrea (T_g) também pode variar com a composição e taxa de resfriamento. Quanto maior a taxa de resfriamento, maior é a T_g , como exemplificado na figura 3. Um material é considerado vítreo quando se encontra em uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea.

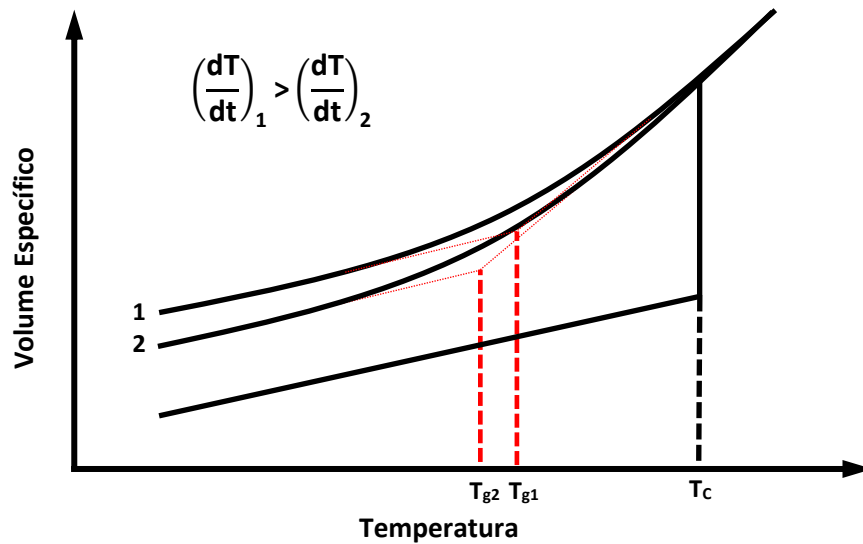


Figura 3: Comportamento de um material vítreo exemplificado pela variação do volume específico pela temperatura com diferentes taxas de resfriamento.

No processo de manufatura de materiais vítreos a partir da mistura de óxidos, estes se dividem em categorias [7]:

Óxidos formadores: óxidos que sozinhos podem apresentar estrutura vítrea e por isso são classificados como formadores de rede. Para que os óxidos sejam definidos como formadores eles precisam seguir um conjunto de regras chamadas regras de Zachariasen [8,9]. Assumindo **A** um átomo metálico (cátion) que compõe um óxido A_mO_n :

1. Nenhum átomo de oxigênio pode estar ligado à mais de dois átomos formadores A.
2. O número de átomos de oxigênio em torno de cada átomo formador A deve ser pequeno (3 ou 4).
3. Dentre os poliedros que contém oxigênio, os poliedros devem se unir pelos vértices e não pelas arestas ou faces.
4. Para um sistema de rede tridimensional de poliedros que contém oxigênio, ao menos três vértices devem ser compartilhados com outros poliedros.

Óxidos modificadores: óxidos que sozinhos não são capazes de apresentar estrutura vítrea. Estes óxidos são adicionados em conjunto com óxidos formadores e atuam como modificadores de rede. Os oxigênios adicionais causam a quebra de ligações entre os blocos da rede, modificando-a.

Quando um óxido modificador como o Na_2O é adicionado a um óxido formador como o GeO_2 no processo de manufatura, a presença do íon Na^+ causa a quebra de uma das ligações Ge-O-Ge e o oxigênio adicionado satura a ligação não satisfeita de um dos Ge , formando ligações Ge-O^- . As cargas negativas criadas são então neutralizadas pela presença de dois Na^+ na vizinhança, permitindo que o material volte a ser eletronicamente neutro. Este processo se dá durante o processo de fusão do vidro, onde os Ge-O-Ge iniciais são progressivamente quebrados, enquanto os cátions dos metais se aloca nas vizinhanças dos Ge-O^- recém-criados. O oxigênio da estrutura Ge-O-Ge é denominado *oxigênio ligante*, enquanto o de Ge-O^- é denominado *oxigênio não ligante*. A figura 4 representa o que acontece na presença dos óxidos modificadores, que tende a diminuir a viscosidade e a temperatura de fusão do vidro.

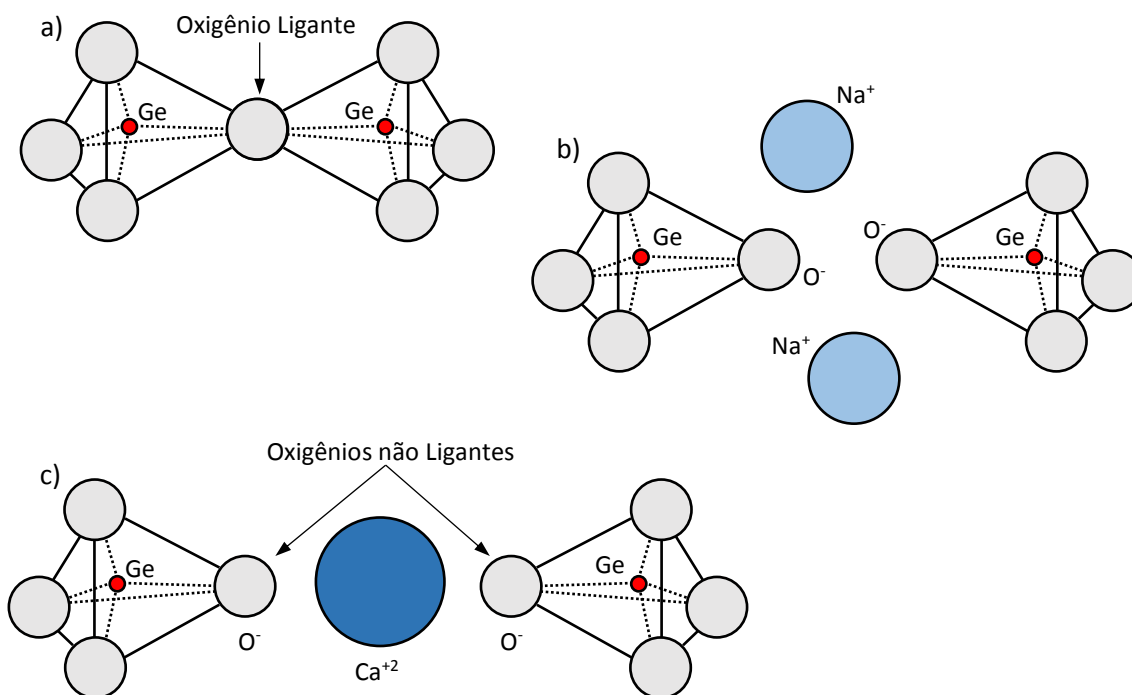


Figura 4: Representação esquemática de (a) estrutura com oxigênio ligante, estruturas com oxigênios não ligantes neutralizados eletronicamente pela presença de (b) dois cátions de $\text{NOX} +1$ e (c) um cátion de $\text{NOX} +2$.

Existem, ainda, óxidos pertencentes a uma terceira categoria, denominados **óxidos intermediários** (ou **formadores condicionais**). Estes óxidos podem se comportar tanto como formadores ou modificadores, dependendo da composição da matriz vítrea. Normalmente são cátions com valência maior, mas que não satisfazem às regras de Zachariasen.

A tabela abaixo exemplifica os óxidos das diversas categorias:

Tabela 1: Classificação e exemplos de óxidos formadores, modificadores e intermediários[10].

Classificação	Óxidos
Formadores	SiO ₂ , GeO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , As ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₃
Modificadores	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, CaO, BaO
Intermediários	Al ₂ O ₃ , PbO, ZnO, Ti ₂ O

A Figura 5 representa a estrutura desordenada de um material vítreo contendo óxidos formadores e modificadores.

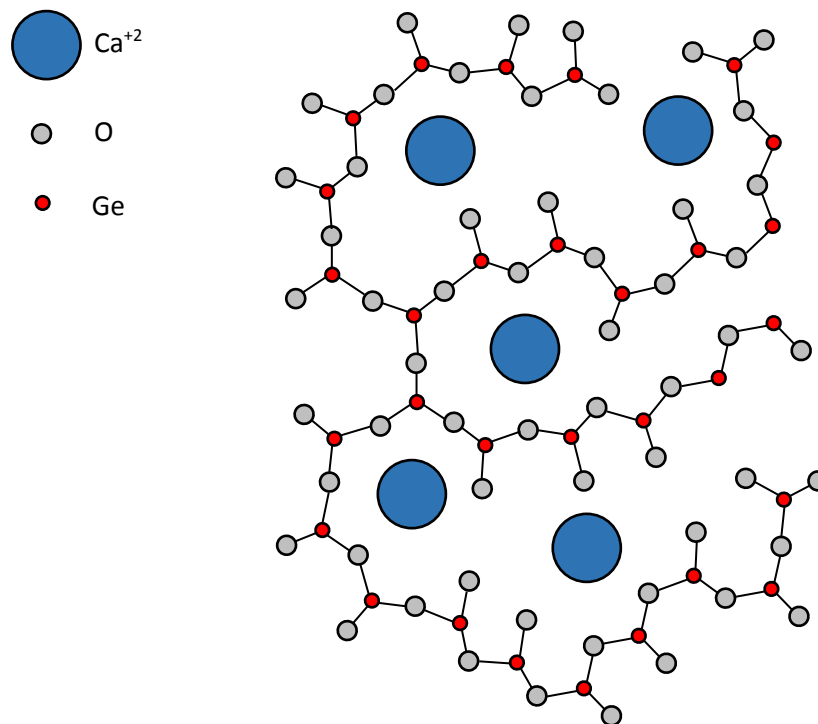


Figura 5: Representação esquemática de um sólido de estrutura desordenada pelo modelo de Zachariasen.

1.2 Escolha da matriz vítrea

Vidros de sílica (SiO_2) [11] apresentam uma estrutura tetraédrica gerada pela disposição dos átomos de oxigênio ao redor do átomo de silício. Vidros de óxido de germânio (GeO_2) apresentam estruturas similares, pois a disposição dos átomos de oxigênio ao redor do átomo de germânio leva à mesma estrutura tetraédrica (GeO_4), porém, neste caso, existe a possibilidade de formação de estruturas octaédricas (GeO_6) [12,13,14].

A coordenação do vidro pode ser manipulada pela adição de óxidos intermediários à composição do vidro. Com a adição de Al_2O_3 , por exemplo, a formação da forma octaédrica é suprimida e o material vítreo tem caráter tetraédrico. Esse efeito também se dá com outros óxidos, por essa razão, na matriz utilizada no projeto, óxido de germânio GeO_2 foi usado como óxido formador, enquanto o óxido de chumbo PbO foi usado com caráter de óxido intermediário, tal que a coordenação é manipulada pela concentração de PbO . O aumento na concentração de PbO muda o número de coordenação de 4 para 6, até um limite na concentração em que a coordenação volta a ser 4. A mudança na coordenação do vidro leva a mudanças importantes nas suas propriedades, como temperatura de transição vítrea, viscosidade, coeficiente de expansão/dilatação térmica, densidade, condutividade elétrica, etc. Esse fenômeno é chamado de “Anomalia do Germanato”.

A inclusão de metais pesados na matriz de vidros germanatos, nesse caso PbO , gera propriedades interessantes para aplicações como, por exemplo:

- Aumento no índice de refração linear e não-linear do vidro.
- Aumento da janela de transmissão para comprimentos de onda desde o visível até o infravermelho.
- Aumento na densidade, resistência mecânica e estabilidade química do material.
- Diminuição nas temperaturas de transição vítrea e de cristalização.

As mudanças nas propriedades estão relacionadas aos altos valores de massa, baixa energia de ligação e alta polarizabilidade dos metais pesados. Outra propriedade é a elevada não-linearidade óptica de segunda ordem em temperaturas próximas à de transição vítrea em vidros GeO_2 - PbO .

Dentre todas as características dessa matriz vítrea, a de maior importância para o projeto é de que estes vidros apresentam baixa energia de fônon, indicando baixas perdas por processos não-radiativos, quando comparados com outros vidros silicatos, boratos e fosfatos (Tabela 2), o que é de extremo interesse para que os efeitos da co-dopagem possam ser estudados.

Tabela 2: Tipos de matrizes vítreas e suas respectivas energias de fônon[15].

Vidros	Energia de fônon (cm ⁻¹)
Silicatos	1000-1100
Boratos	1350-1480
Fosfatos	1100-1350
Teluretos	600-850
Fluoretos	500-600
Calcogenetos	200-300
Germanatos	700-900

1.3 Terras-raras

Elementos terras raras são os 17 elementos que se encontram entre os números atômicos $Z=57$ e $Z=71$ e que formam o grupo dos Lantanídeos. Esses elementos são relativamente abundantes na crosta terrestre, embora de difícil obtenção e são alvos de grande interesse científico e tecnológico [16]. Eles são caracterizados pela configuração eletrônica $[Xe] 4f^n 6s^2$. Sua configuração eletrônica concede a seus íons a propriedade que os tornam tão interessantes. A subcamada 4f nos íons terras apresenta elétrons opticamente ativos que sofrem fraco efeito do campo cristalino (e.g. vibrações da rede), pois a camada é blindada pelas camadas 5s e 5p (Figura 6). Os íons terras raras são usualmente encontrados em seus estados trivalentes TR^{+3} e são comumente incorporados em materiais como dopantes [17,18]. Estes íons formam centros ópticos ativos dentro da matriz hospedeira, apresentando fenômeno de luminescência quando excitados por um comprimento de onda adequado.

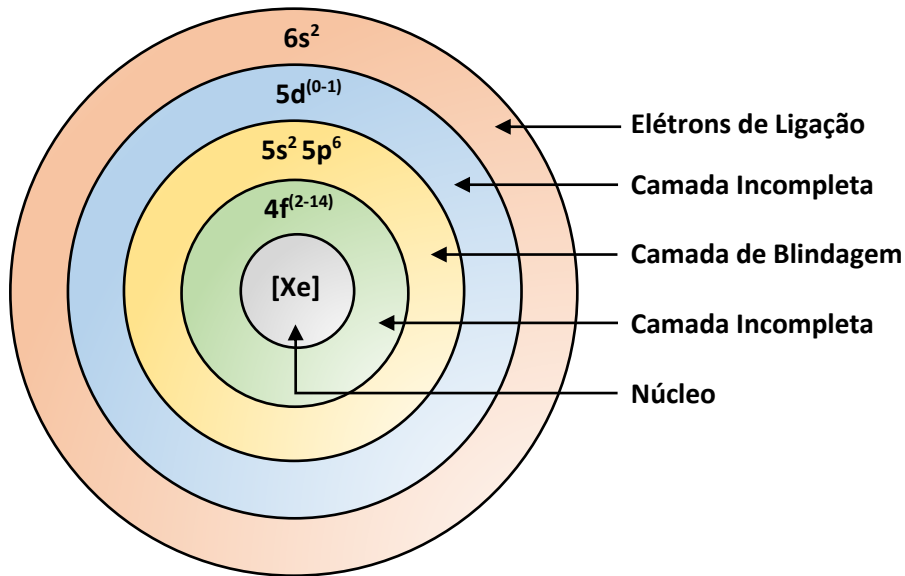


Figura 6: Representação esquemática da estrutura das camadas de um íon terra rara TR^{+3} .

Os níveis de energia para seus estados trivalentes TR^{+3} podem ser descritos através do hamiltoniano [19,20]:

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} + V_{CC}$$

onde H_0 corresponde à energia cinética dos elétrons, H_C corresponde à interação Coulombiana, H_{SO} corresponde à interação spin-órbita e V_{CC} corresponde ao Hamiltoniano de perturbação devido ao potencial do campo ligante. As interações eletrostáticas dão origem aos termos ^{2S+1}L , enquanto a interação spin órbita decompõe esses termos em J estados, tal que $^{2S+1}L_J$ (Figura 7). O efeito do campo ligante é muito pequeno e o desdobramento que causa nos níveis pode ser considerado apenas como um pequeno alargamento destes. Como consequência do fraco efeito do campo ligante os níveis de energia variam muito pouco quando se troca a matriz hospedeira.

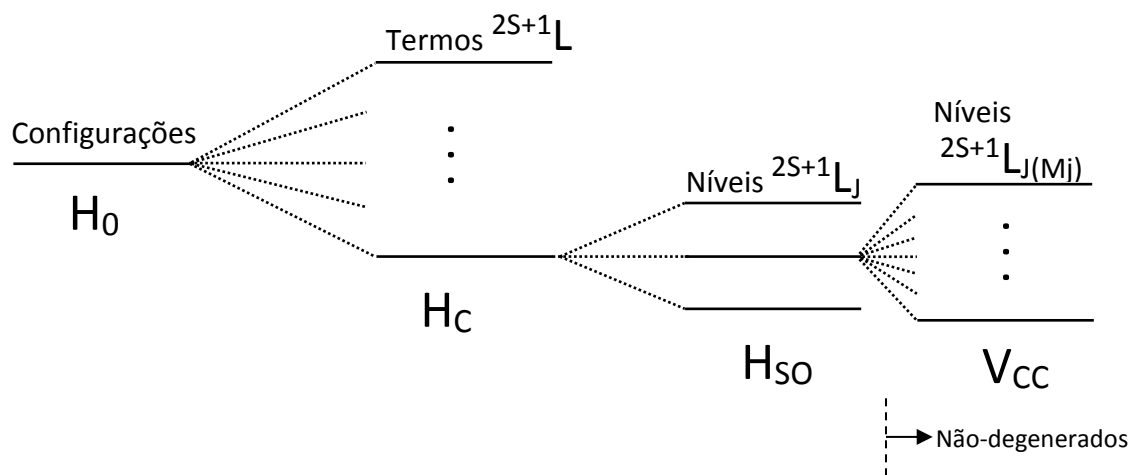


Figura 7: Representação esquemática dos efeitos das interações inter atômicas e do campo ligante.

Os consequentes desdobramentos dos níveis de energia dos íons levam ao denominado diagrama de Dieke [21]. O Diagrama de Dieke contém o esquema de níveis de energia usado para os íons TR^{+3} , onde mostra o grupo de multipletos $^{2S+1}L_J$. O diagrama de Dieke fornece uma descrição muito boa dos níveis de energia de primeira ordem para uma vasta gama de materiais dopados com íons lantanídeos (Figura 8).

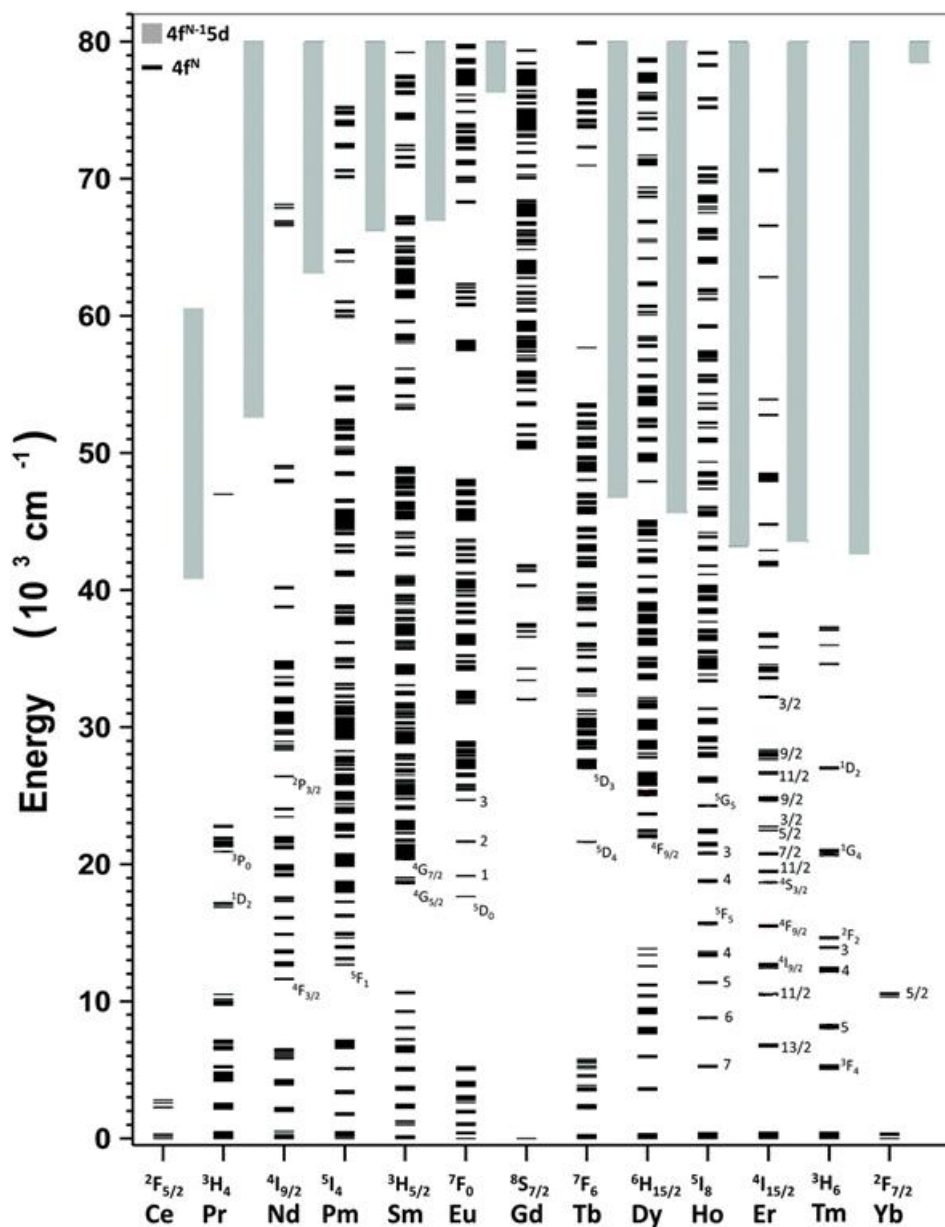


Figura 8: Diagrama de Dieke contendo os níveis de energia dos lantanídeos trivalentes em matriz de LaCl_3 [22].

As terras raras usadas no projeto são Itérbio e Samário (Tabela 3):

Tabela 3: Elementos terras raras e suas configurações eletrônicas[23].

Elemento	Z	Configuração Eletrônica (TR)	Configuração Eletrônica (TR^{+3})
Samário (Sm)	62	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$
Itérbio (Yb)	70	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$

O íon Yb^{+3} possui um esquema de níveis de energia extremamente simples [24], com o estado excitado ${}^2\text{F}_{5/2}$ com uma energia de aproximadamente $10(\times 10^3) \text{ cm}^{-1}$ [25]. A banda de emissão do Yb^{+3} é localizada em torno de 1000 nm e é derivada da transição ${}^6\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$, onde ${}^6\text{F}_{7/2}$ é o estado de menor energia possível, tendo uma larga seção transversal de absorção (cross-section) em comparação com outros íons lantanídeos. Adicionalmente, a transição é ressonante com muitas transições f-f dos íons lantanídeos típicos, entre eles o Sm^{+3} , que por sua vez apresenta inúmeros estados na faixa de até 1000 nm.

A co-dopagem de íons em uma matriz vítrea pode levar ao fenômeno de transferência de energia entre os íons [26] (fig. 9). Este fenômeno depende diretamente da quantidade de íons incorporados. Se houver uma quantidade significativa tal que os íons fiquem próximos o suficiente para interagirem, um pode transferir energia para outro. Os íons podem apresentar características de doadores ou aceitadores de energia [27]. No caso dos íons terra raras usados, o Yb^{+3} , por apresentar larga seção transversal de absorção, é um eficiente doador de energia. O Sm^{+3} , por sua vez, apresenta uma grande quantidade de estados com diferentes energias, o que lhe permite ser um bom aceitador. Quando há transferência de energia entre os íons, o íon aceitador tem um aumento na sua luminescência. No caso da matriz estudada, o íon Yb^{+3} age como regulador. Caso seja incorporado à matriz em uma quantidade muito grande, aumenta-se a probabilidade de transferência de energia com o íon Sm^{+3} .

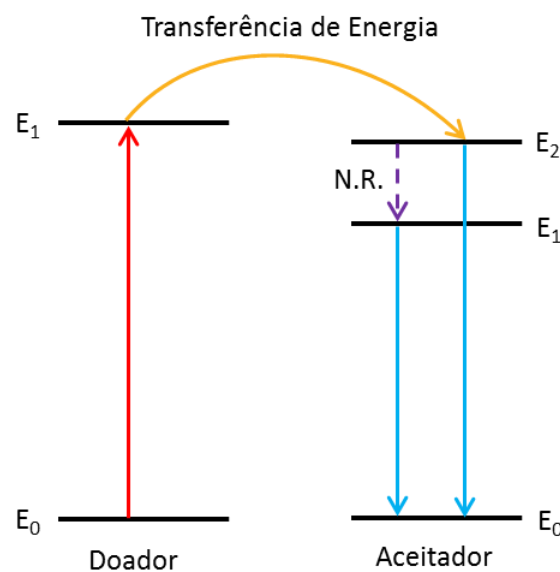


Figura 9: Esquema de transferência de energia entre íons doadores e aceitadores.

1.4 Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt agrupa os trabalhos de Judd e de Ofelt [17], que buscavam explicar as intensidades de transições dos elementos do grupo dos lantanídeos que, segundo prevê a regra de seleção de Laporte [28], deveriam ser proibidas. Os trabalhos que foram publicados individualmente em 1962 abordam as transições dentro da camada 4f de íons terras raras. As linhas espectrais observadas não podiam ser explicadas somente pelas transições de dipolo magnético, pois estas não abrangiam todas as transições observadas, ou quadrupolo elétrico, pois as transições não eram tão intensas quanto as observadas. A contribuição de transições dipolares elétricas havia então de ser considerada e foi explicada através do efeito do potencial do campo ligante que, embora fraco, distorcia os níveis de energia. Este efeito é chamado efeito Stark [17,29], que é o descolamento de linhas espectrais perante um campo externo atuante (fig. 10). Com o desdobramento dos níveis as regras de seleção não são violadas e as transições são permitidas.

A teoria possibilita prever forças de oscilador em absorção e luminescência e probabilidade de absorção e emissão entre os níveis $4f^n$ do sistema. Para isto são usados os parâmetros fenomenológicos $\Omega_{2,4,6}$ chamados de parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Estes parâmetros variam para um determinado terra rara em uma determinada matriz hospedeira e podem ser obtidos através do espectro de absorção normalizado pela seção de choque de absorção. O parâmetro Ω_2 está relacionado com o grau de covalência do íon TR^{+3} e os ânions ligantes e com a simetria em torno do íon TR^{+3} (efeitos de curto alcance). Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 por sua vez estão relacionados com os efeitos como viscosidade e rigidez dielétrica do meio (efeitos de longo alcance).

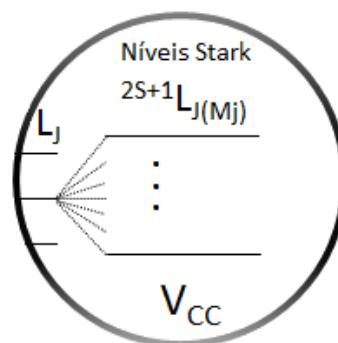


Figura 10: Desdobramento de energia em estados não degenerados

2. Preparação das amostras

As amostras foram feitas a partir dos óxidos de partida GeO_2 , PbO , Sm_2O_3 e Yb_2O_3 . Manteve-se a mesma proporção estequiométrica para a matriz base GeO_2 - PbO e para Sm_2O_3 , com a adição de Yb_2O_3 em duas das amostras em porcentagens molares de 0.2 e 0.5. As composições das amostras são:

- 99.0 (59 GeO_2 - 41 PbO) -1 Sm_2O_3
- 98.8 (59 GeO_2 - 41 PbO) -1 Sm_2O_3 - 0.2 Yb_2O_3
- 98.5 (59 GeO_2 - 41 PbO) -1 Sm_2O_3 - 0.5 Yb_2O_3

Os óxidos foram pesados e posteriormente homogeneizados com o auxílio de um almofariz de ágata. O pó homogeneizado foi, então, colocado em um cadinho de platina para sua fusão. O processo de fusão foi feito com 3 rampas de temperatura com a finalidade de que o vidro produzido fosse o mais homogêneo possível:

1. Aquecimento até a temperatura de 300°C , mantendo-se nessa temperatura por 1h.
2. Aquecimento até a temperatura de 1000°C , mantendo-se nessa temperatura por 1h.
3. Aquecimento até a temperatura de 1300°C , mantendo-se nessa temperatura por 2h.

Após o processo de fusão, o vidro foi vertido em um molde de latão já pré-aquecido e colocado em um segundo forno também pré-aquecido à uma temperatura de 350°C , menor do que a temperatura de transição vítrea, afim de que não haja um choque térmico que possa danificar a amostra. O vidro foi mantido no forno por 2h e, após resfriar à temperatura ambiente, foi removido. Para fins de análises ópticas os vidros foram polidos com lixas e pasta de diamante de diferentes granulometrias.

3. Caracterização das Amostras

3.1 Análise Térmica Diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial é uma técnica termodinâmica para o estudo de materiais que sofrem transições de primeira ordem em função da temperatura em relação a uma referência. A amostra é aquecida em atmosfera inerte a uma taxa constante até uma temperatura final e, durante o processo, qualquer alteração por liberação ou absorção de calor pela amostra em relação à referência, gera uma mudança no termograma. As curvas no termograma no estudo de materiais vítreos representam processos endotérmicos ou exotérmicos e estão relacionados à temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_f). Os dados obtidos possibilitam também estimar a estabilidade térmica do material vítreo. A estabilidade térmica é calculada pela diferença entre as temperaturas de cristalização e transição vítrea ($\Delta T = T_c - T_g$). Para valores de $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ o material vítreo é considerado de boa estabilidade térmica. As medidas foram realizadas em um aparelho DTA-50 Shimadzu, no intervalo de temperatura 25-900°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de Argônio (Ar).

3.2 Espectroscopia de Absorção

A espectroscopia de absorção é a técnica espectroscópica que realiza medidas de absorção na faixa do infravermelho, visível e ultravioleta (fig. 11). De acordo com a lei de Beer-Lambert a intensidade da luz que passa pela amostra varia com a espessura L da amostra de acordo com:

$$\frac{dI}{dL} = -\alpha I$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica. A solução desta leva à uma equação que relaciona a intensidade I da luz transmitida através da amostra com a intensidade inicial I_0 tal que:

$$I(L)=I_0e^{-\alpha L}$$

Com isso é definida então a absorbância **A** da amostra:

$$A=-\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

As medidas de absorção para as amostras foram realizadas com a finalidade de se calcular os parâmetros de intensidade Ω_λ com $\lambda = (2,4,6)$ da teoria de Judd-Ofelt, que permitem calcular as probabilidades de transições radiativas dos íons TR^{+3} . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente em um espectrofotômetro Cary 5000, na faixa de 200-2500nm.

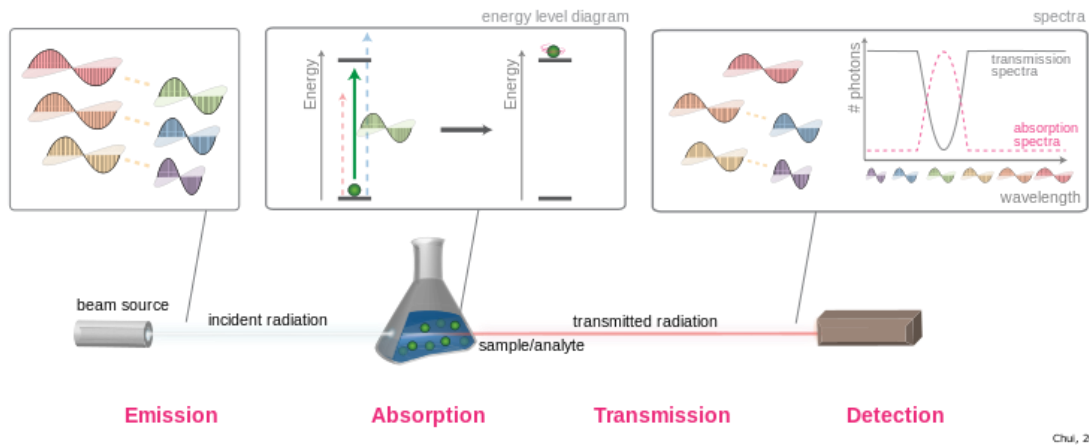


Figura 11: Representação esquemática do processo de espectroscopia de absorção.

3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

Quando um material sofre excitação por absorção de fótons, caso estes tenham energia suficiente, há excitação eletrônica de um nível de menor energia para níveis mais altos. Quando da relaxação deste estado energético, há o decaimento para estados de menor energia e a consequente emissão de fótons (fig. 12). A análise por espectroscopia de fotoluminescência permite obter informações sobre os níveis e bandas de energia de cada material.

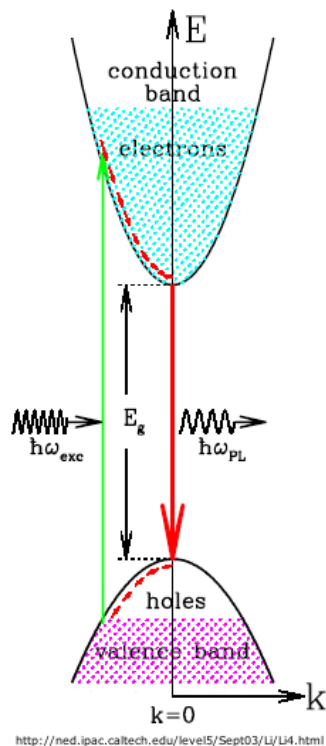


Figura 12: Representação esquemática do processo de excitação e emissão.

Para o estudo de fotoluminescência de íons TR^{+3} incorporados em uma matriz vítrea é necessária a consideração da interação entre elétrons e fônons da rede. Os estados eletrônicos dos íons dopantes podem ser afetados pelas vibrações da rede, tal que provoquem alargamento nas linhas espectrais relacionadas à relaxação não radiativa nos íons TR^{+3} .

Os espectros de luminescência foram medidos com o esquema ilustrado na figura 13.

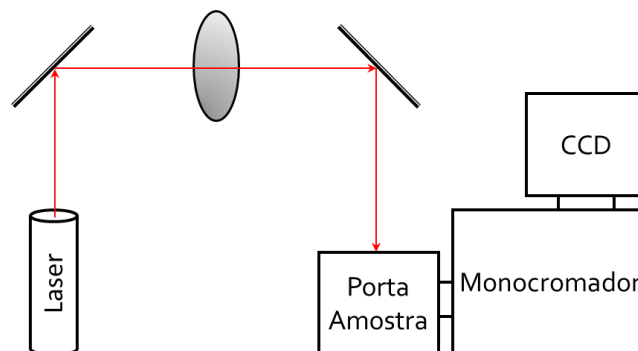


Figura 13: Representação esquemática do processo de espectroscopia de fotoluminescência.

3.4 Medidas de Densidade

As medidas de densidade foram realizadas utilizando-se o método de Arquimedes. Um corpo imerso em uma substância líquida sofre ação de uma força hidrostática devido à massa de líquido deslocado. Esta força, direcionada à superfície, é contrária à força peso do corpo, o que leva o corpo a aparentar ter uma massa menor do que a real. A diferença entre o peso real e o peso aparente do corpo quando submerso é o peso do volume de líquido deslocado. Sabendo-se a densidade do líquido é possível descobrir qual o volume de líquido deslocado e, assim, o volume do corpo. Com estas informações é possível estimar a densidade do corpo.

Para a medida de densidade das amostras foi utilizado álcool iso-propílico de densidade 0,785g/ml.

3.5 Índice de Refração

O índice de refração de um material depende de sua densidade e da polarizabilidade dos átomos constituintes. As medidas foram realizadas utilizando um refratômetro GES-5E na região espectral de 350 até 750 nm.

3.6 Difração de Raios-X

A difração de raios-x é utilizada para identificar a estrutura cristalina através da incidência de um feixe de raios X com comprimento de onda específico. Este feixe ao incidir na amostra é difratado em diversas direções. Se o arranjo de átomos for periódico, haverá interferência construtiva entre os feixes difratados e o padrão de difração revela a estrutura cristalina da amostra. Para as amostras utilizadas neste trabalho utilizou-se a técnica de difração de raios-x afim de confirmar as estruturas amorfas das mesmas. Para todas as amostras foi utilizado um difratômetro Siemens D500, com um feixe com comprimento de onda 1,54056 Å correspondente ao K_{α_1} do cobre (Cu).

4. Análise de Resultados

As matrizes 99.0 (59 GeO₂ - 41 PbO) -1 Sm₂O₃, 98.8 (59 GeO₂ - 41 PbO) -1 Sm₂O₃ - 0.2 Yb₂O₃ e 98.5 (59 GeO₂ - 41 PbO) -1 Sm₂O₃ - 0.5 Yb₂O₃ foram denominadas, respectivamente, Sm:00Yb, Sm:02Yb e Sm:05Yb. O resultado da análise térmica (fig. 14) diferencial revela os parâmetros térmicos como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_f) para as diferentes composições. As matrizes Sm:02Yb e Sm:05Yb apresentam $\Delta T = T_c - T_g$ de, respectivamente, 120°C e 135°C, ambas, portanto, com boa estabilidade térmica. As curvas de análise térmica diferencial, assim como os resultados de DRX, que revelam o caráter estrutural amorfo das matrizes. As diferenças entre temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão entre as amostras podem ser atribuídas às mudanças nas densidades de cada uma, que são maiores para uma proporção estequiométrica maior de Yb₂O₃ (Tabela 4).

Tabela 4: Dados experimentais de ATD e medidas de densidade e índice de refração à 600 nm para as amostras Sm:02Yb e Sm:05Yb.

Matriz	Sm:02Yb	Sm:05Yb
Densidade (± 0,0001 g/ml)	5,8729	6,3399
Índice de Refração (±0,02)	1,87	1,98
T _g (±2°C)	450	460
T _c (±2°C)	570	595
T _f (±2°C)	770	776
ΔT (±2°C)	118	135

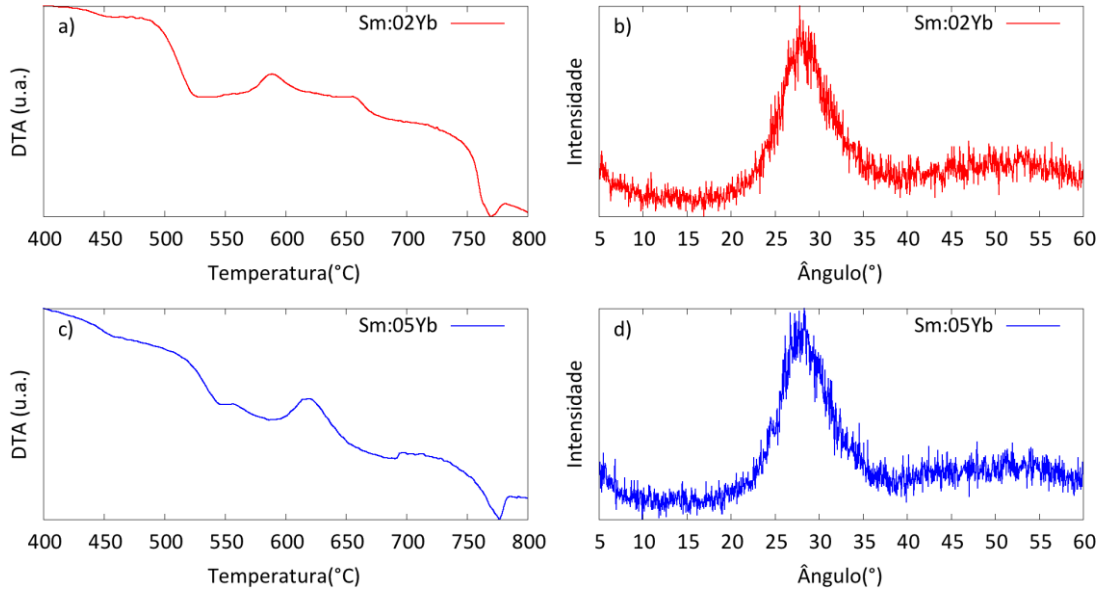


Figura 14: Resultados de ATD (a e c) e DRX (b e d) das amostras Sm:02Yb e Sm:05Yb.

Os espectros de absorção das amostras são apresentados nas figuras 15 e 16, onde é possível observar 7 transições dipolares elétricas a partir dos estados fundamentais $^6H_{5/2}$ do Samário e $^2F_{7/2}$ do Itérbio, para os estados excitados $^6F_{11/2}$, $^6F_{9/2}$, $^6F_{7/2}$, $^6F_{5/2}$, $^6H_{15/2}$, $^6F_{3/2}$ do Samário e $^2F_{5/2}$, do Itérbio.

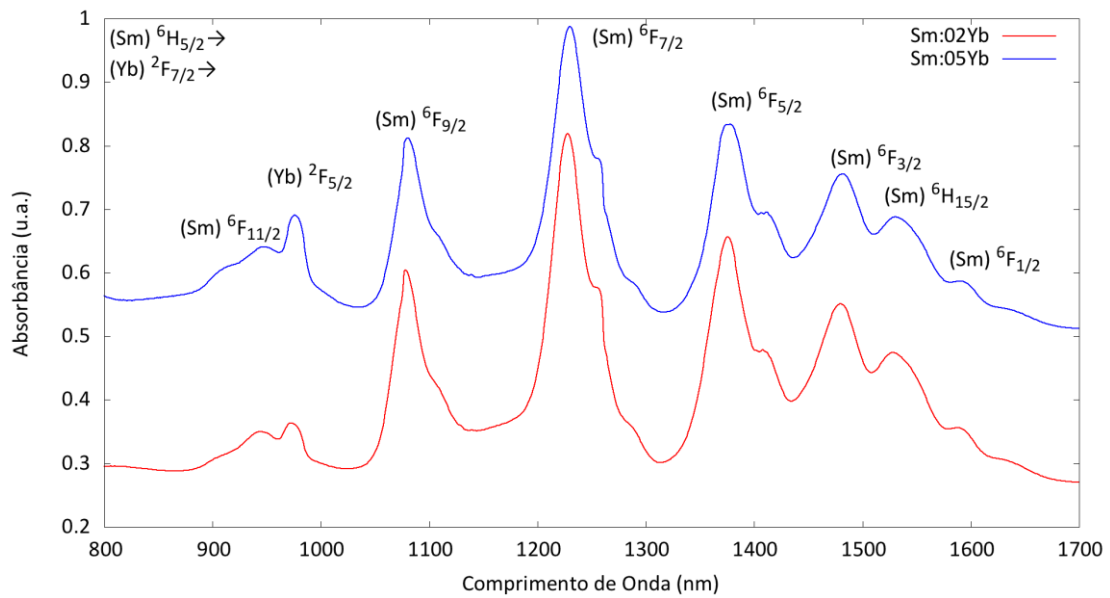


Figura 15: Espectro de absorção óptica na região entre 800 e 1800nm das amostras Sm:02Yb e Sm:05Yb.

Tabela 5: Valores de comprimento de onda e energia para cada estado a partir do estado fundamental ${}^6H_{5/2}$ do Sm^{+3} e ${}^2F_{7/2}$ do Yb^{+3} .

$\lambda(\text{nm})$	Energia (cm^{-1})	Estado	Íon
940	10638	${}^6F_{11/2}$	Sm^{+3}
973	10277	${}^2F_{5/2}$	Yb^{+3}
1078	9276	${}^6F_{9/2}$	Sm^{+3}
1227	8149	${}^6F_{7/2}$	Sm^{+3}
1375	7272	${}^6F_{5/2}$	Sm^{+3}
1478	6765	${}^6H_{15/2}$	Sm^{+3}
1589	6293	${}^6F_{3/2}$	Sm^{+3}

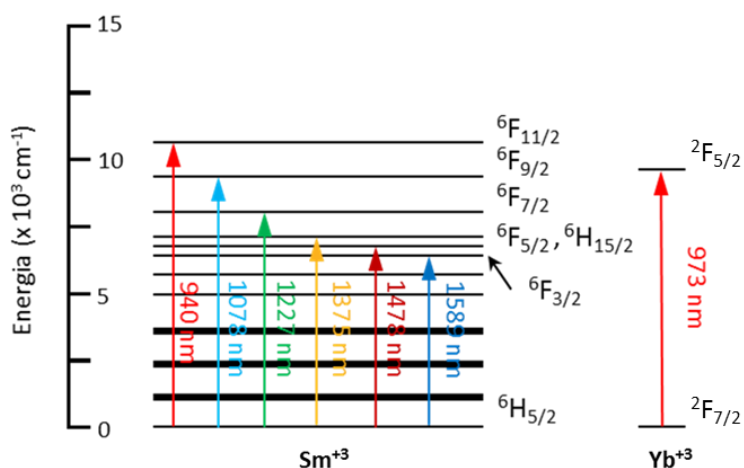


Figura 16: Representação esquemática das transições e níveis de energia para os íons Sm^{+3} e Yb^{+3} .

O espectro de absorção foi usado para o cálculo dos parâmetros de Judd Ofelt. Para a análise é necessária a transformação dos eixos [30], tal que se tenham as unidades apropriadas para calcular a força de oscilador experimental. O eixo Y é transformado para o parâmetro $\alpha(\text{cm}^{-1})$ e o eixo X para o parâmetro $\nu(\text{s}^{-1})$. As transições ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ do Samário e ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Itérbio não puderam ser usadas para os cálculos dos parâmetros de Judd Ofelt, pois os seus respectivos picos no espectro de absorção estão sobrepostos. A figura 17 mostra o espectro de absorção para o parâmetro $\alpha(\text{cm}^{-1})$ em razão do comprimento de onda $\lambda(\text{nm})$.

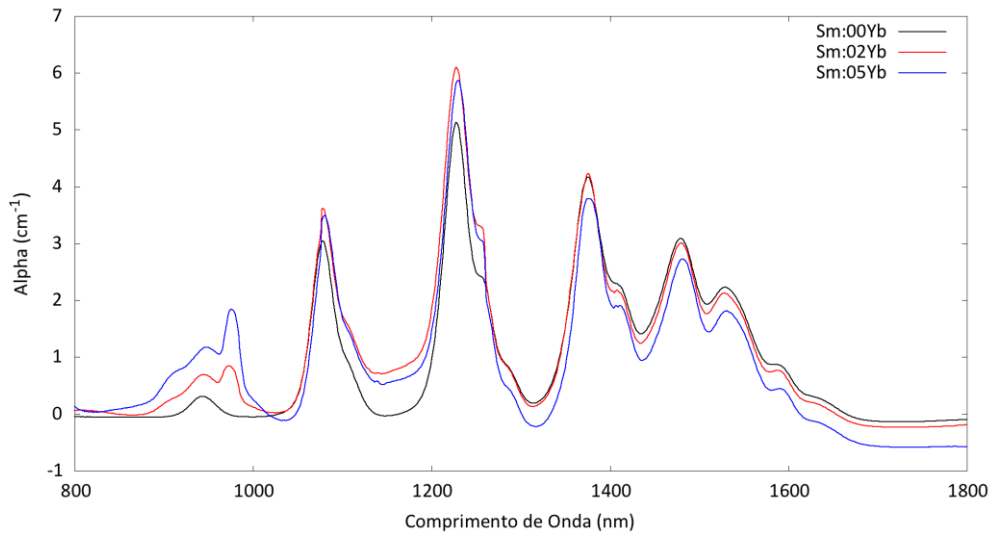


Figura 17: Espectro de absorção óptica com eixo Y convertido para escala cm^{-1} em razão do comprimento de onda na região entre 800 e 1800nm para as amostras Sm:00Yb, Sm:02Yb e Sm:05Yb.

O espectro de absorção na figura 18 mostra um deslocamento das linhas de absorção para as amostras que têm Yb incorporado. As amostras continuam transparentes no UV, porém sem a incorporação de Yb a absorção começa para comprimentos de onda maiores. Isso indica uma variação na banda proibida (band gap) da amostra, que aumenta com a incorporação do Yb.

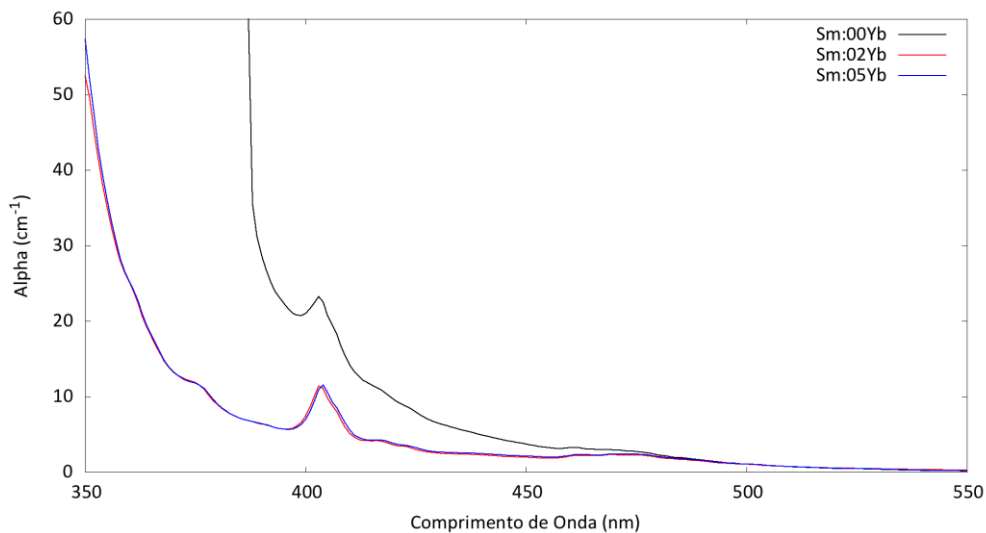


Figura 18: Espectro de absorção óptica com eixo Y convertido para escala cm^{-1} em razão do comprimento de onda na região do ultravioleta próximo para as amostras Sm:00Yb, Sm:02Yb e Sm:05Yb.

A posição da borda de absorção está relacionada com a força de ligação na formação do vidro. Assim, credita-se esse efeito à tendência de que as forças de ligação sejam mais covalentes e espera-se de que o parâmetro Ω_2 seja maior nas amostras Sm:02Yb e Sm:05Yb do que na Sm:00Yb.

Os parâmetros fenomenológicos de Judd Ofelt para o íon Sm^{+3} foram calculados a partir do espectro de absorção. Para obter-se os parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4,6}$ é primeiro necessário calcular as forças do oscilador. As forças do oscilador, calculadas e experimentais, são grandezas adimensionais. Os dados obtidos podem ser vistos na tabela 6. As forças do oscilador para a transição ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$ não foram calculadas devido à sobreposição no espectro de absorção com a banda ${}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{+3} .

Tabela 6: Forças do oscilador calculadas f_{cal} e experimentais f_{exp} para as amostras Sm:00Yb, Sm:02Yb e Sm:05Yb.

Transições ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	Forças do oscilador ($\times 10^{-6}$)					
	Sm:00Yb		Sm:02Yb		Sm:05Yb	
	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}
${}^6\text{F}_{9/2}$	4,59	4,90	5,04	5,14	4,45	4,81
${}^6\text{F}_{7/2}$	7,36	7,07	7,56	7,47	7,28	6,95
${}^6\text{F}_{5/2}$	3,64	3,78	4,03	4,07	3,57	3,73
${}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{H}_{15/2} + {}^6\text{F}_{1/2}$	3,36	3,35	3,63	3,63	3,40	3,39
	$\delta_{rms} = 0,044 \times 10^{-6}$		$\delta_{rms} = 0,013 \times 10^{-6}$		$\delta_{rms} = 0,052 \times 10^{-6}$	

A precisão dos valores é calculada por:

$$\delta_{rms} = \sqrt{\frac{\sum (f_{exp} - f_{cal})^2}{\sum (f_{cal})^2}}$$

onde a soma é feita sobre as forças do oscilador para todas as transições calculadas para aquela amostra. Os valores obtidos para os δ_{rms} das três amostras indicam que os

parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4,6}$ são confiáveis. Na tabela 7 são mostrados os parâmetros calculados.

Tabela 7: Parâmetros fenomenológicos calculados $\Omega_{2,4,6}$ para as amostras Sm:00Yb, Sm:02Yb e Sm:05Yb.

	Sm:00Yb	Sm:02Yb	Sm:05Yb
Ω_2	$3,2 \pm 0,1$	$3,46 \pm 0,09$	$3,3 \pm 0,2$
Ω_4	$7,48 \pm 0,03$	$8,06 \pm 0,06$	$7,36 \pm 0,08$
Ω_6	$6,19 \pm 0,02$	$6,48 \pm 0,04$	$6,08 \pm 0,02$

O aumento do parâmetro Ω_2 calculado para as amostras indica um aumento na covalência ao redor do íon Sm^{+3} . Este efeito, porém, de acordo com os valores obtidos para as amostras Sm:02Yb e Sm:05Yb, não está diretamente relacionado à proporção de íons Yb^{+3} incorporados, tendo em vista também que estes estão em baixa concentração. Isto sugere que a incorporação dos íons Yb^{+3} na matriz vítrea não afetou o ambiente local dos íons Sm^{+3} , ou seja, a interação entre os diferentes íons não ocorre de forma significativa, mantendo praticamente inalterada a vizinhança química.

Os espectros de emissão foram obtidos mediante excitação em $\lambda_{\text{exc}}=374\text{nm}$, 402nm e 475nm , correspondentes às excitações aos estados ${}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{P}_{3/2}$ e ${}^4\text{I}_{11/2}$ do íon Sm^{+3} , respectivamente. Os comprimentos de onda correspondentes aos respectivos estados foram escolhidos com base no espectro de excitação para emissão em 602nm do íon Sm^{+3} , comprimento de onda para qual o íon apresenta sua linha de maior intensidade. O espectro não normalizado pode ser visto na figura 19.

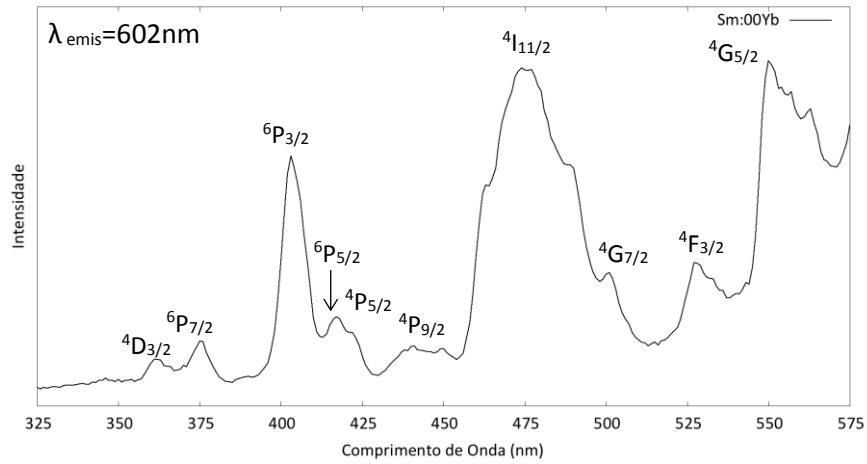


Figura 19: Espectro de excitação não normalizado para emissão em 602nm do íon Sm^{+3} .

Os espectros de emissão mostram reações distintas das duas matrizes vítreas em relação à matriz referência Sm:00Yb, onde não há co-dopagem do íon Yb^{+3} , na região entre 550 e 1350nm. Os espectros de excitação podem ser vistos abaixo, na figura 20:

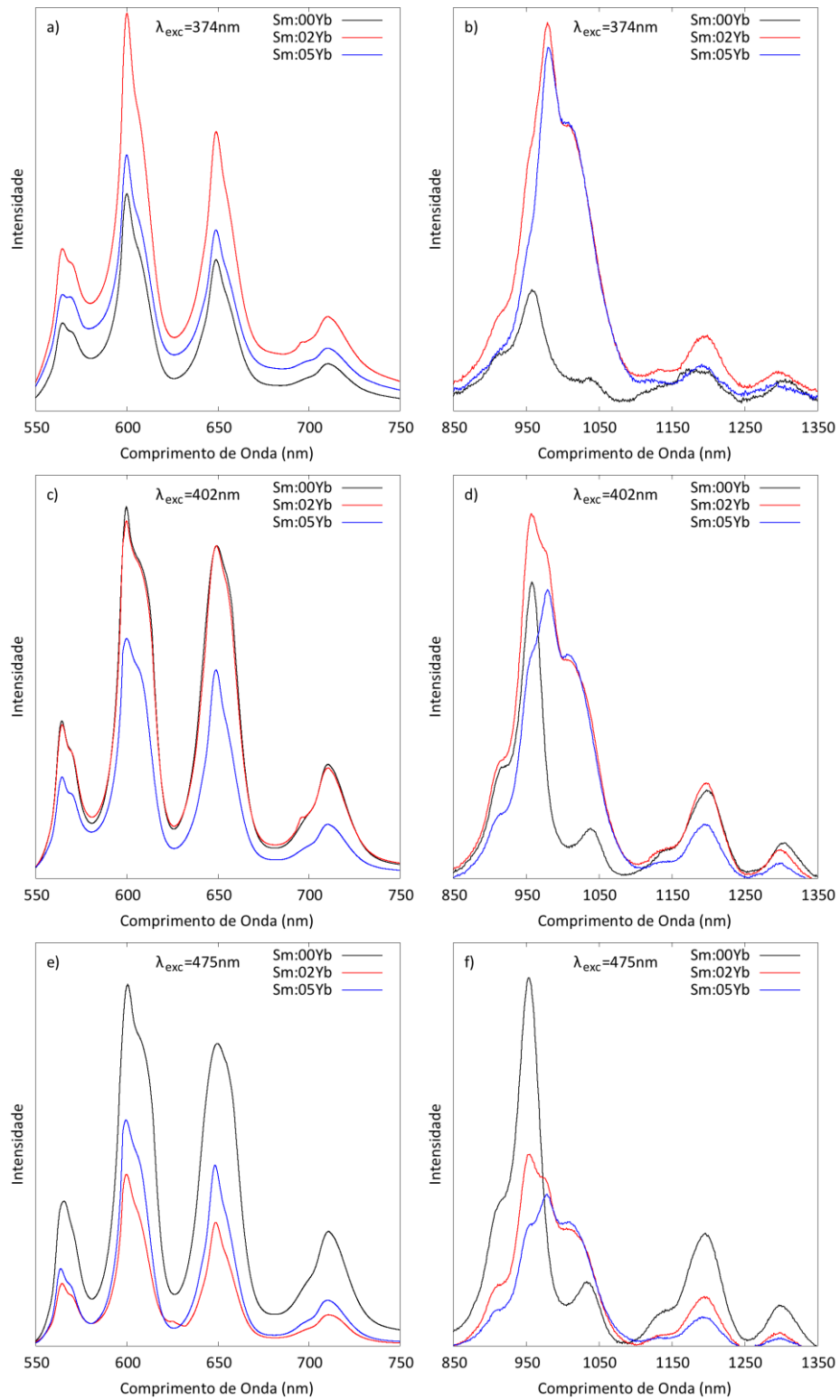


Figura 20: Espectros de emissão para os comprimentos de onda de excitação $\lambda_{exc}=374\text{nm}$ (a) na região entre 550 e 750nm e (b) entre 850 e 1350nm, $\lambda_{exc}=402\text{nm}$ (c) na região entre 550 e 750nm e (d) entre 850 e 1350nm e $\lambda_{exc}=475\text{nm}$ (e) na região entre 550 e 750nm e (f) entre 850 e 1350nm.

Para os três comprimentos de onda de excitação utilizados, os espectros apresentam picos para mesmos comprimentos de onda, porém com intensidade

variável. As transições correspondentes aos picos dos espectros de emissão podem ser vistas na tabela abaixo (tabela 8):

Tabela 8: Transições dos íons Sm^{+3} e Yb^{+3} e seus respectivos comprimentos de onda retirados dos espectros de emissão.

Comprimento de Onda (nm)	Transição	Íon
565	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	Sm^{+3}
600	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	Sm^{+3}
649	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	Sm^{+3}
710	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	Sm^{+3}
958	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$	Sm^{+3}
1008	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$	Sm^{+3}
1030	${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$	Yb^{+3}
1038	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$	Sm^{+3}
1198	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$	Sm^{+3}
1308	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$	Sm^{+3}

Analisando os espectros de emissão é possível perceber o grande alargamento da banda de emissão na região entre 800 e 1100nm para as duas amostras com diferentes proporções de Yb^{+3} incorporado, para os três comprimentos de onda de excitação. A ocorrência deste alargamento é atribuída à degenerescência dos dois estados do íon Yb^{+3} . O estado de menor energia ${}^2\text{F}_{7/2}$ tem 4 subníveis devido ao efeito do campo ligante, enquanto o estado excitado ${}^2\text{F}_{5/2}$ tem 3 subníveis devido ao efeito Stark. Devido a estes subníveis, o íon Yb^{+3} pode então apresentar diferentes linhas de emissão (fig. 21). Este efeito é de grande importância pois se dá na região do infravermelho próximo, com grande potencial para aplicações em amplificadores ópticos e lasers de alta potência.

As diferenças entre as intensidades dos picos de emissão para diferentes comprimentos de onda de excitação são atribuídas aos diferentes processos não-radiativos de decaimento dos diferentes estados excitados. Os resultados dos espectros de emissão mostram uma maior eficiência no processo de decaimento para excitação com maior energia. O comprimento de onda de excitação $\lambda_{\text{exc}}=374$ nm que leva ao estado excitado ${}^6\text{P}_{7/2}$ teve uma grande eficiência apresentando os picos mais intensos

dentre todos os comprimentos de excitação utilizados. Os processos de decaimento dos estados excitados para estados de menor energia não foram profundamente estudados devido à grande complexidade de tal estudo. O processo é exemplificado na figura 21.

Além do efeito de alargamento na banda de emissão com a co-dopagem dos íons Sm^{+3} e Yb^{+3} , é possível perceber que as intensidades das bandas de emissão para ambos os íons variam de forma parecida, isto é, se for fornecido um comprimento de onda de excitação que acenda os íons Sm^{+3} , os íons Yb^{+3} também acendem. A grande intensidade nos picos de emissão para os comprimentos de onda de excitação $\lambda_{\text{exc}}=374$ nm e 402 nm é muito interessante para aplicações em células solares.

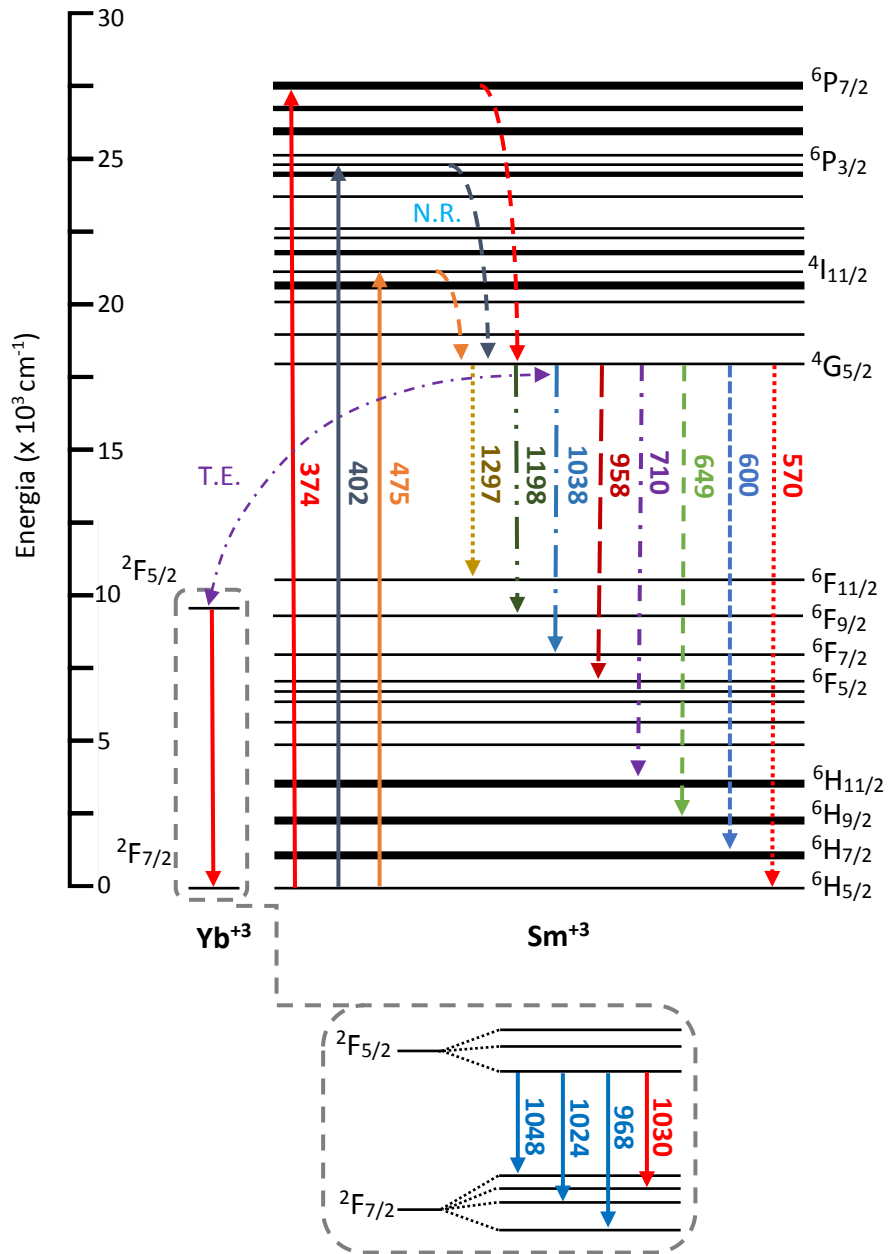


Figura 21: Representação esquemática das transições, níveis de energia e transferência de energia dos íons Sm^{3+} e Yb^{3+} .

Conclusões

Foram sintetizados vidros de óxidos de metais pesados ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$) co-dopados com Sm^{+3} e Yb^{+3} e variando a quantidade incorporada de Yb^{+3} em cada amostra. Os resultados da ATD e DRX mostraram que as amostras co-dopadas têm boa estabilidade térmica e caráter estrutural amorfo. Nos espectros de absorção puderam ser observadas 6 transições dipolares do íon Sm^{+3} e uma do íon Yb^{+3} na faixa entre 800 e 1700 nm. Foi observado um aumento na banda proibida nas amostras incorporadas com Yb^{+3} em relação à com dopagem exclusiva de Sm^{+3} . Os espectros de absorção foram utilizados para o cálculo dos parâmetros fenomenológicos de Judd Ofelt, que indicaram um aumento na covalência ao redor do íon Sm^{+3} nas amostras com Yb^{+3} incorporado. No entanto não foi possível inferir que este aumento tenha dependência direta com a quantidade de Yb^{+3} incorporado.

As amostras incorporadas com Yb^{+3} apresentaram um grande alargamento na banda de emissão na região entre 800 e 1100 nm. Esta ocorrência é atribuída à incorporação de Yb^{+3} . Este efeito é de grande importância devido à vasta possibilidade de aplicações. A intensidade na emissão mostrou-se dependente do comprimento de onda utilizado na excitação, levando a um respectivo estado excitado e seu decorrente processo de decaimento. Os picos de intensidade se mostraram mais intensos para um comprimento de onda menor, efeito interessante para aplicações tecnológicas que utilizam processos de conversão descendente.

Para melhor compreensão destes efeitos, é necessário um estudo mais aprofundado da dependência da excitação e seus decorrentes processos de decaimento e da incorporação de Yb^{+3} em quantidades mais significativas em comparação com Sm^{+3} .

Referências Bibliográficas

- [1] Tanabe, Setsuhisa. "Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication." *Comptes Rendus Chimie* 5.12 (2002): 815-824.a
- [2] Tao, Guangming, et al. "Infrared fibers." *Advances in Optics and Photonics* 7.2 (2015): 379-458.a
- [3] Tanabe, Setsuhisa. "Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication." *Comptes Rendus Chimie* 5.12 (2002): 815-824.
- [4] Carnall, W. T., P. R. Fields, and K. Rajnak. "Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺." *The Journal of Chemical Physics* 49.10 (1968): 4424-4442.
- [5] Debenedetti, Pablo G., and Frank H. Stillinger. "Supercooled liquids and the glass transition." *Nature* 410.6825 (2001): 259-267.
- [6] Yamane, Masayuki, and Yoshiyuki Asahara. *Glasses for photonics*. Cambridge University Press, 2000.
- [7] Sun, Kuan-Han. "Fundamental condition of glass formation." *Journal of the American Ceramic Society* 30.9 (1947): 277-281.
- [8] Zachariasen, W. H. "The vitreous state." *The Journal of Chemical Physics* 3.3 (1935): 162-163.
- [9] Ewing, Rodney C. "The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. IV. The metamict state: discussion." *American Mineralogist* 60 (1975): 728-733.
- [10] Akerman, Mauro. "Natureza, estrutura e propriedades do vidro." *Publicação técnica. Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain, Vidros-Brasil*(2000).
- [11] Greaves, G. N., et al. "Local structure of silicate glasses." *Nature* 293 (1981): 611-616.
- [12] Henderson, Grant S. "Germanium coordination and the germanate anomaly." *European Journal of Mineralogy* 14.4 (2002): 733-744.
- [13] Henderson, G. S. "The germanate anomaly: What do we know?." *Journal of non-crystalline solids* 353.18 (2007): 1695-1704.

- [14] Henderson, Grant S. "Germanium coordination and the germanate anomaly." *European Journal of Mineralogy* 14.4 (2002): 733-744.
- [15] Wang, J. S., E. M. Vogel, and E. Snitzer. "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices." *Optical materials* 3.3 (1994): 187-203.
- [16] Kenyon, A. J. "Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics." *Progress in Quantum Electronics* 26.4 (2002): 225-284.a
- [17] Kilbourn, Barry T. "The role of the lanthanides and yttrium in advanced engineering and high-technology ceramics." *Journal of the Less Common Metals* 111.1 (1985): 1-8.
- [18] Hraiech, S., et al. "Structural and optical studies of Yb 3+, Er 3+ and Er 3+/Yb 3+ co-doped phosphate glasses." *Journal of Rare Earths* 31.7 (2013): 685-693.
- [19] Walsh, Brian M. "Judd-Ofelt theory: principles and practices." *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Springer Netherlands, 2006. 403-433.
- [20] Hehlen, Markus P., Mikhail G. Brik, and Karl W. Krämer. "50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application." *Journal of Luminescence* 136 (2013): 221-239.
- [21] Dieke, Go Ho, and H. M. Crosswhite. "The spectra of the doubly and triply ionized rare earths." *Applied optics* 2.7 (1963): 675-686.
- [22] Liu, Guokui. "Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors." *Chemical Society Reviews* 44.6 (2015): 1635-1652.
- [23] Dorenbos, P. "The $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides." *Journal of Luminescence* 91.1 (2000): 91-106.
- [24] Van Pieterse, L., et al. "Charge transfer luminescence of Yb 3+." *Journal of Luminescence* 91.3 (2000): 177-193.
- [25] Ye, Song, et al. "Enhanced cooperative quantum cutting in Tm 3+-Yb 3+ codoped glass ceramics containing LaF 3 nanocrystals." *Optics express* 16.12 (2008): 8989-8994.
- [26] Van Uitert, L. G., and L. F. Johnson. "Energy transfer between rare-earth ions." *The Journal of Chemical Physics* 44.9 (1966): 3514-3522.

- [27] Amâncio, Carlos Taveira, et al. "ESTUDO DO MECANISMO DE CONVERSÃO ASCENDENTE NO VISÍVEL EM VIDROS DE TELURETO CODOPADOS COM Er 3 E Yb 3."
- [28] Laporte, Otto, and William F. Meggers. "Some rules of spectral structure." *JOSA* 11.5 (1925): 459-460.
- [29] Stark, Johannes. "Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt." *Annalen der Physik* 348.7 (1914): 965-982.
- [30] Pecoraro, Édison. *Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com Nd³⁺ e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺*. Diss. Universidade de São Paulo, 1999.