

Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Espectroscopia linear e não-linear em vidros  
aluminossilicato de cálcio (CAS e LSCAS)  
dopados com Praseodímio trivalente**

Acadêmico: Lucas Granatto Camargo

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá, 2024

Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Espectroscopia linear e não-linear em vidros  
aluminossilicato de cálcio (CAS e LSCAS)  
dopados com Praseodímio trivalente**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito para obtenção do título de Bacharel em Física.

Acadêmico: Lucas Granatto Camargo

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá, 2024

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Vidros e Metais Terras Raras</b>	<b>4</b>
1.	Matrizes vítreas . . . . .	4
1.1.	Vidros Luminescentes . . . . .	7
2.	Metais Terras Raras . . . . .	9
2.1.	Íon $\text{Pr}^{3+}$ . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Óptica Não-Linear</b>	<b>13</b>
1.	Efeitos . . . . .	14
2.	Teoria . . . . .	15
2.1.	Índice de Refração Não-Linear ( $n_2$ ) . . . . .	17
2.2.	Auto Modulação de Fase . . . . .	22
2.3.	Auto-Focalização e Auto-Defocalização . . . . .	23
2.4.	Absorção não-linear . . . . .	25
3.	Técnica de Z-scan . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>32</b>
1.	Preparação das amostras . . . . .	32
2.	Medidas de caracterização . . . . .	34
2.1.	Absorção óptica . . . . .	34
2.2.	Espectroscopia de luminescência . . . . .	35
2.3.	Tempo de decaimento . . . . .	36
2.4.	Z-scan . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>38</b>
1.	Absorção óptica . . . . .	38
2.	Emissão . . . . .	39
3.	Tempo de decaimento . . . . .	42
4.	Z-scan . . . . .	46
4.1.	Amostras LSCAS . . . . .	46
4.2.	Amostras CAS . . . . .	49

6 Conclusão	51
Referências Bibliográficas	53

## Dedicatória

Gostaria de dedicar este trabalho primeiramente à minha família, que foram uma fonte de apoio contínuo e que tornaram possível chegar a onde cheguei. Agradeço pelo carinho de meus pais, a ajuda de meu irmão e cunhada e também pelo sorriso de minha sobrinha que me inspira dia a dia.

Em especial também agradeço à duas pessoas de indescritível importância em minha vida, primeiro à Maria Vitória, minha melhor amiga de longa data, que hoje é mais do que uma irmã para mim, que esteve lá em minhas maiores felicidades e tristezas, que me viu crescer como pessoa e cujo amor e carinho nunca deixarei de agradecer. Agradeço também à Mateus Travain, que é uma eterna fonte de inspiração para mim, em humildade, carinho e irmandade, que serviu como apoio nas minhas maiores fraquezas e como um incentivo nos meus maiores sucessos. Se hoje estou aqui é por conta de vocês dois, obrigado pelo amor e carinho que recebo a cada dia de vocês.

À meus queridos amigos de longa data, Gabriel Marino, Gabriel Bandeira, João Honório, Mateus Piza, Renan Masson, Tauane de Souza e Victoria Gonzaga, que me acompanharam nesta jornada desde o começo, agradeço pelas histórias que vivemos juntos, pelas risadas e TVs quebradas, pelos altos e baixos, só consegui chegar aqui pela ajuda de vocês. Foram anos de muita luta, mas não teria escolhido outras pessoas para passar junto.

Aos amigos e colegas recentes, Brenno Greatti, Graziella Dias, Mario Paião, Jhonatan Berrar, Marcos William, mesmo não tendo conhecido vocês por toda minha graduação os anos que vivemos são cheios de memórias que levarei pelo resto da vida. Agradeço por qualquer ajuda, pela descontração e as conversas no Forno, sem vocês estes anos não teriam sido tão divertidos e frutíferos. Só espero que possa ter retribuído o que fizeram por mim neste tempo, e tenho esperança de que teremos ainda mais tempo para ir além.

## Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto, cuja orientação foi de suma importância, tanto na minha vida acadêmica quanto na pessoal, agradeço por me aceitar como aluno de orientação, neste trabalho e iniciação científica. Se hoje sou uma pessoa e pesquisador melhor, com certeza você foi uma das influências. Você sempre terá minha admiração e respeito.

Também gostaria de agradecer aos professores que acompanharam minha jornada pela graduação, em especial ao Prof. Dr. Nelson Astrath, por ser uma fonte de conhecimento e inspiração por vários anos de minha graduação, cujas aulas conseguiram reacender meu fascínio pelo curso. Ao Prof. Dr. André Marino, que sempre será um exemplo sobre como realmente ser um bom professor. À todos professores e professoras que não pude mencionar porém que me ajudaram neste caminho que hoje sigo.

Agradeço aos grupo de pesquisas que pertencço, Laboratório de Radiação e Materiais Vítreos (LMRV) e Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmico (GEFF), aos companheiros de laboratório e à todos que contribuíram de alguma forma para minha graduação.

Por fim, agradeço às instituições de fomento FA, CNPq, UEM pelo apoio financeiro ao longo de meus projetos.

*"Still, there's something inherently violent even about dice rolls. It's like every time you cast a die, something disappears. Some alternative ending, or an entirely different world..."*

---

Novelty Dicemaker, Disco Elysium

*"...Breathe lightly when needed, deeply when able, and treasure the air, a force of life."*

---

Kara Stone, UnearthU

## Resumo

A utilização de Praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ) para a dopagem de vidros aluminosilicatos nas matrizes CAS (Calcium Aluminosilicate) e LSCAS (Low Silica Calcium Aluminosilicate) se demonstrou promissora, uma vez que o terra rara apresentou níveis de emissões característicos que sugerem uma resposta não-linear. Logo foi escolhida a técnica de Z-scan, por sua simplicidade e sensibilidade, a fim de obter o índice de refração não-linear ( $n_2$ ) e a diferença de polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ), partindo de trabalhos passados foi observado fortes emissões na região próxima à  $680 \text{ nm}$  ( ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ ) e em  $488 \text{ nm}$  ( ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ ). Portanto, ao final deste trabalho foi realizada uma caracterização utilizando diversas técnicas tanto lineares e não-lineares das amostras variando as concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$  de 0.5 até 2.0% (% em peso).

**Palavras-Chave:** Z-Scan, Espectroscopia não-linear, Índice de refração não-linear, LSCAS,  $\text{Pr}^{3+}$ ,



## Abstract

The utilization of Praseodymium ( $\text{Pr}^{3+}$ ) for the doping of aluminosilicate glasses of CAS (Calcium Aluminosilicate) and LSCAS (Low Silica Calcium Aluminosilicate) matrices proved promising as the rare earth metal demonstrated characteristic emission levels that suggest a nonlinear response. Thus the Z-scan was chosen, for its sensibility and simplicity, with the aim to obtain the nonlinear refraction ( $n_2$ ) and the variation of polarizability ( $\Delta\alpha$ ), based on previous works strong emissions in the region near  $680 \text{ nm}$  ( ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ ) and  $488 \text{ nm}$  ( ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ ) were observed. Thus, at the end of this work a characterization of the samples was done whilst varying the  $\text{Pr}^{3+}$  concentration from 0.5 to 2.0% (% in weight) by utilizing several techniques, both linear and nonlinear.

# Lista de Figuras

2.1	Gráfico da entalpia em função da temperatura de uma substância formadora de vidro, em que apresenta quatro estados distintos: Vidro, Líquido Super Resfriado, Líquido e Cristal. Em que $T_g$ é a temperatura de transição vítrea e $T_m$ é a temperatura de fusão, adaptado de [28]. . . . .	6
2.2	Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Pr}^{3+}$ quando excitados em 450 nm. . . . .	12
3.1	Ilustração da geração de 3º Harmônico [45]. . . . .	17
3.2	<i>Lenlike effect</i> num meio com não-linearidade de terceira ordem, adaptado de [43]. . . . .	22
3.3	Ilustração representativa do efeito de <i>"Self-Trapping"</i> . . . . .	25
3.4	Aparato originalmente proposto por Sheik-Bahae [13]. . . . .	28
3.5	Gráfico representativo de uma curva característica de Z-scan para uma linearidade cúbica, com ambas as polaridades considerando uma fenda de $S = 0,01$ [13]. . . . .	29
3.6	Diagrama representativo da frente de onda de um feixe com perfil de intensidade gaussiano. . . . .	30
4.1	Diagrama representativo do forno à vácuo utilizado para síntese das amostras. . . . .	33
4.2	Montagem Experimental utilizada nas medidas de Luminescência e Tempo de Decaimento. . . . .	35
4.3	Montagem de Z-scan utilizada para o foco do estudo. . . . .	37
5.1	Espectro de absorção óptica para os vidros LSCAS dopados com $\text{Pr}^{3+}$ variando a concentração do dopante. . . . .	38
5.2	Espectro de absorção óptica para os vidros CAS dopados com $\text{Pr}^{3+}$ variando a concentração do dopante. . . . .	39
5.3	Espectro de emissão dos vidros LSCAS dopados com $\text{Pr}^{3+}$ na região do visível sob excitação em 457 nm. . . . .	40

5.4	Espectro de emissão dos vidros CAS dopados com $\text{Pr}^{3+}$ na região do visível sob excitação em 457 nm. . . . .	41
5.5	Curvas de decaimento luminescente na escala mono-log dos vidros LSCAS dopados com $\text{Pr}^{3+}$ excitadas em 457 nm e monitorado em 488 nm, relativos à transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . . . . .	42
5.6	Curvas de decaimento luminescente na escala mono-log dos vidros CAS dopados com $\text{Pr}^{3+}$ excitadas em 457 nm e monitorado em 488 nm, relativos à transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . . . . .	43
5.7	Decaimento de emissão na escala mono-log de LSCAS com $\text{Pr}^{3+}$ excitadas em 586 nm e monitorado em 611 nm ( ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ). . . . .	44
5.8	Decaimento de emissão na escala mono-log de CAS com $\text{Pr}^{3+}$ excitadas em 586 nm e monitorado em 611 nm ( ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ). . . . .	45
5.9	Curvas de Z-scan para a amostra LSCAS com 0,5% de $\text{Pr}^{3+}$ em três diferentes potências. Círculos são dados experimentais e linhas contínuas são ajustes teóricos. . . . .	46
5.10	Curvas de Z-scan para a amostra LSCAS com 1,0% de $\text{Pr}^{3+}$ em três diferentes potências. Círculos são dados experimentais e linhas contínuas são ajustes teóricos. . . . .	47
5.11	Curvas de Z-scan para a amostra LSCAS com 1,0% de $\text{Pr}^{3+}$ em três diferentes potências. Círculos são dados experimentais e linhas contínuas são ajustes teóricos. . . . .	47
5.12	Curvas de Z-scan para 0.5% de $\text{Pr}^{3+}$ , na matriz CAS, na potência de 300 mW. . . . .	50
5.13	Curvas de Z-scan para 2.0% de $\text{Pr}^{3+}$ , na matriz CAS, na potência de 300 mW. . . . .	50

# Introdução

O amplo campo da Óptica procura em primeiro lugar compreender as propriedades da radiação, como: sua propagação, comportamento em situações adversas e principalmente sua interação com a matéria. Com isso, é possível se determinar suas mais distintas propriedades, e além, usufruir de tais propriedades. Junto com a Física da Matéria Condensada, o avanço de ambas as áreas tornou necessário um estudo aprofundado da interação luz-matéria. Portanto nesse contexto, temos que as Equações de Maxwell são fundamentais [1], uma vez que elas descrevem as principais propriedades da luz, em especial sua natureza eletromagnética e como a mesma se comporta na matéria. Com a chegada do século XX, diversas áreas da Física avançaram demasiadamente, no entanto, poucas tão ampla e rapidamente como a Mecânica Quântica, principalmente com o salto ocasionado pelos trabalhos de Einstein [2-5], o qual propôs novos conceitos envolvendo a luz e suas interações com a matéria, tal como a “emissão estimulada”, sendo base para avanços fundamentais na progressão da Óptica, sendo esta a noção de que um elétron quando excitado pode vir a interagir com um fóton ressonante à uma transição eletrônica específica, que desencadeará uma transição a um nível inferior e a emissão de um fóton.

Estas bases teóricas realizadas por Maxwell, Einstein e diversos outros físicos acarretaram em um dos maiores avanços na Óptica e o estudo da interação luz-matéria, a criação do Laser por Theodore Maiman em 1960 [6]. Nos anos seguintes, aprimoramentos, modificações e acoplamentos levaram esta tecnologia além, produzindo feixes mais intensos e até mesmo lasers pulsados com a capacidade de alcançar escalas de tempo cada vez mais curtas, sendo avanço merecedor do prêmio Nobel de 2023 com pulsos de attosegundos ( $10^{-18}$  s).

O desenvolvimento do laser foi fundamental para a evolução de um importante ramo da Óptica, a Óptica Não-Linear, que surgiu a partir das observações de Peter Franken da geração de segundo harmônico [7, 8]. No entanto, efeitos não-lineares semelhantes haviam sido previstos em 1931 por Maria Goppert-Mayer com sua base teórica para a absorção de dois fótons [9], cuja teoria foi confirmada já em 1961, logo após o desenvolvimento do laser. Ambos estudos desencadearam uma onda de novas pesquisas nesta recente área, as quais foram de imensa importância para a caracterização de diferentes materiais.

Após as observações de Franken e de inúmeros laboratórios ao redor do mundo, necessitou-se de uma teoria que devidamente explicasse os mecanismos da Óptica Não-Linear, feito alcançado por Bloembergen e colaboradores, os quais realizaram a primeira construção teórica aprofundada da Óptica Não-Linear em 1965 [10, 11], que contribuiu para o recebimento de seu Prêmio Nobel.

Nas subseqüentes décadas, o foco das novas técnicas desenvolvidas mudou para a simplificação das utilizadas anteriormente, com o principal objetivo sendo a obtenção de propriedades já conhecidas, no entanto, com uma maior sensibilidade, e principalemnte, com maior simplicidade, sendo uma delas a técnica de Z-scan ou Varredura-Z [12, 13]. O Z-scan foi desenvolvido por Mansoor Sheik-Bahae em 1989 para medir o sinal e magnitude de  $n_2$ , também conhecido como índice de refração não-linear, junto com medições da absorção não-linear, visando obter resultados semelhantes aos da interferometria não-linear [14], rotação de elipse [15] e medidas de distorção de feixe [16], entre outras.

A partir da Óptica Não-Linear, com ênfase no estudo da refração não-linear e absorção não-linear, diversos estudos fizeram uso da técnica de Z-scan, como o desenvolvimento e caracterização de materiais para confecção de lasers (CW, pulsados e lasers de fibra óptica) [17], dispositivos de iluminação artificial [18], amplificadores ópticos [19], entre outros. Neste contexto, uma classe de materiais que traz muito interesse é a de vidros ópticos dopados com metais terras raras, pois são extremamente promissores como agentes emissores ativos, visto que metais terras raras podem ser altamente solúveis em certas matrizes vítreas. Também possuem uma

janela de transmissão óptica abrangente e altas eficiências quânticas de emissão, entre outras características favoráveis.

Dentro da família dos lantanídeos (metais terras raras, “TR”), o íon trivalente Praseodímio demonstrou ser um possível candidato para utilização em uma gama de aplicações fotônicas, sendo apresentadas no próximo capítulo. Também será apresentada uma revisão da teoria envolvendo vidros e matrizes vítreas, uma caracterização das amostras foco do estudo, e sobre a técnica de Z-scan, que também terá sua teoria e montagem apresentadas. Assim, este trabalho apresenta o primeiro estudo da aplicação da técnica de Z-scan aplicada aos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com praseodímio, em ambas composições, com 34 wt.% e 7wt.% de sílica, e ainda variando a concentração de de Praseodímio.

Trabalhos focados em dopagens de materiais com Praseodímio, com foco na obtenção das não-linearidades dos mesmos são pouco numerosos [20–24], tendo seu início em 2015 e ainda assim entre estes apenas 3 tiveram foco na obtenção dos valores do índice de refração não-linear de seus compostos. Sendo assim, pode-se notar que ainda é uma área relativamente não explorada, porém os resultados obtidos se demonstram promissores, sendo um incentivo para a realização deste trabalho utilizando as amostras produzidas por nosso laboratório.

# Vidros e Metais Terras Raras

## 1. Matrizes vítreas

Historicamente, os vidros foram utilizados em construções, seja de maneira decorativa ou funcional, no entanto, com o passar dos séculos sua utilização se tornou ainda mais variada, desde a confecção de itens do cotidiano, como copos, pratos, vasos decorativos, entre outros, até a utilização em equipamentos científicos e altamente tecnológicos, sendo possivelmente o maior exemplo entre eles, as lentes ópticas, desenvolvidas há séculos atrás [25].

A partir do desenvolvimento das lentes, abriu-se diversas vertentes para sua utilização, desde em corretivos oculares, desenvolvimento de microscópios e telescópios, até mesmo sua utilização em equipamentos fotográficos [25]. Além das lentes, diversos avanços na ciência se dão por conta dos vidros, por exemplo, as células fotovoltaicas utilizam de vidros como proteção mecânica e química das células de silício, sendo sua utilização possível devido à sua transparência. Como pode-se notar, a importância dos vidros para o passado e futuro da humanidade é imensurável.

A exata definição de um vidro ainda é um tópico em discussão, com diversas maneiras de se abordar o que realmente é um vidro. Porém duas características se encontram presentes na maioria das definições prevalentes de um vidro:

- Nenhum vidro possui um arranjo atômico periódico de longo alcance.
- Todo vidro exibe um comportamento de transição vítrea dependente do tempo.

De uma maneira mais qualitativa, Shelby [26] define um vidro como sendo:

*“Um sólido amorfo privado de uma estrutura atômica periódica de longo alcance e que exibe uma região de comportamento de transição vítrea”.*

Doremus e Sigel [27] também apresenta uma definição semelhante à Shelby:

*“Um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal que demonstrou nenhuma mudança descontínua em suas propriedades à qualquer temperatura, mas se tornou mais ou menos rígido através de um aumento progressivo em sua viscosidade”.*

Em que qualquer material, independente de sua composição, (seja ela orgânica ou inorgânica), que possua comportamento de transformação vítrea, pode ser considerado um vidro.

Também temos a definição de Zanotto e Mauro [28], em que eles define que

*“Vidro é um estado condensado da matéria não cristalino, fora do equilíbrio que exibe transição vítrea. A estrutura de vidros é similar ao seu líquido super resfriado (supercooled liquids, SCL), e eles espontaneamente relaxam para o estado SCL. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é de cristalizar.”*

Como pode-se notar, até mesmo o estado da matéria do vidro é um tópico ainda em discussão, sendo uma das principais divergências entre as teorias e modelos vigentes como a apresentada por Doremus e Sigel, e, posteriormente por Zanotto e Mauro, é a postulação do vidro como sendo um líquido resfriado (no segundo trata-se de um líquido super resfriado) e não um sólido amorfo como grande parte das teorias e modelos vigentes.



O comportamento de transição vítrea pode ser ilustrado na Figura 2.1, em que entende-se que um líquido formador de vidro foi elevado a uma temperatura de fusão ( $T_m$ ) e permitido resfriar. Caso o resfriamento seja suficientemente lento o líquido formador irá se tornar um cristal. No entanto, se o resfriamento for suficientemente rápido o material passa por um intervalo de temperatura em que o formador é denominado de Líquido Super Resfriado (SCL), e após alcançar uma certa temperatura, há o congelamento da estrutura formando um vidro, sendo esta temperatura denominada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

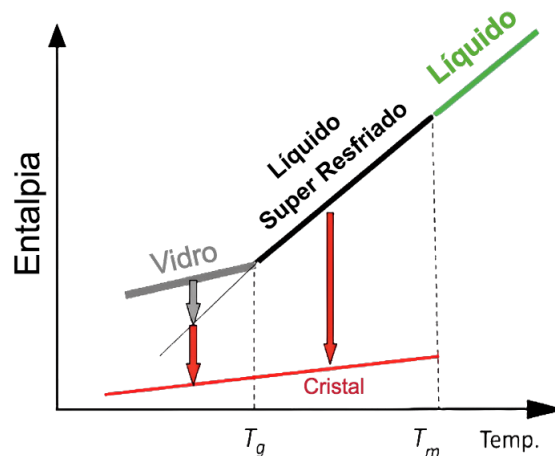


Figura 2.1: Gráfico da entalpia em função da temperatura de uma substância formadora de vidro, em que apresenta quatro estados distintos: Vidro, Líquido Super Resfriado, Líquido e Cristal. Em que  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea e  $T_m$  é a temperatura de fusão, adaptado de [28].

A composição dos vidros evoluiu ao longo da história, sendo inicialmente composto de vidros naturais, como a obsidiana, porém com o avançar dos séculos variadas composições de matrizes vítreas foram desenvolvidas, a tal ponto em que atualmente em bancos de dados como *SciGlass* contém cerca de 400.000 matrizes vítreas [29, 30]. No entanto, todas seguem um comportamento semelhante em suas formações, em que os elementos que as constituem podem ser agrupados em cinco funções para a formação de vidros [26], entre elas, três são de importante entendimento para este trabalho, sendo elas:

- Formadores de redes vítreas, ou óxidos formadores de vidros na utilização de óxidos: servem como a base para a estrutura a ser formada, exemplos incluem: Silício, Boro, Germânio, Fósforo, Telúrio, Alumínio e seus derivados óxidos, entre outros.
- Fundente: são materiais utilizados para reduzir as temperaturas de fusão quando se produz um vidro, o que pode afetar a estrutura do vidro levando a deterioração de propriedades do mesmo, comumente sendo utilizados os óxidos alcalinos como:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$  e  $\text{Cs}_2\text{O}$ , entre outros.
- Modificadores de rede: servem para melhorar certas propriedades do vidro e combater a influência causada pelos fundentes nas mesmas, as propriedades sendo controladas pelas proporções utilizadas de ambos componentes. Se encontram entre eles óxidos de metais de transição e alcalinos, como: Lítio, Sódio, Potássio, Cálcio, Estrôncio, Bário e Alumínio, sendo este o mais comumente utilizado.
- Pode-se também considerar os intermediários de rede que podem agir tanto como formadores quanto modificadores, como: Alumínio, Titânio, Zircônio, Zinco e Chumbo.

Esses diferentes componentes e funções ampliam a existência de tantos diferentes tipos de matrizes vítreas. Ainda demonstra a modulabilidade desta família de materiais, conseqüentemente, produzindo uma imensa gama de possíveis utilizações de vidros.

### **1.1. Vidros Luminescentes**

Um material luminescente baseia-se na ideia de emitir radiação quando uma energia incidente é absorvida por centros ativos luminescentes, sendo essas emissões e absorções dadas por conta de transições eletrônicas do do centro ativo. Essa emissão pode ser afetada pela matriz em que o centro ativo se encontra, uma vez que diferentes composições da matriz podem levar a variações ou modificações das regiões de emissão. Logo, diferentes aplicações do material.

É perceptível que as distintas composições derivam dos compostos presentes na matriz. Sendo que um dos principais compostos utilizados são óxidos inorgânicos. Além disso, uma das principais divisões de vidros é a dos silicatos, e dentro dessa divisão se encontram várias subdivisões dadas pela junção com outros formadores de rede vítrea [26], como alguns exemplos temos:

- **Alumínio ou Alumina:** Vidros baseados em óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), também conhecidos como Aluminosilicatos.
- **Bóro:** Vidros baseados em óxido de Bóro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), também conhecidos como Boratosilicatos ou apenas Boratos.
- **Germânio:** Vidros baseados em óxido de Germânio ( $\text{GeO}_2$ ), também conhecidos como Germanosilicatos ou Germanatos
- **Fósforo:** Vidros baseados em pentóxido de Fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) também conhecidos como Fosfatos
- **Telúrio:** Vidros baseados em óxido de Telúrio ( $\text{TeO}_2$ ) também conhecidos como Teluretos.

Outra maior divisão se encontra nas matrizes vítreas de Haletos, que ao contrário de ser baseado nos óxidos que se encontram como granulados, os Haletos se encontram em diferentes viscosidades à temperatura ambiente, aproximando-se de quase líquidos, tendo como subdivisões os vidros compostos por matrizes de Fluoroberilatos, Cloreto de Zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ), entre outros. Como outros exemplos de matrizes são os Calcogenetos (baseados na coluna VIA da tabela periódica) e vidros orgânicos.

Temos que a importância do estudo destas diferentes composições é que as mesmas afetam as propriedades espectroscópicas do material à ser estudado, uma vez que as matrizes podem bloquear, amplificar e em geral alterar as janelas de absorção e emissão de um dado material.

## 2. Metais Terras Raras

Há décadas os metais terras raras se demonstram excelentes candidatos para estudos espectroscópicos multidisciplinares, podendo ser aplicados em estudos de diferentes áreas, como Física e Biomedicina. Alguns metais apresentando fluorescência na região do infravermelho e alguns no visível, demonstrando promissoras propriedades de interesse tecnológico. Além disso, apresentam uma facilidade de serem inseridos em sistemas vítreos, o que possibilita aplicações na produção de lasers [31], dispositivos fotônicos, células fotovoltaicas e dispositivos de luz artificial de alto contraste [32].

Íons terras raras são representados pelos 15 lantanídeos (considerando também o Escândio e o Ítrio), estes sendo caracterizados pelo preenchimento do nível eletrônico  $4f$ . Quando se trata da utilização de metais para espectroscopia, há uma preferência para a utilização dos lantanídeos, uma vez que são materiais mais estáveis, considerando que os actinídeos (caracterizados pelo preenchimento do nível eletrônico  $5f$ ) não possuem isótopos com meias vidas longas os suficientes para a utilização em materiais dopados com estes íons ou materiais luminescentes ativos.

Sabe-se que os lantanídeos possuem configurações eletrônicas distintas, as quais possibilitam que os elétrons das camadas mais externas sejam relativamente fáceis de ser removidos, ou doados, possuindo configurações semelhantes ao Xenônio, em que 54 dos elétrons dos lantanídeos são distribuídos nesta semelhança, os restantes ocupam os orbitais  $4f$ ,  $6s$  ou  $5d$  (em alguns casos ocupando ambos  $6s$  e  $5d$ ). Isso é melhor mostrado na Tabela 2.1 [33].

Tabela 2.1: Configuração eletrônica, raios atômicos e iônicos dos lantanídeos

Símbolo Atômico	Número Atômico	TR	TR <sup>3+</sup>	Raio Atômico (Å)	Raio Iônico (Å)
La	57	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>	1,88	1,06
Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	1,82	1,03
Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>	1,83	1,00
Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>	1,81	0,99
Pm	61	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>	1,81	0,98
Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	1,80	0,96
Eu	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	2,04	0,95
Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	1,77	0,94
Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>	1,76	0,93
Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>	1,76	0,90
Ho	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>	1,77	0,90
Er	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>	1,76	0,88
Tm	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	1,73	0,87
Yb	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	1,94	0,86
Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	0,93	0,93
Número Atômico	Símbolo Químico	Configuração Eletrônica			
54	Xe	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>			

Como pode-se observar pelo comportamento dos lantanídeos, os átomos com configuração eletrônica do tipo [Xe]4f<sup>n+1</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup> ou [Xe]4f<sup>n</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> fornecem seus elétrons de suas camadas 5d e 6s quando introduzidos em compostos (ocasionalmente também perde-se um elétron na camada 4f) a fim de obter possíveis configurações divalentes ([Xe]4f<sup>n+1</sup>), trivalentes ([Xe]4f<sup>n</sup>) ou tetravalente ([Xe]4f<sup>n-1</sup>).

Por meio de diversos estudos sabem-se que estes materiais apresentam uma estreita banda de absorção e emissão, que se originam das interações 4f–4f. Ademais, também tem-se que estas interações não estão envolvidas em ligações com moléculas vizinhas, portanto as energias de emissão são consideravelmente estáveis à mudanças ambientais do composto [34].

Como mencionado anteriormente, metais terras raras demonstram uma capacidade de ser introduzidos em diversos compostos, ao mesmo tempo que são introduzidos diferentes íons terras raras simultaneamente. Além disso, também sabemos que há a possibilidade da dopagem de diversos tipos de materiais hospedeiros, sejam materiais vítreos, cristalinos, ou ainda, nanoestruturas.

## 2.1. Íon $\text{Pr}^{3+}$

Entre os metais TR, o Praseodímio é um que se destaca por apresentar uma quantidade muito grande de níveis de energia em seu estado trivalente, possibilitando diversas transições eletrônicas. Ele tem sido amplamente utilizado para dopagem de materiais ópticos devido à ampla emissão na região do infravermelho, o que torna interessante para aplicações nas telecomunicações. Além da emissão no infravermelho, os vidros dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  exibem um amplo espectro de emissão visível, que compreende emissões azuis, verdes e vermelho-alaranjadas, dependendo das matrizes hospedeiras[cores]. Como dispositivos emissores de radiação na região do vermelho, esses materiais apresentam grande potencial para aplicações em terapias médicas devido à transmitância óptica da pele nesta faixa espectral [cores2]. Juntamente com a variedade de emissões possíveis, os íons de  $\text{Pr}^{3+}$  também podem emitir na região do ultravioleta quando excitados diretamente no nível  $4f5d$  ou por meio de mecanismos de conversão ascendente.

Quando excitado a níveis mais energéticos que o  $^3P_0$ , a tendência é que o elétron decaia até ele de maneira não radiativa (por processos de multifônons), e deste nível o  $\text{Pr}^{3+}$  pode apresentar as emissões já comentadas, na região do azul e verde, entre 475 e 575 nm devido às transições radiativas  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  e  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ ; na região do laranja e vermelho, entre 600 e 670 nm devido às transições radiativas  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  e  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ ; além disso apresentar emissões no infravermelho próximo, entre 690 e 770 nm devido às transições radiativas  $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$  e  $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ . Além das transições provenientes do nível  $^3P_0$ , é possível que o elétron decaia não radiativamente até o nível  $^1D_2$  e dele faça outros decaimentos, no entanto, esses radiativos, sendo: 600-620 nm pela transição  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  e 675-705 nm pela transição  $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$  [35, 36], sendo algumas dessas transições apresentadas na Figura 2.2, em que são ilustrados os níveis de energia do íon em questão. Também sabe-se pela literatura que o tempo de decaimento radiativo de  $\text{Pr}^{3+}$  nas emissões provenientes do nível  $^3P_0$  é da ordem de  $\sim 10 \mu\text{s}$  [35].

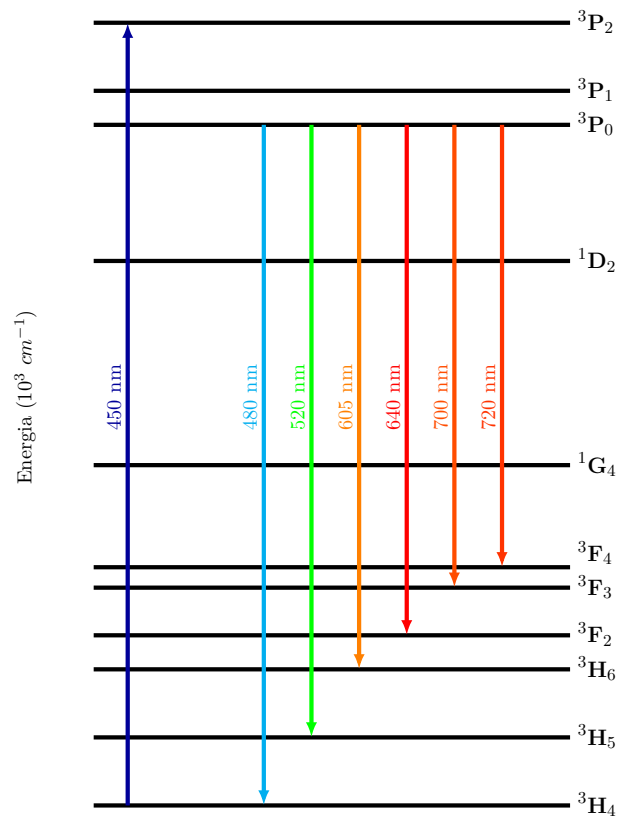


Figura 2.2: Diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Pr}^{3+}$  quando excitados em 450 nm.

Ao longo dos anos diversos estudos foram realizados para a aplicação dos diferentes íons lantanídeos em uma gama de dispositivos. Para o caso do íon praseodímio, tem-se que há uma gama de possíveis aplicações do íon em diferentes matrizes para diferentes propósitos, em que alguns exemplos de aplicações são: Sua aplicação em lasers de estado sólido de vidros de fluoreto [37], aplicação em *LEDs* a partir de uma matriz de Oxifluoreto [38], amplificadores ópticos a partir da dopagem do íon em vidros de Telureto [39] e em diferentes matrizes já foi testado a utilizabilidade do íon em células solares [40–42].

---

# Óptica Não-Linear

Até meados da década de 20, era postulado que materiais ópticos eram exclusivamente lineares, ou seja, assumia-se que certas propriedades eram definidas, como por exemplo, que a frequência de luz não poderia ser alterada pela sua passagem através de um meio, que luz não interagia com luz (dois feixes de luz não tinham efeito um sobre o outro quando passavam pela região de um meio linear), entre outros [8, 43], porém pesquisadores como Maria Goppert-Mayer já postulavam a possível existência de efeitos não-lineares, como a absorção de dois fótons [9].

No entanto com o advento do laser, diversas contestações sobre as propriedades realizadas no final do século XIX e início do século XX por físicos como Einstein, Lorentz e Dirac foram concretizadas, como a alteração da frequência da luz ao passar por um meio não-linear, etc. Sendo assim, nota-se a importância do estudo de uma área que demonstrou efeitos previamente desconhecidos com diversas possíveis aplicações.

A origem destes efeitos ainda é relativamente incerta, são conhecidos os componentes causados por estes efeitos, porém não os mecanismos responsáveis por ocasioná-los. Existem apenas suposições sobre as possíveis causas. Tem-se que considerar a densidade de polarização  $\mathcal{P} = \mathbf{N}_{\mathcal{P}}$  como sendo um produto do momento de dipolo individual  $\mathcal{P}$ , o qual é induzido pelo campo elétrico aplicado no meio  $\mathcal{E}$ , e a densidade numérica de momentos de dipolo  $\mathbf{N}$ , sendo as possíveis origens dos efeitos baseadas em  $\mathcal{P}$  ou  $\mathbf{N}$ .

Em que uma das origens pode ocorrer devido à relação entre  $\mathcal{P}$  e  $\mathcal{E}$  é linear quando  $\mathcal{E}$  é pequeno, mas se torna não-linear quando os valores de  $\mathcal{E}$  adotam valores comparáveis com os campos elétricos interatômicos. Outra possível origem se dá



por conta da dependência da densidade numérica  $\mathbf{N}$  do campo óptico [43].

A Óptica Não-Linear pode ser descrita como sendo uma resposta não-linear de um certo meio ou material sob a influência de radiação eletromagnética, em que uma alta intensidade de luz (majoritariamente gerada pela utilização de lasers, por conseguir concentrar uma alta intensidade de energia em um pequeno espaço).

O foco deste trabalho e a principal técnica utilizada giram principalmente em torno dos efeitos não-lineares de terceira ordem, uma vez que os materiais hospedeiros escolhidos preveem que haja interações de segunda ordem, porém a teoria por trás destes efeitos e suas consequências serão abordadas mais a frente.

## 1. Efeitos

Para melhor descrever e conceitualizar o que é um efeito não-linear pode-se considerar como a Polarização (ou ainda, o momento de dipolo por unidade de volume)  $\mathbf{P}_{(t)}$  de um material é afetado pela intensidade de um campo óptico aplicado  $\mathbf{E}_{(t)}$  (a notação em negrito foi escolhida para representar uma quantidade que varia rapidamente no tempo) [44]. Considerando o procedimento para uma resposta linear, teria-se que

$$\mathbf{P}_{(t)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}_{(t)}, \quad (3.1)$$

em que  $\chi^{(1)}$  é dada como susceptibilidade linear, ou o termo linear, e  $\epsilon_0$  é a permissividade do espaço livre. Tratando-se da Óptica Não-Linear, a Equação (3.1) é generalizada como uma série de potências até a  $n$ -ésima ordem a partir da intensidade do campo como,

$$\mathbf{P}_{(t)} = \epsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \mathbf{E}_{(t)} + \chi^{(2)} \mathbf{E}_{(t)}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}_{(t)}^3 + \dots \right], \quad (3.2)$$

em que  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade óptica linear,  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são definidas como as sus-

ceptibilidades ópticas não-lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Tem-se que a base para todos os efeitos não-lineares originam-se na Equação (3.2), sendo eles gerados a partir de diferentes ordens de susceptibilidades e portanto há diferentes efeitos associados com as ordens incrementais. A partir destes efeitos são geradas diversas interações não-lineares, em que pode-se tomar como exemplo a geração de segundo harmônico observada na década de 60, oscilação óptica paramétrica também descoberto na mesma década [45]. Ambos casos tratam de interações de segunda ordem, porém o foco deste trabalho e a técnica utilizada tratam majoritariamente de interações de terceira ordem.

## 2. Teoria

Conforme exposto anteriormente, as interações de terceira ordem é o foco deste trabalho, portanto devemos considerar o comportamento da polarização na dada ordem como sendo

$$\mathbf{P}_{(t)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}_{(t)}^3. \quad (3.3)$$

Considerando um caso geral em que o campo é composto de diferentes frequências, o que torna a expressão da polarização extremamente complicada. Assim se torna conveniente considerar o campo aplicado como monocromático, sendo demonstrado como

$$\mathbf{E}_{(t)} = \mathcal{E} \cos \omega t. \quad (3.4)$$

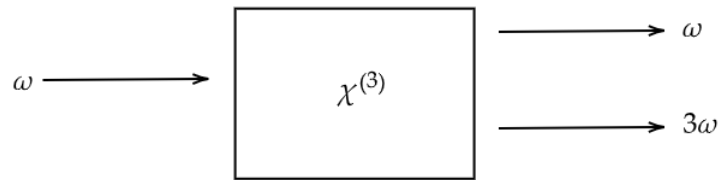
Utilizando a identidade

$$\cos^3 \omega t = \frac{1}{4} \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \cos \omega t, \quad (3.5)$$

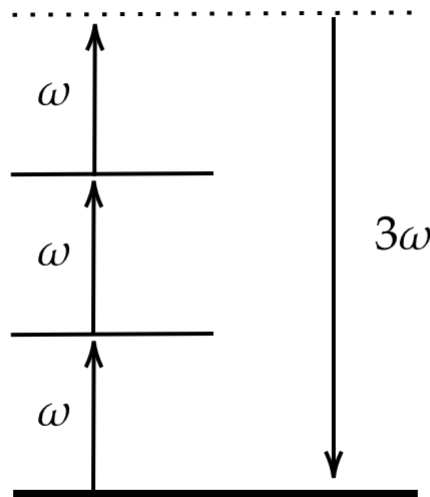
podemos expressar a polarização de terceira ordem como sendo

$$\mathbf{P}_{(t)}^{(3)} = \frac{1}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}\mathcal{E}^3 \cos 3\omega t + \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}\mathcal{E}^3 \cos \omega t. \quad (3.6)$$

Um dos exemplos mais “básicos” de efeitos de terceira ordem se encontra na geração de 3º Harmônico, demonstrado nas Figuras 3.1.



(a) Geometria da geração de 3º Harmônico.



(b) Diagrama de níveis de energia descrevendo a geração de 3º Harmônico.

Figura 3.1: Ilustração da geração de 3º Harmônico [45].

## 2.1. Índice de Refração Não-Linear ( $n_2$ )

Um dos efeitos mais estudados de terceira ordem é o índice de refração dependente da intensidade, que como o nome pode sugerir descreve a mudança no índice de

refração de um meio provocado pela eletrostricção ou a perturbação na estrutura do meio causada por um campo elétrico incidente, gerando uma resposta não-linear na onda incidente. Este efeito pode ser descrito pelo segundo termo da Equação (3.6), que caracteriza a contribuição não-linear para a polarização na mesma frequência do feixe incidente, assim levando à uma contribuição ao índice de refração na frequência da onda descrito por  $\omega$ .

Considerando um efeito linear teríamos que o índice de refração de um meio pode ser descrito pela relação,

$$n = n_0 + \bar{n}_2 \langle \mathbf{E}^2 \rangle, \quad (3.7)$$

em que  $n_0$  representa índice de refração de campo fraco e  $\bar{n}_2$  é uma constante que descreve a taxa de crescimento do índice de refração em função do aumento da intensidade óptica do feixe incidente, também conhecida como índice de refração não-linear. A Equação (3.7) também é denominada como o efeito Kerr óptico, como pode-se observar pelas descrições, há uma relação direta entre a resposta do índice de refração com a intensidade do feixe incidente, logo podemos demonstrar a relação como

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (3.8)$$

em que  $n_0$  é dado como a componente linear do índice de refração e  $n_2$  o componente não-linear.

Também deve-se levar em consideração as interações presentes no meio quando há a excitação por meio do feixe incidente, sendo assim a descrição de um feixe gaussiano como os utilizados no trabalho é dada por [46]

$$E_{(r,z)} = E_0 \left( \frac{\omega_0}{w(z)} \right) \exp \left\{ -i \left[ kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)} \right] - \frac{r^2}{\omega(z)^2} \right\}, \quad (3.9)$$

em que pode-se definir os parâmetros encontrados na Equação (3.9)

$$\omega_{(z)}^2 = \omega_0^2 \left( 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right), \quad (3.10)$$

$$R = z \left( 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right), \quad (3.11)$$

$$\eta_{(z)} = \tan^{-1} \left( \frac{z}{z_0} \right), \quad (3.12)$$

$$z_0 = \frac{(\pi\omega_0^2 n)}{\lambda}. \quad (3.13)$$

Assim para de fato encontrar o coeficiente da refração não-linear ( $n_2$ ), podemos partir de que

$$\Delta\phi_{0(t)} = kn_2 I_{0(t)} L_{eff}, \quad (3.14)$$

tendo o comprimento efetivo como sendo

$$L_{eff} = \frac{(1 - e^{-\alpha L})}{\alpha},$$

e

$$I_0 = \frac{2P}{\pi\omega_0^2}$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear do material,  $I_0$  e  $P$  são a irradiância do feixe no foco e a potência do feixe, respectivamente.  $\omega_0$  e  $z_0$  são o raio do feixe na

posição focal e a distância confocal do feixe, respectivamente. Assim, utilizando a Equação (3.14), com os parâmetros apresentados pode-se obter o  $n_2$ , com uma boa precisão [44].

## Teoria da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff

Para explicar a relação das não-linearidades e a técnica utilizada para análise das amostras de  $\text{Pr}^{3+}$ , torna-se necessário explicar as relações do campo elétrico quando se encontram em um meio utilizando da teoria de integral de difração de Fresnel-Kirchhoff (FKDT) [47]. Logo, assumindo um feixe gaussiano ( $\text{TEM}_{00}$ ) indo na direção vetorial  $\hat{n}$ , podemos tomar o campo elétrico no plano  $S$  como

$$\mathcal{E}_{s(r,z)} = A_0 \frac{\omega_0}{\omega_z} \exp\left[\frac{1}{\omega_{(z)}^2} + \frac{iK}{2R_{(z)}}\right] \exp\left[i \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right)\right], \quad (3.15)$$

em que  $r$ ,  $A_0$ ,  $\omega_{(z)}$ ,  $z_0 = K \frac{\omega_0}{\omega_{(z)}}$  e  $R_{(z)}$  são coordenadas radiais, campo elétrico radiativo no foco, raio do feixe em  $z$ , o comprimento de difração e o raio de curvatura da frente da onda em  $z$ , respectivamente.

- O termo  $\exp\left[i \arctan\left(\frac{z}{z_0}\right)\right]$  contém todas as variações de fase radiais uniformes;
- Alguns dos parâmetros ( $\omega_{(z)}$  e  $R_{(z)}$ ) mudam enquanto o feixe gaussiano se propaga no eixo  $z$ .

Para qualquer posição ( $z \neq 0$ ) é conveniente descrever a distância em termos de uma variável adimensional  $x = \frac{z}{z_0}$ , sendo assim podemos escrever  $\omega_{(x)}$  e  $R_{(x)}$  no plano  $S$  como sendo

$$\omega^2 = \omega_0^2(1 + x^2), \quad (3.16)$$

e

$$R(z) = \frac{z_0}{x}(1+x^2). \quad (3.17)$$

Utilizando FKDT para um feixe gaussiano, temos que  $\mathcal{E}_{(r')}$  no plano P é dado por

$$\mathcal{E}_{(r')} = A' \exp\left[-\frac{ikr^{2'}}{2d}\right] \int_0^\infty \exp\left[-p^2(1+ic)\right] J_0 \rho \, d\rho, \quad (3.18)$$

em que

$$A' = \frac{iK}{2d} A_0 \omega_0 \omega(x) \exp\left[-i \tan^{-1}(x)\right] \exp[-ikd],$$

$P = \frac{r}{w}$  e  $J_0$  sendo considerando como a função de Bessel de ordem zero,  $\psi = \frac{k\omega r}{d}$  e  $\frac{k\omega^2}{2} \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{R}\right)$ .

Para  $d \gg Z$  e  $x' = \frac{(z+d)}{z_0}$ , tem-se que a solução de Equação (3.18) é dada como

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{(r')} &= \frac{A'}{2(1+ic)} \exp\left(-\frac{\psi^2}{4(1+ic)} - \frac{ikr^{2'}}{2d}\right), \\ &= E \exp\left(\frac{-r^{2'}}{\omega^2}\right) \exp\left(-\frac{ikr^{2'}}{2R'}\right), \end{aligned} \quad (3.19)$$

em que  $E$ ,  $\omega'$  e  $R'$  são dados como

$$E = \frac{A'}{2(1+ic)},$$



$$\omega' = \frac{2d\sqrt{(1+ic)}}{k\omega},$$

$$R' = \frac{2d^2(1+c^2)}{2d(1+c^2) - k\omega^2 C}.$$

Deve-se também considerar as interações causadas, por se tratar de um meio não-linear de terceira ordem, em que o mesmo atua como uma lente (*lens-like effect*, ilustrado na Figura 3.2) cujo poder de foco depende da intensidade do feixe incidente e, conseqüentemente, outros componentes devem ser considerados [43].

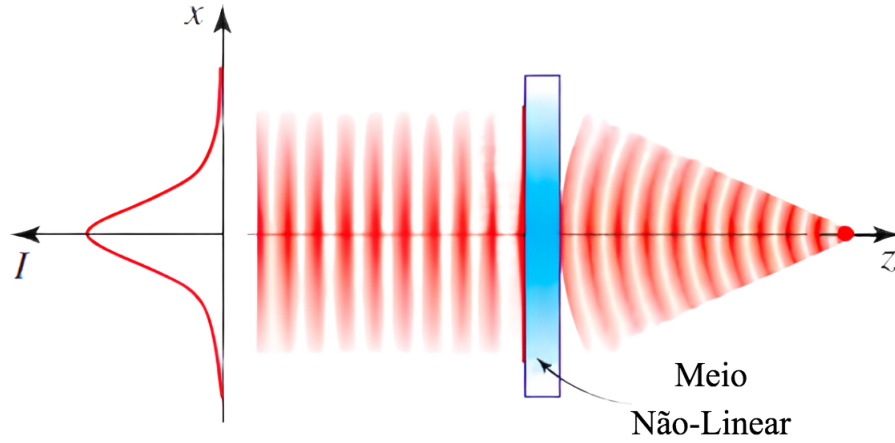


Figura 3.2: *Lenslike effect* num meio com não-linearidade de terceira ordem, adaptado de [43].

## 2.2. Auto Modulação de Fase

Sabe-se que uma das conseqüências de uma onda se propagando em um meio não-linear de terceira ordem sofre uma auto modulação de fase. Temos que a diferença de fase adquirida nessa propagação é dada por [43, 44],

$$\phi = \frac{2\pi n(I)L}{\lambda} = 2\pi \left( n + n_2 \frac{P}{A} \right) \frac{L}{\lambda}, \quad (3.20)$$

sendo  $\lambda$  e  $P$ , o comprimento de onda e a potência do feixe incidente, respectivamente. Já  $L$  e  $A$ , a espessura e o coeficiente de absorção óptica linear da amostra, respectivamente. Logo a alteração da auto modulação causada pelo efeito Kerr óptico pode ser dada como,

$$\Delta\phi = 2\pi n_2 \frac{L}{\lambda A} P. \quad (3.21)$$

Com isso, temos que este efeito se torna mais pronunciado para  $L$  e  $P$  maiores. Materiais com  $n_2$  maiores podem ser usados para induzir tal modulação na grandeza de centímetros, mesmo com baixas potências.

### 2.3. Auto-Focalização e Auto-Defocalização

Sabe-se que quando um feixe Gaussiano atravessa uma amostra que exhibe um comportamento óptico não-linear, e a mesma tende a agir como uma lente, este efeito acontece por conta de uma propriedade chamada auto-focalização [43, 44].

Como fora demonstrado previamente, o efeito óptico não-linear demonstra uma proporcionalidade do índice de refração com a intensidade,  $n = n_0 + n_2 I$ , esta relação entre ambos é a origem da auto-focalização. Se tomarmos como exemplo, a técnica de Z-scan, em que um feixe se propaga na direção  $z$ , tendo um perfil transversal de intensidade, o mesmo irá produzir um efeito transversal no índice de refração. Para um feixe gaussiano, que possui maior intensidade em seu centro, causará uma variação maior do índice de refração exatamente no eixo de propagação do feixe.

Temos que por conta desta propriedade, é possível que o meio (em nosso caso a amostra), pode agir como uma lente de distância focal dependente da intensidade. Ao retornar do exemplo da técnica de Z-scan, temos que para o feixe Gaussiano, um meio com  $n_2 > 0$ , leva à uma lente positiva e assim a auto-focalização. Em contrapartida, se o meio tiver um  $n_2 < 0$ , temos a auto-defocalização que causa o meio utilizado a se comportar como uma lente divergente, visto que o índice de refração é menor em relação às extremidades.

Podemos obter a equação que descreve o funcionamento da auto focalização por meio de uma análise do diagrama na Figura 3.3, em que temos que o ângulo crítico dado por

$$\cos \theta_0 = \frac{n}{(n_0 + \delta n)} \approx 1 - \frac{\delta n}{n_0}. \quad (3.22)$$

Para o caso em que  $\frac{\delta n}{n_0} \ll 1$  e  $\theta_0 \ll 1$ , temos que a Equação (3.22) pode ser reduzida para

$$\theta_0 = \sqrt{\left(\frac{2\delta n}{n_0}\right)}, \quad (3.23)$$

uma vez que os feixes com  $\theta > \theta_0$  emergem para fora do material e feixes com  $\theta < \theta_0$  retornam para o eixo. Uma vez que o efeito de auto-focalização ocorre somente quando o ângulo crítico iguala-se ao ângulo de difração (tendo que o mesmo é  $\theta_d = 1.22 \frac{\lambda}{D}$ ), temos que a Equação (3.23) se torna:

$$2 \frac{\delta n}{n_0} = \left(\theta_d = 1.22 \frac{\lambda}{D}\right)^2, \quad (3.24)$$

uma vez que,

$$D^2 = \frac{(1.22^2 \lambda^2 n_0)}{2\delta n}. \quad (3.25)$$

Assim temos que a Potência Crítica da auto-focalização pode ser escrito da seguinte maneira [43]

$$P_{crit} = \frac{(1.22)^2}{128} \frac{\lambda_0^2 c_0}{n_2}. \quad (3.26)$$

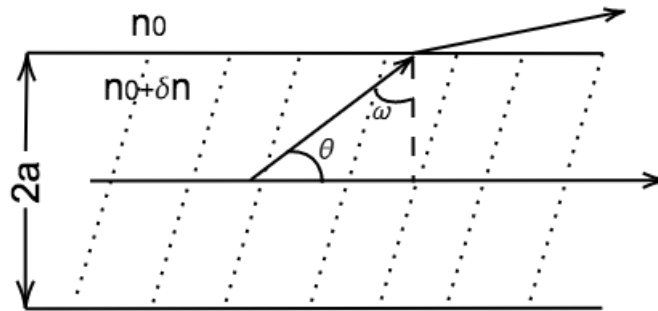


Figura 3.3: Ilustração representativa do efeito de "Self-Trapping".

Logo temos pela literatura que quando  $P > P_{crit}$  somente haverá o efeito de auto-focalização no meio estudado e deve-se considerar o caso em que  $P = P_{crit}$  que leva o feixe a se propagar no meio sem alterar seu diâmetro, também conhecido como o processo de "Self-Trapping". Também temos o caso de  $P < P_{crit}$ , levando uma divergência no feixe de  $\theta < \theta_0$ . Sendo assim podemos notar que para o efeito de auto-focalização há uma dependência da potência  $P$  do feixe utilizado [43].

## 2.4. Absorção não-linear

Outro processo não-linear medido pela técnica utilizada neste trabalho é a absorção não-linear  $\Delta\alpha$  [48], um dos primeiros fenômenos a serem previstos teoricamente e observados experimentalmente deste ramo, sendo a absorção de dois fótons observados por Kaiser e Garret em 1961 [49], em que observaram uma fluorescência azul em cristais dopados com Európio utilizando um laser pulsado de rubi.

Goppert-Mayer em 1931 teorizou um novo tipo de absorção, em que dois fóton causariam uma transição entre dois estados excitados ao contrário de apenas um, ela propôs um estado intermediário virtual, baseando-se nas teorias de dispersão de Dirac e a probabilidade do efeito Raman. Deve-se notar que a probabilidade é extremamente baixa, e somente uma fonte de emissão contínua como o laser poderia vir a possibilitar a medição de tal efeito. Neste processo, dois ou mais

fótons são absorvidos por um material em um mesmo instante, sendo este estado real deste fóton tem a mesma energia correspondente à soma de energias dos fótons incidentes.

Atualmente este mecanismo é denominado de absorção de multi-fótons, e o mesmo é dependente do comprimento de onda e do material em si, sendo algo inerente deste e semelhante à absorção linear ou absorção de um fóton. O seu comportamento não-linear vem do fato que a taxa de transição aumenta com o quadrado do número de fótons por unidade de área e tempo.

Este mecanismo e comportamento são de grande importância para dispositivos fotônicos, em especial de *Switching* que são fundamentais para comunicação óptica e produção de lasers pulsados, uma vez que é de extrema importância que a absorção não-linear deve ser minimizada em comparação ao índice de refração não-linear, sendo a equação que descreve tal relação (chamando a mesma de  $\beta$  dado como [50])

$$\beta = \frac{n_2}{2\alpha^{(2)}\lambda} \quad (3.27)$$

Ainda assim, há dispositivos em que a absorção não-linear é útil, até mesmo essencial, como na fabricação de lasers de corante em que os sistemas ajustáveis de comprimentos de onda dependem do processo de absorção para a população de estados excitados para a emissão [50], também há os limitadores ópticos em que o mecanismo da absorção pode ser essencial para seu funcionamento, sendo possível também a utilização de outros mecanismos como absorção saturável reversa [51].

### 3. Técnica de Z-scan

Mansoor Sheik-Bahae (1956-2023) e colaboradores propuseram em 1989 um método de feixe único para obter o sinal e magnitude de  $n_2$  [12], uma vez que outras técnicas possuíam montagem complexas ou não eram sensíveis o suficiente [52–54], logo a necessidade de uma técnica com uma montagem mais simplificada visto

que apresentavam uma certa sensibilidade, mas necessitava de aparatos complexos para medir as propriedades desejadas. Assim foi desenvolvida a técnica de Z-scan [13, 55], cuja base teórica consiste em relacionar a intensidade do feixe transmitido com a posição da amostra no eixo de sua propagação  $z$ , sendo que ao longo da propagação do feixe há uma variação em sua intensidade.

Uma vez que a relação entre a variação de transmitância  $\Delta T$ , está intrinsecamente relacionada à distorção de fase induzida pela alta intensidade de luz gerada pelo feixe Gaussiano, sendo essa distorção de fase  $\Delta\phi_0$  estudada e determinada que tal relação tinha origem em efeitos não-lineares provenientes de contribuição eletrônica. Alguns anos após a técnica ser inicialmente proposta, Sheik-Bahae também pôde utilizá-la para observar a absorção não-linear e relacionar aos mecanismos que proporcionam ambas propriedades.

A técnica relaciona a variação da intensidade do centro do feixe Gaussiano à variação de  $n_2$ . A observação de tal variação de intensidade se dá medindo a potência da porção central do feixe transmitido, a porção central do mesmo sendo delimitada por uma fenda. Esse monitoramento é realizado movimentando a amostra no mesmo eixo de propagação do feixe  $z$ . Essa movimentação da amostra atravessa a posição focal do feixe, em que o feixe apresenta maior intensidade, portanto a amostra está sujeita a diferentes intensidades do feixe gaussiano à cada posição ao longo do eixo  $z$ , sendo este movimento responsável pela possível resposta não-linear da amostra em questão [55].

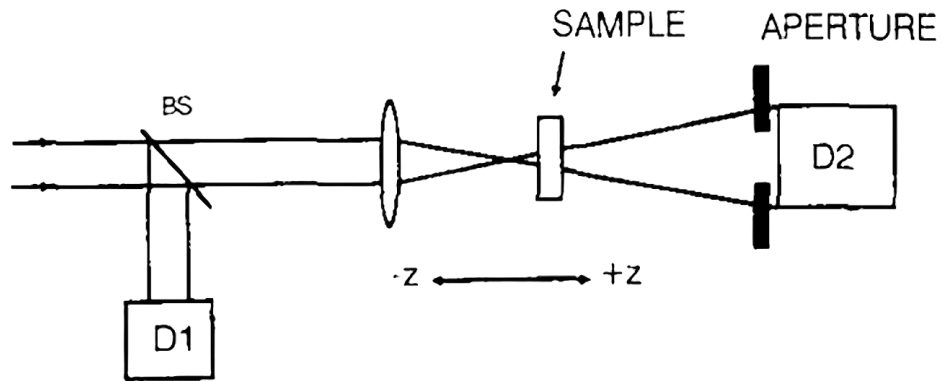


Figura 3.4: Aparato originalmente proposto por Sheik-Bahae [13].

É possível observar esta variação da transmitância da amostra mais nitidamente realizando a normalização da potência  $P_{(z)}$  (em que a amostra se encontra em posições em que a resposta não-linear é significativa) pela potência do feixe  $P_{(\infty)}$  (em que a amostra se encontra em posições em que a resposta não-linear é insignificante, ou seja, em  $z \rightarrow \infty$ ),

$$T_{(z)} = \frac{P_{(z)}}{P_{(z_{\infty})}}. \quad (3.28)$$

A Equação (3.28) é denominada como a transmitância normalizada, assim temos que o gráfico característico do Z-scan é construído a partir desta transmitância em função da posição  $z$ .

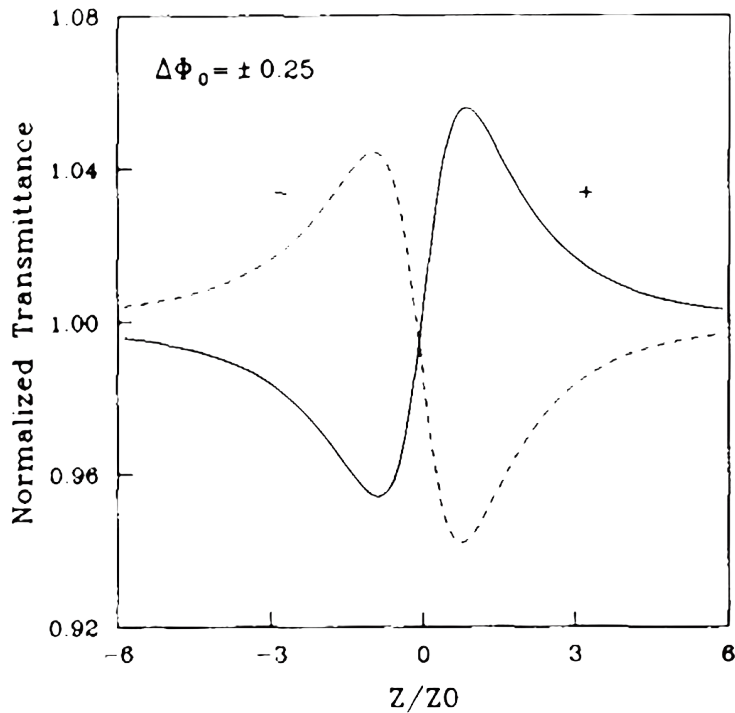


Figura 3.5: Gráfico representativo de uma curva característica de Z-scan para uma linearidade cúbica, com ambas as polaridades considerando uma fenda de  $S = 0,01$  [13].

Um dos parâmetros mais importantes sendo o  $Z_0$ , denominado como comprimento de difração e podemos obtê-lo por meio do *Rayleigh Length* que fornece este comprimento, o mesmo sendo demonstrado por,

$$Z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}, \quad (3.29)$$

em que  $\omega_0$  é o tamanho do ponto focal.

Considerando a aplicação de um feixe gaussiano para a técnica de Z-scan na qual considera-se a direção e sentido de  $z$  e o feixe operando em modo  $TEM_{00}$  tem-se que,



$$E_{(z,r)} = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[ -\frac{r^2}{\omega(z)^2} - \frac{ikr^2}{2R(z)} - ikz + i \tan^{-1}(z/z_0) \right], \quad (3.30)$$

Simplificando ainda mais, temos que a Equação (3.30) se torna

$$E_{(z,r)} = E(z) \exp \left[ -\frac{r^2}{\omega(z)^2} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right]. \quad (3.31)$$

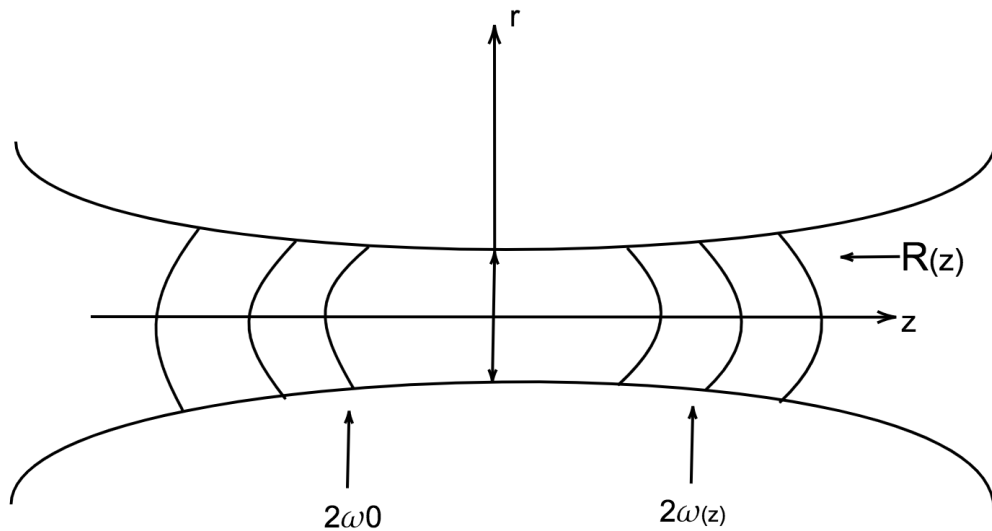


Figura 3.6: Diagrama representativo da frente de onda de um feixe com perfil de intensidade gaussiano.

Para o caso em que a espessura do material é  $L \ll z_0$ , temos que duas equações regem o regime em questão do feixe gaussiano, estas sendo,

$$\frac{\partial l}{\partial z} = -ai, \quad (3.32)$$

e

$$\frac{\partial \Delta \phi}{\partial z} = \Delta nk, \quad (3.33)$$

para  $z$  o sentido e direção de propagação dentro do meio,  $a$  o coeficiente de absorção não-linear. Podemos representar a diferença de fase  $\Delta\phi_0$  como sendo

$$\Delta\phi_{(z,r)} = \Delta\phi_{0(z)} \exp\left\{-\frac{2r^2}{\omega_{(z)}^2}\right\}, \quad (3.34)$$

para

$$\Delta\phi_{0(z)} = \frac{\Delta\phi_0}{(1 + z^2/z_0^2)}, \quad (3.35)$$

em que  $\Delta\phi_0$  é dado pela Equação (3.14).

Sendo que  $\Delta\phi_0$  demonstra a diferença de fase entre o centro do feixe e as bordas, atingindo seu máximo no foco ( $z=0$ ), como foi apresentado na Equação (3.14).

Para casos em que o coeficiente de absorção linear do meio ( $a$ ) não é desprezível, a intensidade média ao longo do eixo da amostra (sempre para  $L \ll z_0$ ) é <sup>1</sup>

$$I_m = \frac{I}{L} \int_0^L e^{-az} dz = (1 - e^{(-aL)\frac{I}{aL}}). \quad (3.36)$$

Por fim, temos que a equação que descreve a variação de transmitância do centro do feixe após sofrer uma auto-focalização, ou auto-defocalização é dada por

$$T(z) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 \frac{z}{z_0}}{\left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}. \quad (3.37)$$

---

<sup>1</sup>Quando se trata da intensidade do feixe ao longo da amostra deve-se também considerar a Lei de Beer-Lambert, que trata da relação no interior da amostra com a absorção de fótons realizada pela mesma ao longo do caminho do feixe utilizado, podendo ser relacionado como  $I_{(x)} = I_0(1 - R)^2 \exp[-\beta x]$ .

---

# Materiais e Métodos

Neste capítulo, é descrita a síntese das amostras deste estudo, seu preparo para as caracterizações espectroscópicas, e uma breve descrição de cada uma das técnicas utilizadas, sendo elas: espectroscopia de absorção e emissão, medida de tempo de decaimento radiativo, e por fim, a técnica de Z-scan.

## 1. Preparação das amostras

Para este trabalho foram utilizadas amostras de vidros LSCAS e CAS dopados com diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$ , cujas composições (em porcentagem de massa, wt%) são:  $(47,4 - x/2) \text{ CaO} + (41,5 - x/2) \text{ Al}_2\text{O}_3 + 4,1 \text{ MgO} + 7,0 \text{ SiO}_2 + x \text{ Pr}_6\text{O}_{11}$  (LSCAS) e  $34 \text{ CaO} + (27,9 - x/2) \text{ Al}_2\text{O}_3 + 4,1 \text{ MgO} + (34,0 - x/2) \text{ SiO}_2 + x \text{ Pr}_6\text{O}_{11}$  (CAS), em que  $x=0,5, 1,0$  e  $2,0$  wt%. As diferentes proporções dos reagentes foram devidamente aferidas a fim de diferenciar as matrizes vítreas.

Foram utilizados reagentes de alta pureza (igual ou superior a 99,99%), e a quantidade de massa de cada reagente foi aferida utilizando uma balança de precisão. A massa de cada reagente foi calculada para que o vidro final possuísse 6g, e após aferida a massa de cada reagente, eles foram misturados e depositados em um moinho para homogeneização.

Assim, para o processo de síntese das amostras, foram depositados os reagentes em um cadinho de grafite, o qual foi inserido em um forno à vácuo, sendo ele representado pelo diagrama da Figura 4.1, em que fora realizado um processo de calcinação com o intuito de remover quaisquer resquícios de umidade e  $\text{CO}_2$ , para que o  $\text{CaCO}_3$  se torne  $\text{CaO}$ , este processo de calcinação é realizado fazendo uso de gradativos aumentos de temperatura, a fim de manter o ambiente evacuado.

Realizada a calcinação, a temperatura do interior do forno foi elevada até 1600°C, e manteve-se nessa temperatura por aproximadamente 2 horas. Após esse tempo, o cadinho de grafite foi levantado em 60 *cm* para uma câmara resfriada, assim é realizado o choque térmico para a formação do vidro. No mesmo instante, o forno é desligado e começa a resfriar, quando ele se encontra a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, o cadinho retorna à sua posição inicial e permanece em resfriamento até atingir a temperatura ambiente sendo este o tratamento térmico, a fim de remover quaisquer estresses térmicos e mecânicos da amostra. O intuito de realizar este processo à vácuo é de retirar as moléculas de OH que pode interferir com os processos de emissão a serem medidos mais a frente.

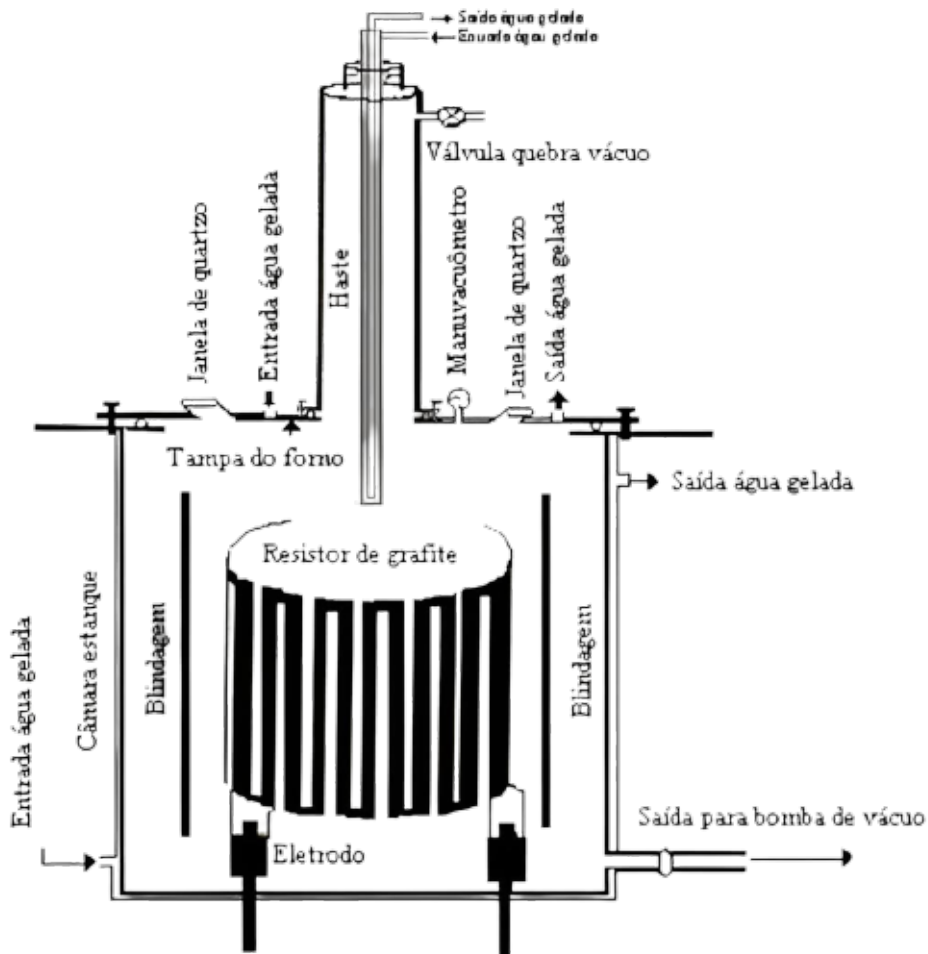


Figura 4.1: Diagrama representativo do forno à vácuo utilizado para síntese das amostras.

Após a síntese das amostras, os vidros foram cortados em fatias de espessuras definidas e as mesmas foram devidamente lixadas utilizando lixas d'água de gramaturas 400, 600, 1200, 1500, 2000 e 2500 (entre as mudanças de lixas a amostra foi rotacionada em  $90^\circ$  a fim de garantir um polimento final eficiente e sem maiores ranhuras de lixas anteriores), em seguida foram polidas utilizando discos de panos com pastas diamantadas com grãos na ordem de  $3 \mu m$  e  $1 \mu m$ , respectivamente, a concentração de  $Pr^{3+}$  e a espessura das amostras (L) estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Percentual da concentração de  $Pr^{3+}$  e a espessura das amostras (L).

Concentração de $Pr^{3+}$ (% em massa)	L (LSCAS) ( <i>mm</i> )	L (CAS) ( <i>mm</i> )
0,2	0,53	1,41
0,5	2,27	1,39
1,0	0,83	1,11
2,0	1,36	1,08

## 2. Medidas de caracterização

### 2.1. Absorção óptica

Para as medidas de absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro da marca PerkinElmer, modelo LAMBDA 1050+ UV/Vis/NIR, no modo transmitância.

Foi utilizado um passo de 1 nm para a obtenção do espectro, com uma fenda correspondente para tal sensibilidade. Foi realizada uma varredura de 350 a 2450 nm na qual foram usados três sensores. Para o espectro no visível, de 350 a 870 nm, foi utilizada a fotomultiplicadora de silício, para o espectro no infravermelho na região de 870 a 1300 nm foi utilizado o sensor InGaAs, e para a região de 1300 a 2450 nm foi utilizado o sensor de PbS.

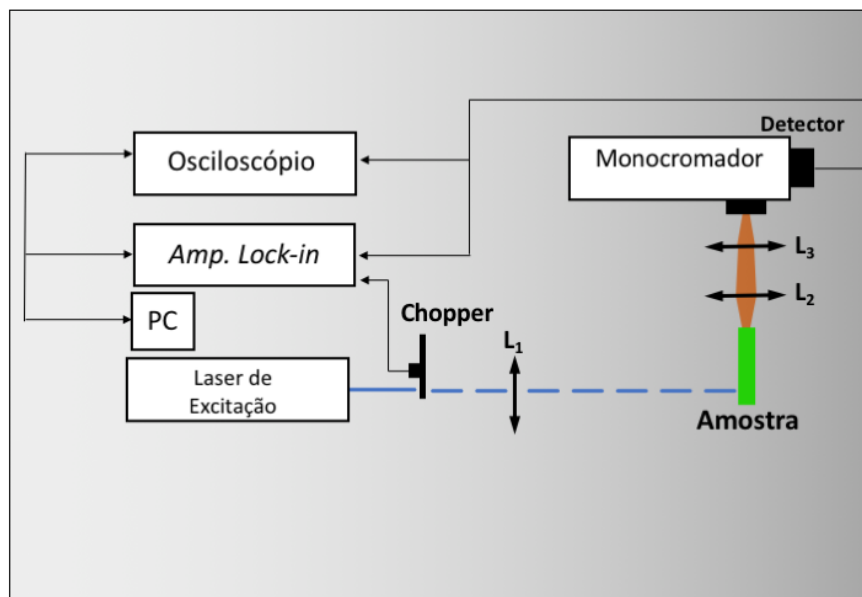


Figura 4.2: Montagem Experimental utilizada nas medidas de Luminescência e Tempo de Decaimento.

## 2.2. Espectroscopia de luminescência

Para as medidas de espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada a montagem apresentada na Figura 4.2.

Consiste em um laser de argônio da marca Coherent, modelo Innova 90 Plus, utilizado como fonte de excitação (sintonizado no comprimento de onda de 457 nm) focalizado na amostra utilizando uma lente de quartzo com distância focal de 20 cm. O feixe de excitação foi modulado por um *chopper* configurado a uma frequência de 23 Hz no momento da medida. A emissão foi coletada por duas lentes de quartzo posicionadas e alinhadas para direcionar a maior intensidade de emissão da amostra possível a um monocromador da marca Newport, modelo 77780, que seleciona os comprimentos de onda a serem monitorados. Para a detecção da emissão foi utilizado uma fotomultiplicadora de silício, marca Hamamatsu, modelo R1477, juntamente de um amplificador de sinal *lock-in* da marca Stanford Research Systems, modelo SR830. Todo o sistema foi controlado por um microcomputador, assim como a aquisição dos dados. Foi utilizado um passo de 1nm para a obtenção

do espectro, com uma abertura de fenda no monocromador correspondente para tal resolução espectral.

### 2.3. Tempo de decaimento

As medidas de tempo de decaimento radiativo foram realizadas utilizando o mesmo aparato experimental que as medidas de emissão da Figura 4.2, porém em vez de um laser íon Argônio, as amostras foram excitadas por um oscilador óptico paramétrico (OPO) (Surelite/Continuum) excitado pelo terceiro harmônico (355 nm) de um laser Nd-YAG (Surelite/Continuum, 10 Hz, 5 ns). O sinal de emissão foi obtido a partir de um osciloscópio digital (Tektronix, model DPO 4102B).

### 2.4. Z-scan

Para as medidas de índice de refração não-linear foi utilizada a montagem de Z-scan apresentada na Figura 4.3. Foi escolhido um laser de íon argônio a fim de excitar as amostras em 488 nm, uma vez que assim populamos o nível  $^3P_0$  e assim o mesmo depopula para  $^3H_4$  como demonstrado na Figura 2.2.

Para controle de tempo de exposição do laser sobre as amostras foi utilizado um *shutter* da marca Thorlabs, modelo SH05. Foi escolhido um tempo de exposição de 10 ms, sendo suficiente para a indução da auto-focalização e auto-defocalização, a depender da posição na qual a amostra se encontra. Foi mantido o *shutter* fechado por 20 ms para garantir que a amostra voltasse a seu estado inicial, sem nenhuma resposta não-linear ou térmica em seu volume.

O feixe transmitido pela amostra é direcionado a um detector ( $D_1$ ), o qual possui uma fenda ajustável acoplada em sua frente, para fazer o controle da proporção do feixe que será monitorada. Este detector monitora o chamado sinal de fenda fechada. Já parte do feixe transmitido é redirecionado por um *beamsplitter* para um segundo detector ( $D_2$ ), neste caso, todo o feixe é focalizado dentro do detector. Este detector monitora o sinal de fenda aberta. Ambos detectores são conectados a um osciloscópio com um tempo de aquisição na ordem dos microssegundos, e este é conectado a um computador que faz a aquisição dos dados.

A medida consiste de monitorar os sinais de fendas fechada e aberta enquanto a amostra é transladada. Para isso, ela é posicionada em um *stage* de 30 cm, com passos de 0,5 cm, assim se tornou possível obter uma curva característica de Z-scan completa.

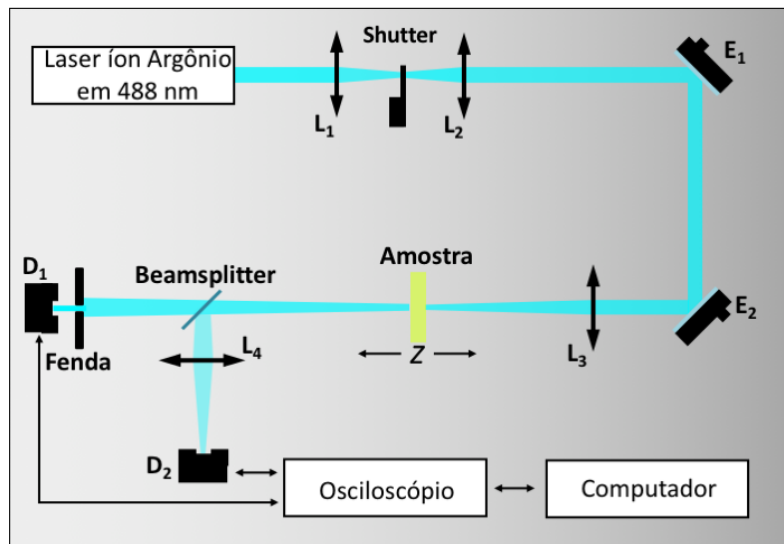


Figura 4.3: Montagem de Z-scan utilizada para o foco do estudo.

Para cada amostra foi variada a potência do laser de excitação a fim de eliminar quaisquer possíveis erros nas medidas, logo foram utilizadas as potências de 100 mW, 200 mW e 300 mW.



# Resultados e Discussão

## 1. Absorção óptica

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam as curvas características de absorção óptica das amostras LSCAS e CAS, respectivamente, dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$  na região do UV-VIS-NIR. Pode-se observar as transições correspondentes às bandas características do  $\text{Pr}^{3+}$ , que se originam a partir do nível fundamental ( $^3\text{H}_4$ ).

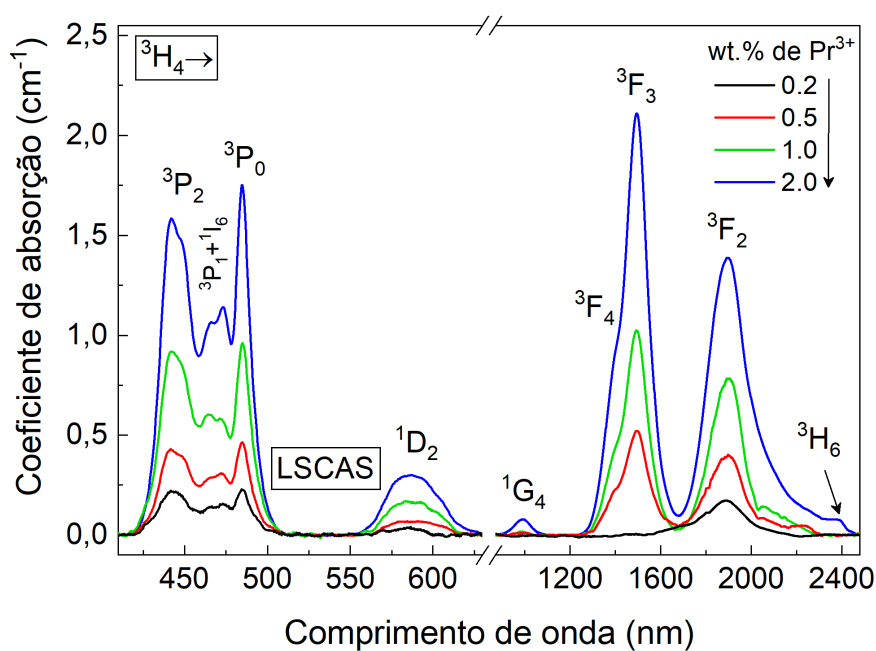


Figura 5.1: Espectro de absorção óptica para os vidros LSCAS dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  variando a concentração do dopante.

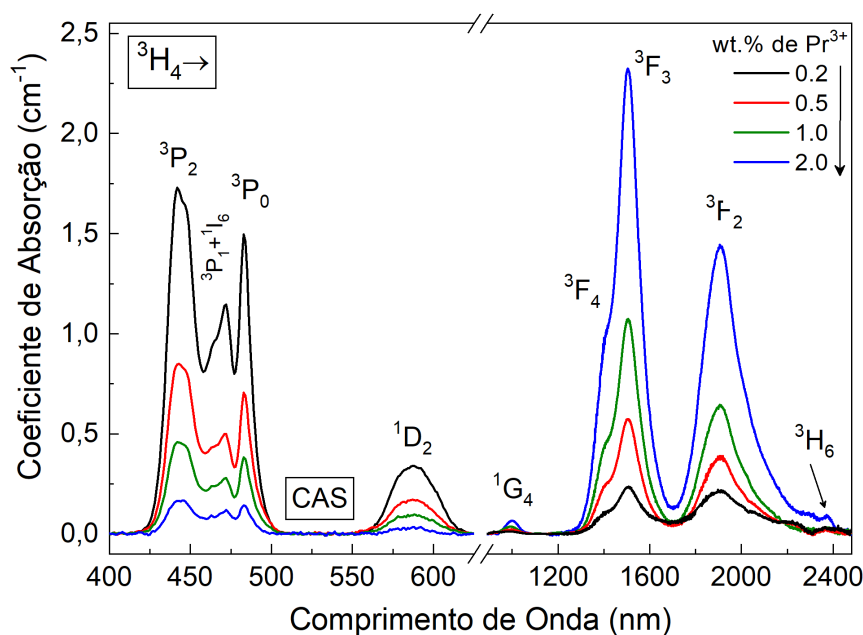


Figura 5.2: Espectro de absorção óptica para os vidros CAS dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  variando a concentração do dopante.

As bandas identificadas na região visível do espectro eletromagnético se encontram centradas em 442, 472, 483 e 588 nm, as mesmas são associadas às transições eletrônicas 4f-4f surgindo do estado fundamental para os níveis  ${}^3\text{P}_2$ ,  ${}^3\text{P}_1$ ,  ${}^1\text{I}_6$ ,  ${}^3\text{P}_0$  e  ${}^1\text{D}_2$ , respectivamente. Essas são as bandas de maior interesse para nosso trabalho, no entanto, o  $\text{Pr}^{3+}$  ainda apresenta diversas bandas de absorção na região do infravermelho, referentes às transições de  ${}^3\text{H}_4$  a:  ${}^1\text{G}_4$  (1000 nm),  ${}^3\text{F}_4$  (1420 nm),  ${}^3\text{F}_3$  (1500 nm),  ${}^3\text{F}_2$  (1900 nm) e  ${}^3\text{H}_6$  (2370 nm).

## 2. Emissão

Os espectros de emissão do  $\text{Pr}^{3+}$  nas amostras de LSCAS e CAS estão apresentadas nas Figuras 5.4 e 5.3, respectivamente. Nessas figuras temos que os espectros de emissão foram normalizados pela banda de emissão em 487 nm, isso devido a alguns fatos: as diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$  influenciam na intensidade de emissão, que “a princípio”, quanto maior a quantidade de dopante, maior será a

emissão da amostra (mas há diversos fenômenos que fazem com que isso não seja a realidade); além disso, a espessura e polimento das amostras podem influenciar diferentemente na emissão de cada amostra; por fim, não há uma garantia de que todas as amostras serão alinhadas exatamente da mesma maneira na hora do experimento, assim, suas intensidades podem ser influenciadas pelo alinhamento. Dito isso, foi escolhido normalizar tais resultados ao invés de apresentá-los em termos das intensidades medidas.

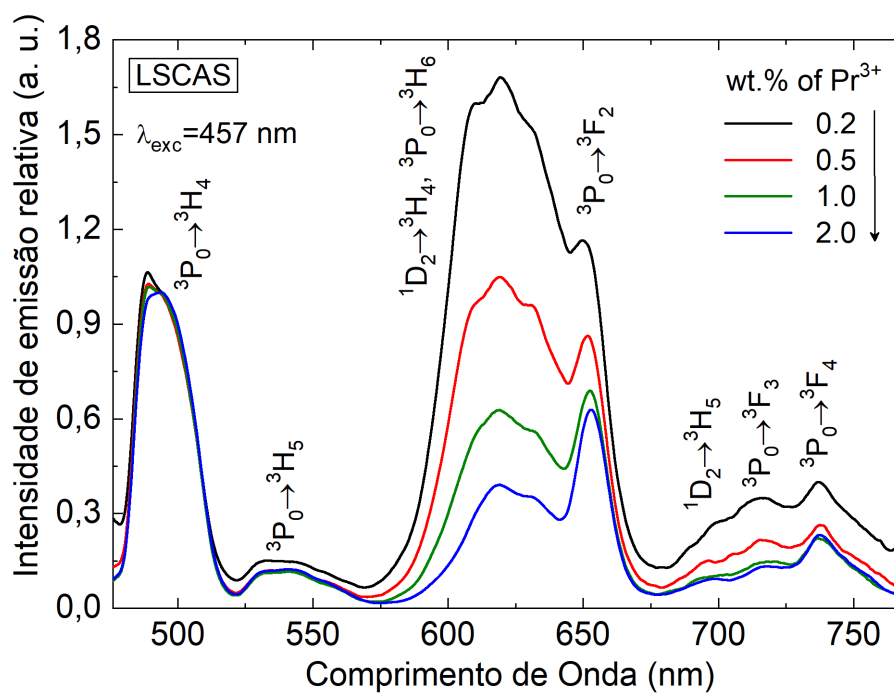


Figura 5.3: Espectro de emissão dos vidros LSCAS dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  na região do visível sob excitação em 457 nm.

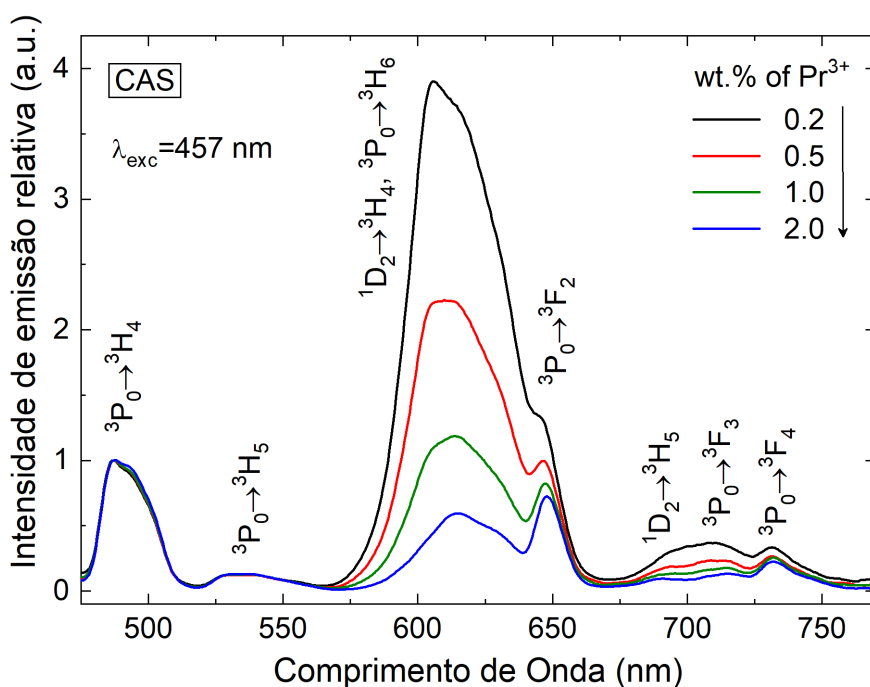


Figura 5.4: Espectro de emissão dos vidros CAS dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  na região do visível sob excitação em 457 nm.

Como pode ser observado nas Figuras 5.3 e 5.4, as amostras apresentaram diversas bandas de emissão, consistindo de uma larga banda azul centrada em 487 nm, uma emissão verde menos intensa em 531 nm, e uma mais abrangente e intensa emissão laranja-vermelha de 575 à 660 nm, e algumas bandas menos intensas de 680 à 755 nm, o que segue a teoria das transições do íon apresentadas na Figura 2.2, em que podemos observar as emissões azul e verde associadas às transições  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  e  ${}^3\text{H}_5$ , respectivamente. As transições laranja-vermelho foram associadas às transições,  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ ,  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ,  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3$  e  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ .

Como já dito anteriormente, os espectros foram normalizados pela emissão em 487 nm, referentes à transição radiativa  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ , e em ambas as figuras, é possível notar uma diminuição da intensidade realtiva de emissão das transições provenientes do nível  ${}^1\text{D}_2$  com o aumento da concentração de  $\text{Pr}^{3+}$ . Esse é um

fenômeno chamado de transições hipersensíveis [56, 57], esse fenômeno pode ser ocasionado por coordenação do dopante, simetria de sítio da matriz, entre outros mecanismos.

### 3. Tempo de decaimento

Foram realizadas medidas de tempo de decaimento sob duas excitações distintas e monitorando duas emissões distintas. Uma das configurações foi utilizando o comprimento de onda de 457 nm como excitação, e monitorou-se a emissão em 488 nm. Essas medidas estão apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6 para as amostras LSCAS e CAS dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$ , respectivamente.

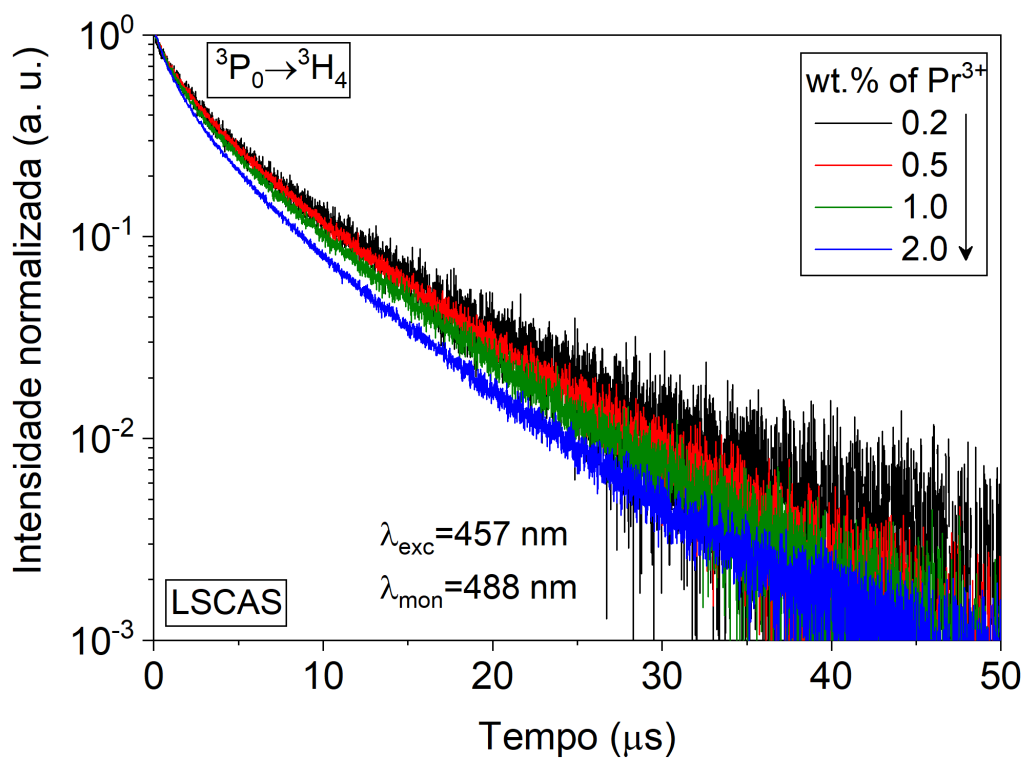


Figura 5.5: Curvas de decaimento luminescente na escala mono-log dos vidros LSCAS dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  excitadas em 457 nm e monitorado em 488 nm, relativos à transição  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ .

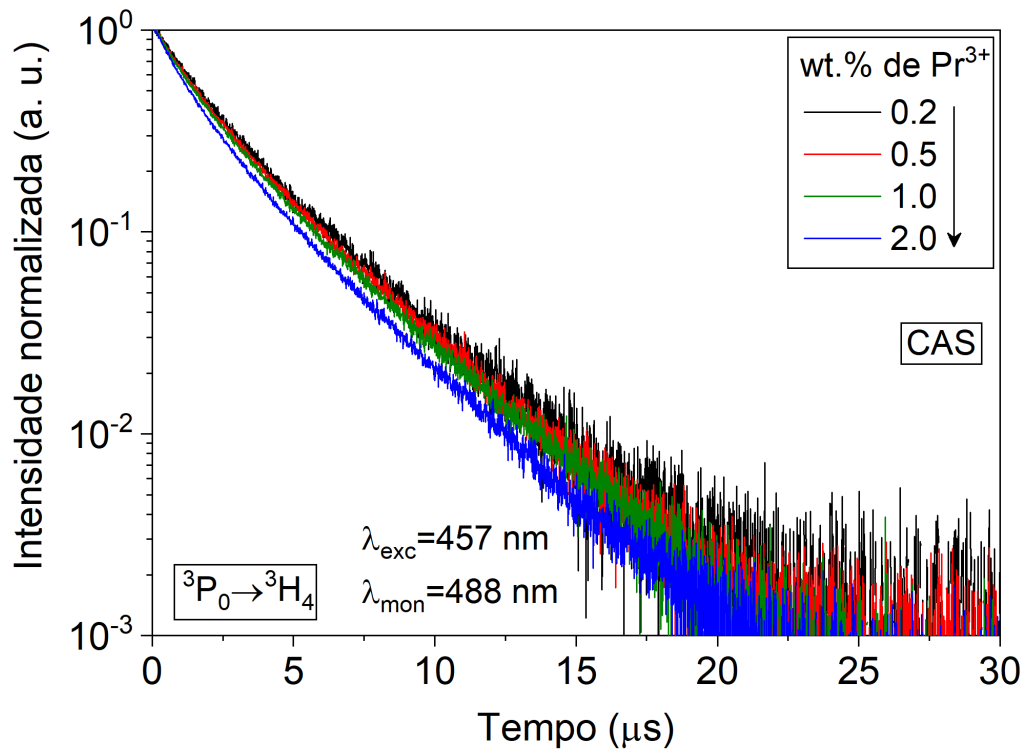


Figura 5.6: Curvas de decaimento luminescente na escala mono-log dos vidros CAS dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  excitadas em  $457 \text{ nm}$  e monitorado em  $488 \text{ nm}$ , relativos à transição  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ .

Ao utilizar o comprimento de onda de  $457 \text{ nm}$  como excitação, estamos populando o nível  ${}^3\text{P}_0$ , que proporcionará todas as transições radiativas que já foram apresentadas. No entanto, neste momento foi monitorada apenas a emissão proveniente da transição  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . É notado que as curvas apresentam comportamento não-exponencial, já reportado em materiais dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  [58–61]. E observa-se que o tempo de vida característico diminui com o aumento da concentração de  $\text{Pr}^{3+}$ , como também pode ser observado na Tabela 5.1.

Já as Figuras 5.7 e 5.8 trazem as medidas de tempo de decaimento das emissões relativas à transição  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ , para as amostras LSCAS e CAS dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$ , respectivamente. Essa transição é observada

quando utilizando a excitação com comprimento de onda de 586 nm, e monitorando a emissão em 611 nm. Aqui também é notado que as curvas apresentam comportamento não-exponencial[58–61], ainda mais evidente em concentrações mais altas. E observa-se que o tempo de vida característico diminui com o aumento da concentração de  $\text{Pr}^{3+}$ , como também pode ser observado na Tabela 5.1.

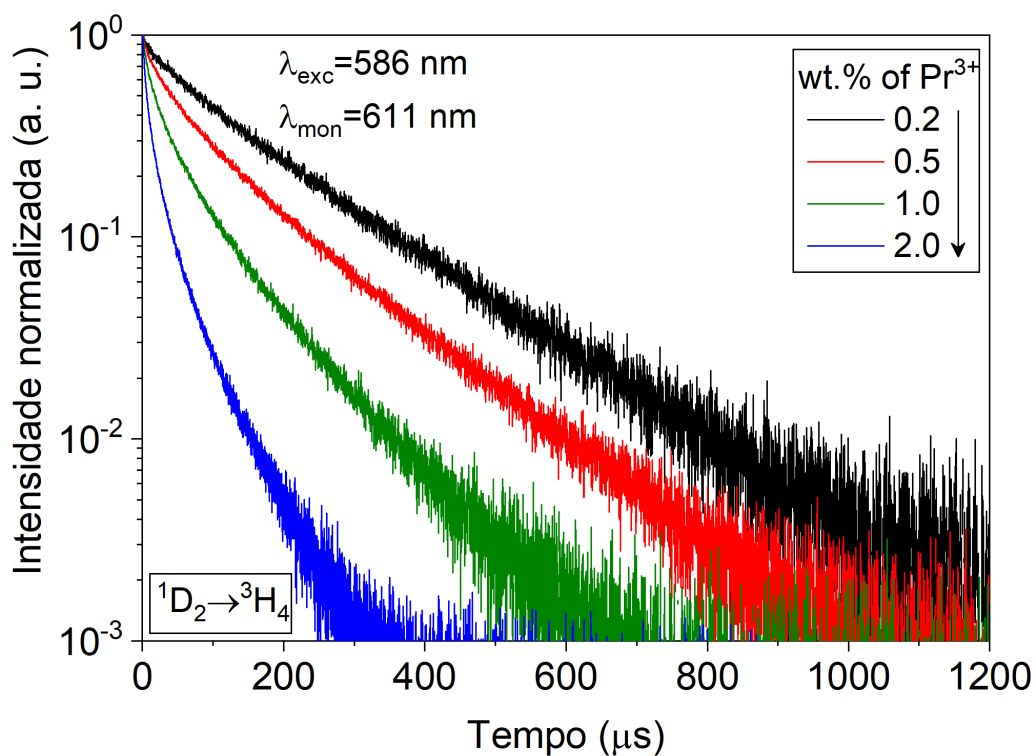


Figura 5.7: Decaimento de emissão na escala mono-log de LSCAS com  $\text{Pr}^{3+}$  excitadas em 586 nm e monitorado em 611 nm ( ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ).

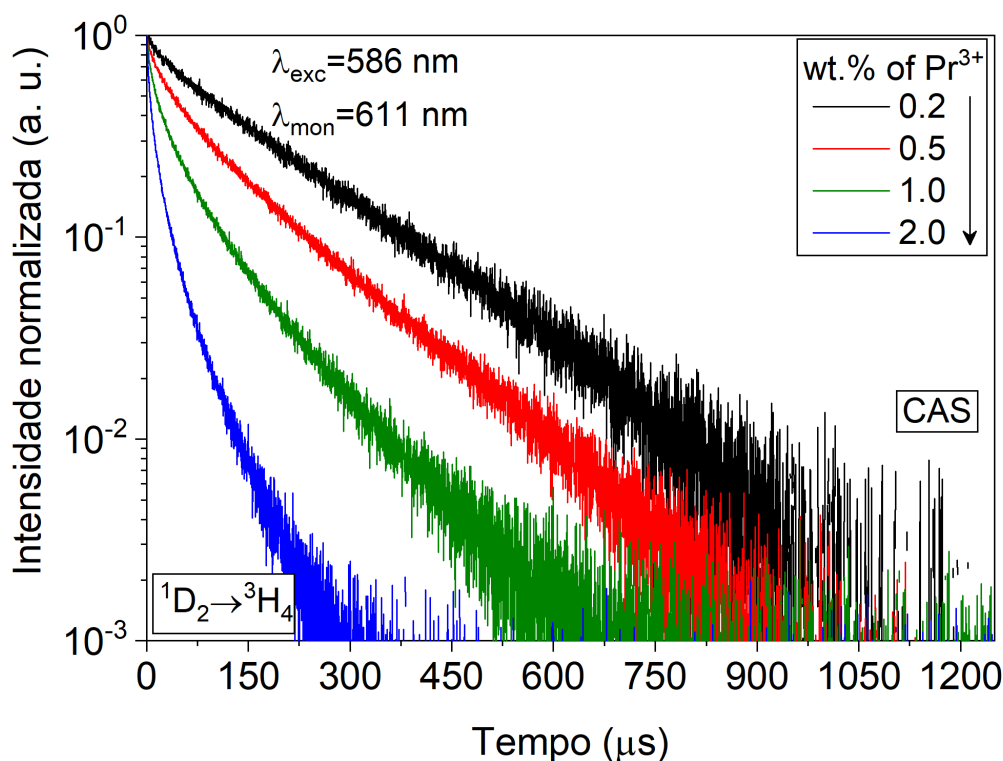


Figura 5.8: Decaimento de emissão na escala mono-log de CAS com  $\text{Pr}^{3+}$  excitadas em  $586 \text{ nm}$  e monitorado em  $611 \text{ nm}$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ).

Esse tipo de comportamento é associado a transições não-radiativas, que, em geral, são relacionadas a interações entre os grupos OH e  $\text{Pr}^{3+}$  do tipo *self-quenching*, transferências de energia por processos de relaxação cruzada e a migração da energia de excitação de um íon para o outro [62].

Entretanto, deve-se notar que a influência dos grupos OH na intensidade de emissão podem ser negligenciadas, uma vez que o processo de síntese das amostras utilizadas remove as moléculas de OH, assim as possíveis explicações remanescentes para o comportamento não exponencial são a transferência de energia por relaxações cruzadas e migração da energia de excitação.



LSCAS: $x\text{Pr}^{3+}$ (wt%)	$^3\text{P}_0$ ( $\mu\text{s}$ )	$^1\text{D}_2$ ( $\mu\text{s}$ )	CAS: $x\text{Pr}^{3+}$ (wt%)	$^3\text{P}_0$ ( $\mu\text{s}$ )	$^1\text{D}_2$ ( $\mu\text{s}$ )
0,2	$6,0 \pm 0,2$	$193,2 \pm 0,2$	0,2	$2,9 \pm 0,2$	$160,2 \pm 0,2$
0,5	$4,7 \pm 0,2$	$87,8 \pm 0,2$	0,5	$2,5 \pm 0,2$	$80,9 \pm 0,2$
1,0	$3,9 \pm 0,2$	$44,1 \pm 0,2$	1,0	$2,3 \pm 0,2$	$41,5 \pm 0,2$
2,0	$3,4 \pm 0,2$	$16,5 \pm 0,2$	2,0	$2,1 \pm 0,2$	$14,1 \pm 0,2$

Tabela 5.1: Valores dos tempos de vida radiativos das amostras LSCAS e CAS com diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$  para os níveis  $^3\text{P}_0$  e  $^1\text{D}_2$ .

## 4. Z-scan

### 4.1. Amostras LSCAS

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, apresentam as curvas características obtidas a partir de Z-scan da fenda fechada ( $S = 0,125$ ) para amostras LSCAS dopadas com 0,5%, 1,0% e 2,0% de  $\text{Pr}^{3+}$ , respectivamente, em três potências diferentes, como mencionado anteriormente, com o intuito de obter comparações entre a dependência do sinal obtido com o aumento de ambos os parâmetros.

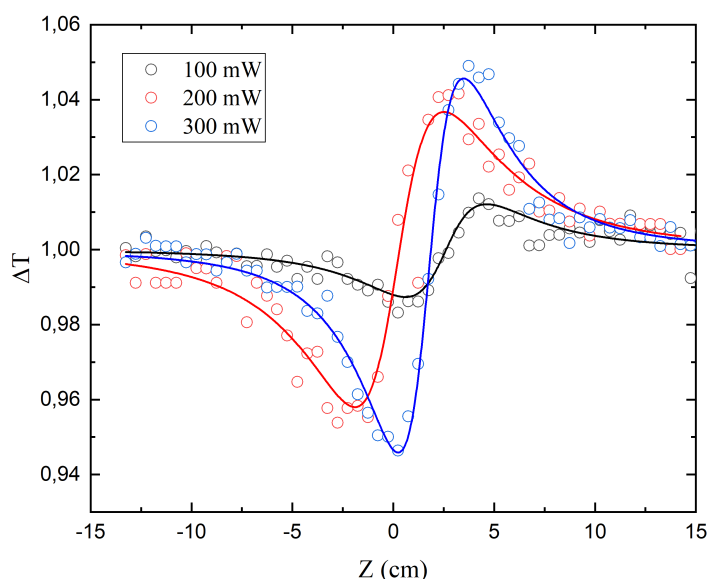


Figura 5.9: Curvas de Z-scan para a amostra LSCAS com 0,5% de  $\text{Pr}^{3+}$  em três diferentes potências. Círculos são dados experimentais e linhas contínuas são ajustes teóricos.

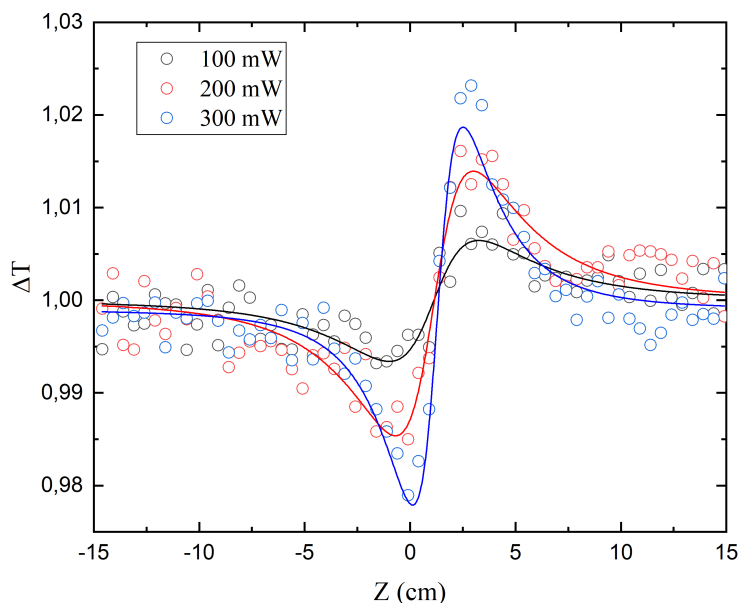


Figura 5.10: Curvas de Z-scan para a amostra LSCAS com 1,0% de Pr<sup>3+</sup> em três diferentes potências. Círculos são dados experimentais e linhas contínuas são ajustes teóricos.

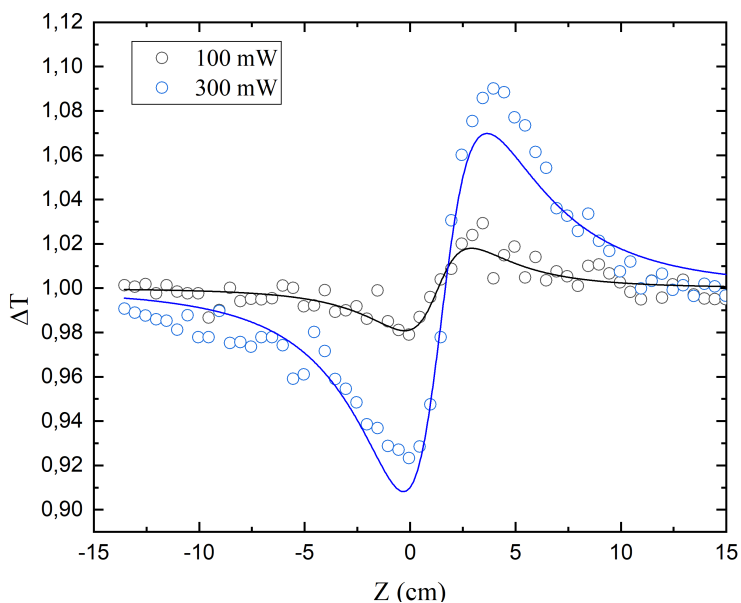


Figura 5.11: Curvas de Z-scan para a amostra LSCAS com 1,0% de Pr<sup>3+</sup> em três diferentes potências. Círculos são dados experimentais e linhas contínuas são ajustes teóricos.

De acordo com a teoria apresentada pela literatura, temos que o comportamento de um vale seguido de um pico indica uma não-linearidade positiva. Obtivemos um comportamento anômalo referente à potência 200  $mW$  da amostra de 2.0%, sendo possivelmente causado por erros do experimentador, sendo assim foram removidos da análise para não afetar os valores obtidos.

A partir das curvas obtidas para as amostras utilizando a matriz LSCAS e utilizando a Eq.(3.37), foi possível determinar o parâmetro  $\Delta\phi_0$  e assim calcular os valores referentes de  $n_2$  com o aumento da concentração, apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros não lineares  $n_2$  para os vidros LSCAS dopados com diferentes concentrações de  $Pr^{3+}$ .

Concentração de $Pr^{3+}$ (% em peso)	$n_2$ ( $\times 10^{-9} cm^2/W$ )
0,5	6,75
1,0	6,50
2,0	15,9

Como é possível se observar na Tabela 5.3, obtivemos valores de  $n_2$  para as amostras de LSCAS da ordem de  $\sim 10^{-9} cm^2/W$ . Por ser a primeira vez que é realizada tal medida em amostras de LSCAS dopadas com  $Pr^{3+}$  é interessante comparar com valores encontrados na literatura para materiais similares, no entanto, foram escassos os trabalhos encontrados. Aqui trazemos o 3 trabalhos encontrados[20–22]. Na Tabela 5.3 estão descritos os materiais, os tipos de excitação e outros detalhes utilizados nos trabalhos, além dos valores de  $n_2$  obtidos.

Ao compararmos, vimos que nosso valor é duas ordens de grandeza menor que os encontrados em vidros boratos, e 4 ordens de grandeza maiores que os obtidos para nano-compostos e soluções. Mas ainda precisamos ressaltar que em ambos trabalhos foram utilizados laser de excitação pulsados, da ordem de nanossegundos

e femtosegundos, e com comprimentos de onda que não excitam o nível  ${}^3P_0$ , o qual excitamos aqui. Então acreditamos que são necessárias medidas complementares, com diferentes configurações de experimento, por exemplo, mudando o tamanho do feixe incidente na amostra e a distância confocal, assim podemos observar caso haja uma dependência do parâmetro  $\Delta\phi_0$  com tais grandezas. Mas fica evidente a necessidade de mais trabalhos tentando determinar o índice de refração não linear de materiais dopados com  $\text{Pr}^{3+}$ .

Tabela 5.3: Valores obtidos dos parâmetros não-lineares  $n_2$  para diferentes tipos de materiais dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  e outros íons encontrados na literatura.

Material analisado	Tipo de excitação e outros detalhes	$n_2$	Referências
Nano-composto	Pulsos de 5 ns (532 nm)	$1,21 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$	[20]
Solução	Pulsos de 170 fs (800 nm)	$3,30 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$	[21]
Vidro de Zinco Borato	Pulsos de 150 fs (700 nm)	$2,49 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$	[22]
Outros íons			
Material analisado	Tipo de excitação e outros detalhes	$n_2$ ( $\text{cm}^2/\text{W}$ )	Referências
LSCAS ( $\text{Tb}^{3+}$ )	CW (488 nm)	$4,30 \times 10^{-10}$	[63]
CAS ( $\text{Tb}^{3+}$ )	CW (488 nm)	$1,40 \times 10^{-10}$	[63]
Nanopartículas de $\text{Nd}^{3+}$	CW (632 nm)	$3,14 \times 10^{-12}$	[64]
Cristal dopado com $\text{Nd}^{3+}$	CW (514.5 nm)	$4,90 \times 10^{-10}$	[65]

## 4.2. Amostras CAS

Para as amostras CAS, foi realizado o mesmo procedimento utilizado para a matriz anterior, porém foi observado um sinal reduzido em comparação às medidas anteriores, subseqüentemente, notamos que a montagem atual utilizada seria inadequada para obter as curvas de Z-scan para estas amostras devido a saturação causada no sensor, em que pretendemos aprimorar a montagem para medidas futuras. Ainda assim, foi possível obter as curvas características para as maiores potências das concentrações de 0.5 % e 2.0 % de dopante na amostra, demonstradas nas Figuras 5.12 e 5.13.

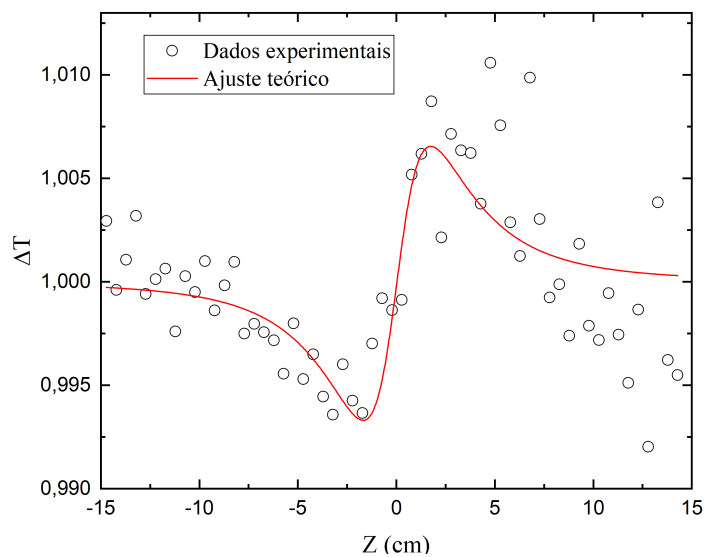


Figura 5.12: Curvas de Z-scan para 0.5% de  $\text{Pr}^{3+}$ , na matriz CAS, na potência de 300 mW.

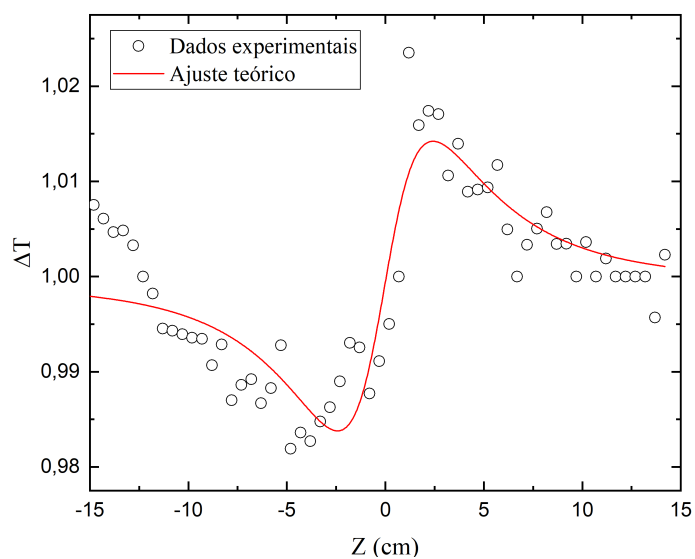


Figura 5.13: Curvas de Z-scan para 2.0% de  $\text{Pr}^{3+}$ , na matriz CAS, na potência de 300 mW.

Como não foi possível obter comparativos a partir de diferentes concentrações, não conseguimos obter os valores do índice de refração não-linear ( $n_2$ ) destas amostras.

---

## Conclusão

Em conclusão, foram realizadas caracterizações espectroscópicas lineares e não-lineares, sendo elas medidas de absorção, emissão, tempo de decaimento e por fim medidas de Z-scan.

Os espectros de absorção e emissão apresentaram bandas largas em intensas na região do UV e infravermelho, respectivamente. Estes comportamentos atribuídos às transições proibidas eletrônica  $4f-4f$ , e aos níveis  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^1I_6$ ,  $^3P_0$  e  $^1D_2$ .

Após excitar as amostras em 442 nm, foi observado um pico de forte emissão vermelha, um pico menor no azul e uma banda menor, porém abrangente no infravermelho. A partir das medidas de tempo de decaimento, observou-se um comportamento não-exponencial em ambas matrizes vítreas, o que é esperado pela literatura, o que pode ser relacionado a diferentes mecanismos de transições não-radiativas.

Já as medidas de Z-scan, possibilitaram calcular os valores da parte real do índice de refração não-linear ( $n_2$ ) para diferentes amostras em diferentes concentrações, que seguiu o esperado pela teoria, ainda que demonstrou-se de um valor elevado quando comparado com a dopagem de outros terras raras, ainda assim como não há outros estudos da caracterização não-linear de  $\text{Pr}^{3+}$  quando introduzido nas matrizes CAS e LSCAS estamos satisfeitos com os resultados encontrados, uma vez que foi possível notar o comportamento interligado entre a potência de excitação com o aumento do sinal das curvas características.

Notou-se que as matrizes CAS exibiram uma maior sensibilidade, em que impossibilitou a obtenção de sinal em potências menores que 300 mW com a atual montagem, sendo necessário alterações na mesma para obter as curvas com maior

consistência.

Deve-se notar que os estudos sobre a caracterização não-linear de materiais, principalmente vítreos, dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  de maneira tanto quantitativa quanto qualitativa foram pouco numerosos. Ainda assim, o material demonstra grande potencial para diferentes aplicações em que estes tipos de caracterizações são de grande importância.

# Referências Bibliográficas

- [1] J. C. Maxwell, “VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 155, 1865. DOI: [10.1098/rstl.1865.0008](https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rstl.1865.0008). endereço: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rstl.1865.0008>.
- [2] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” *Annalen der Physik*, v. 322, n. 6, pp. 132–148, 1905. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19053220607>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19053220607>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19053220607>.
- [3] A. Einstein, “Zur Elektrodynamik bewegter Körper,” *Annalen der Physik*, v. 322, n. 10, pp. 891–921, 1905. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19053221004>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19053221004>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19053221004>.
- [4] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen,” *Annalen der Physik*, v. 322, n. 8, pp. 549–560, 1905. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19053220806>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19053220806>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19053220806>.
- [5] A. Einstein, “Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?” *Annalen der Physik*, v. 323, n. 13, pp. 639–641, 1905. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19053231314>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19053231314>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19053231314>.



- [6] T. H. Maiman, “Stimulated Optical Radiation in Ruby,” *Nature*, v. 187, pp. 493–494, 1960. endereço: <http://dx.doi.org/10.1038/187493a0>.
- [7] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters e G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics,” *Phys. Rev. Lett.*, v. 7, pp. 118–119, 1961. DOI: [10.1103/PhysRevLett.7.118](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.118). endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.118>.
- [8] R. R. N. Bloembergen Daniel B. Ostrowsky, *Guided Wave Nonlinear Optics* (NATO ASI Series 214), 1<sup>a</sup> ed. Springer Netherlands, 1992.
- [9] M. Goeppert-Mayer, “On Elementary Acts With Two Quantum Jumps,,” 1967. endereço: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:123321275>.
- [10] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics: A Lecture Note And Reprint Volume Frontiers in Physics Series*. 1965. endereço: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=c365d28943240b0b584b639b464847be>.
- [11] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics (4th Edition)*. World Scientific, 1996.
- [12] M. Sheik-bahae, A. A. Said e E. W. V. Stryland, “High-sensitivity, single-beam n<sub>2</sub> measurements,” *Opt. Lett.*, v. 14, n. 17, pp. 955–957, 1989. DOI: [10.1364/OL.14.000955](https://doi.org/10.1364/OL.14.000955). endereço: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-14-17-955>.
- [13] M. Sheik-bahae, A. A. Said, T. H. Wei, Y. Y. Wu, D. J. Hagan, M. J. Soileau e E. W. V. Stryland, “Z-Scan: A Simple And Sensitive Technique For Nonlinear Refraction Measurements,” em *Nonlinear Optical Properties of Materials*, H. R. Schlossberg e R. V. Wick, ed., International Society for Optics e Photonics, vol. 1148, SPIE, 1990, pp. 41–51. DOI: [10.1117/12.962142](https://doi.org/10.1117/12.962142). endereço: <https://doi.org/10.1117/12.962142>.
- [14] M. J. Weber, D. Milam e W. L. Smith, “Nonlinear Refractive Index Of Glasses And Crystals,” *Optical Engineering*, v. 17, n. 5, p. 463, 1978. DOI: [10.1117/12.7972266](https://doi.org/10.1117/12.7972266).
- [15] A. Owyong, “Ellipse rotation studies in laser host materials,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 9, n. 11, pp. 1064–1069, 1973. DOI: [10.1109/JQE.1973.1077417](https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077417).

- [16] W. E. Williams, M. Soileau e E. W. Van Stryland, “Optical switching and  $n_2$  measurements in CS<sub>2</sub>,” *Optics Communications*, v. 50, n. 4, pp. 256–260, 1984, ISSN: 0030-4018. DOI: [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(84\)90328-6](https://doi.org/10.1016/0030-4018(84)90328-6).
- [17] C. Jacinto, D. Messias, A. Andrade, S. Lima, M. Baesso e T. Catunda, “Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, pp. 3582–3597, set. de 2006. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025).
- [18] S. Biswas, H.-Y. Ahn, M. V. Bondar e K. D. Belfield, “Two-Photon Absorption Enhancement of Polymer-Templated Porphyrin-Based J-Aggregates,” *Langmuir*, v. 28, n. 2, pp. 1515–1522, 2012. DOI: [10.1021/la203883k](https://doi.org/10.1021/la203883k).
- [19] S. Arun Kumar, J. Senthilselvan e G. Vinitha, “Third order nonlinearity and optical limiting behaviors of Yb:YAG nanoparticles by Z-scan technique,” *Optics Laser Technology*, v. 109, pp. 561–568, 2019. DOI: [10.1016/j.optlastec.2018.08.037](https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.08.037).
- [20] I. Fuks-Janczarek, R. Miedziński, M. Chronik, A. Majchrowski, K. Kobayashi, X. M. Chen, M. Oyama, L. R. Jaroszewicz, M. Pępczyńska e A. Wojciechowski, “ $\Delta$ -BIB3O6:pr<sup>3+</sup>: Polymer nanocomposites deposited on substrates with silver nanoparticles for nonlinear optics,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, pp. 7134–7139, 2015. DOI: [10.1007/s10854-015-3336-1](https://doi.org/10.1007/s10854-015-3336-1).
- [21] B. Ren, N. Sheng, B. Gu, Y. Wan, G. Rui, C. Lv e Y. Cui, “Changing optical nonlinearities of homoleptic bis(phthalocyaninato) rare earth praseodymium double-decker complexes by the redox reaction,” *Dyes and Pigments*, v. 139, pp. 788–794, 2017, ISSN: 0143-7208. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.007>.
- [22] A. Pramod, G. Jagannath, K. Keshavamurthy, B. Eraiah, P. Ramesh, H. Al-Ghamdi, A. H. Almuqrin, M. Sayyed, K. Venkatesha Babu, N. L. Murthy e S. Venugopal Rao, “Effect of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> on improving the Near-Infrared nonlinear optical characteristics of zinc borate glasses,” *Optical Materials*, v. 136,

- p. 113372, 2023, ISSN: 0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113372>.
- [23] R. Sreeja Sreedharan, R. Vinodkumar, I. Navas, R. Prabhu e V. P. Mahadevan Pillai, “Influence of PR doping on the structural, morphological, optical, luminescent and non-linear optical properties of RF-sputtered zno films,” *JOM*, v. 68, n. 1, pp. 341–350, set. de 2015. DOI: [10.1007/s11837-015-1632-0](https://doi.org/10.1007/s11837-015-1632-0).
- [24] H. Ertap, “Nonlinear absorption, SHG behavior and carrier dynamics of Nd and Pr doped GaSe single crystals,” *Optical Materials*, v. 83, pp. 99–103, 2018, ISSN: 0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.073>. endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346718303501>.
- [25] G. L. Turner, “The History of Optical Instruments,” *History of Science*, v. 8, n. 1, pp. 53–93, 1969. DOI: [10.1177/007327536900800103](https://doi.org/10.1177/007327536900800103).
- [26] J. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, 2005, ISBN: 9780854046393. endereço: [https://books.google.com.br/books?id=ZeF%5C\\_QLW6-xsC](https://books.google.com.br/books?id=ZeF%5C_QLW6-xsC).
- [27] R. H. Doremus e J. Sigel George H., “Glass Science,” *Physics Today*, v. 47, n. 12, pp. 63–63, 1994, ISSN: 0031-9228. DOI: [10.1063/1.2808752](https://doi.org/10.1063/1.2808752). eprint: [https://pubs.aip.org/physicstoday/article-pdf/47/12/63/8306911/63\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/physicstoday/article-pdf/47/12/63/8306911/63_1_online.pdf). endereço: <https://doi.org/10.1063/1.2808752>.
- [28] E. D. Zanotto e J. C. Mauro, “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, pp. 490–495, 2017, ISSN: 0022-3093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>. endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309317302685>.
- [29] J. C. Mauro e E. D. Zanotto, “Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future,” *International Journal of Applied Glass Science*, v. 5, n. 3, pp. 313–327, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijag.12087>. eprint: <https://ceramics.org/>.

- [onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/ijag.12087](https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/ijag.12087). endereço: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijag.12087>.
- [30] D. L. Morse e J. W. Evenson, “Welcome to the Glass Age,” *International Journal of Applied Glass Science*, v. 7, n. 4, pp. 409–412, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijag.12242>. eprint: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/ijag.12242>. endereço: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijag.12242>.
- [31] Y. Zhu, M. Xiong, Y. Han, K. Guo, B. Xu, B. S. Greatti, J. W. Berrar, L. G. Camargo, M. M. Travain, V. S. Zanuto e M. L. Baesso, “The first demonstration of wavelength-tunable Yb<sup>3+</sup>-doped low silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glass lasers,” *Infrared Physics & Technology*, pp. 105–144, 2024, ISSN: 1350-4495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2024.105144>. endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350449524000288>.
- [32] M. Baesso, A. Bento, L. Miranda, D. de Souza, J. Sampaio e L. Nunes, “Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 276, n. 1, pp. 8–18, 2000, ISSN: 0022-3093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00272-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00272-6). endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309300002726>.
- [33] P. Dorenbos, “Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies,” *Phys. Rev. B*, v. 85, 2012. DOI: [10.1103/PhysRevB.85.165107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.165107).
- [34] M. Gaft, R. Reisfeld e G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. 2015, ISBN: 978-3-319-24763-2. DOI: [10.1007/978-3-319-24765-6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-24765-6).
- [35] G. Flizikowski, V. Zanuto, A. Novatski, L. Nunes, L. Malacarne, M. Baesso e N. Astrath, “Upconversion luminescence and hypersensitive transitions of Pr<sup>3+</sup>-doped calcium aluminosilicate glasses,” *Journal of Luminescence*, v. 202, pp. 27–31, 2018, ISSN: 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.001>.

- 1016/j.jlumin.2018.05.009. endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231317320781>.
- [36] G. Flizikowski, V. Zanuto, L. Nunes, M. Baesso, L. Malacarne e N. Astrath, “Standard and modified Judd-Ofelt theories in Pr<sup>3+</sup>-doped calcium aluminosilicate glasses: A comparative analysis,” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 780, 2018. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.11.308](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.308).
- [37] H. Tanaka, S. Kalusniak, M. Badtke, M. Demesh, N. Kuleshov, F. Kannari e C. Kränkel, “Visible solid-state lasers based on Pr<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>,” *Progress in Quantum Electronics*, v. 84, 2022. DOI: [10.1016/j.pquantelec.2022.100411](https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2022.100411).
- [38] L. Niu, Y. Zhou, C. Zhu, Z. He e X. Meng, “Pr<sup>3+</sup> doped oxyfluoride silicate glasses for LEDs,” *Ceramics International*, v. 45, n. 3, pp. 4108–4112, 2019, ISSN: 0272-8842. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.244>. endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218330608>.
- [39] S. Man, E. Pun e P. Chung, “Tellurite glasses for 1.3  $\mu$ m optical amplifiers,” *Optics Communications*, v. 168, n. 5-6, pp. 369–373, 1999, ISSN: 0030-4018. DOI: [10.1016/S0030-4018\(99\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00374-0).
- [40] M. M. Taniguchi, V. S. Zanuto, P. N. Portes, L. C. Malacarne, N. G. Castelli Astrath, J. D. Marconi e M. P. Belancon, “Glass engineering to enhance Si solar cells: A case study of Pr<sup>3+</sup> -Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite-tungstate as spectral converter,” *Journal Of Non-Crystalline Solids*, v. 526, 2019, ISSN: 0022-3093. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2019.119717](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119717).
- [41] G. Alombert-Goget et al., “Rare-Earth-Activated Glasses for Solar Energy Conversion,” em *2011 13th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, M. Jaworski e M. Marciniak, ed., 13th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Stockholm, SWEDEN, JUN 26-30, 2011, IEEE, 2011, ISBN: 978-1-4577-0880-0.
- [42] W. Romero-Romo, S. Carmona-Téllez, R. Lozada-Morales, O. Soriano-Romero, U. Caldiño, M. Álvarez-Ramos, M. E. Zayas e A. Meza-Rocha, “Down-shifting and down-conversion emission properties of novel CdO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in-

- vert glasses activated with Pr<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> for photonic applications,” *Optical Materials*, v. 116, p. 111009, 2021, ISSN: 0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111009>. endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092534672100210X>.
- [43] B. Saleh e M. Teich, *Fundamentals of Photonics* (Wiley Series in Pure and Applied Optics). Wiley, 2019, ISBN: 9781118770092. endereço: <https://books.google.com.br/books?id=rcqKDwAAQBAJ>.
- [44] C. R. Mendonça, *Desenvolvimento e aplicação da técnica de varredura-Z resolvida em frequência*, www.teses.usp.br, 1996. endereço: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76131/tde-21052007-084307/pt-br.php> (acesso em 07/09/2022).
- [45] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*, 3rd. USA: Academic Press, Inc., 2008, ISBN: 0123694701.
- [46] A. Yariv, *Optical Electronics* (Oxford series in electrical and computer engineering). Oxford University Press, 1990, ISBN: 9780195107364. endereço: <https://books.google.com.br/books?id=lmAsAAAAAYAAJ>.
- [47] R. Samad e N. Vieira, “Analytical description of z-scan on-axis intensity based on the Huygens–Fresnel principle,” *JOSA B*, v. 15, pp. 2742–2747, 1998. DOI: [10.1364/JOSAB.15.002742](https://doi.org/10.1364/JOSAB.15.002742).
- [48] M. Sheik-Bahae, D. Hutchings, D. Hagan e E. Van Stryland, “Dispersion of bound electron nonlinear refraction in solids,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 27, n. 6, pp. 1296–1309, 1991. DOI: [10.1109/3.89946](https://doi.org/10.1109/3.89946).
- [49] W. Kaiser e C. G. B. Garrett, “Two-Photon Excitation in CaF<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>,” *Phys. Rev. Lett.*, v. 7, pp. 229–231, 6 1961. DOI: [10.1103/PhysRevLett.7.229](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.229). endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.229>.
- [50] C. Dirk e M. Kuzyk, *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials* (Optical Science and Engineering). Taylor & Francis, 1998, ISBN: 9780824799687. endereço: <https://books.google.com.br/books?id=JjgbvB-vAhAC>.

- [51] L. W. Tutt e T. F. Boggess, “A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials,” *Progress in Quantum Electronics*, v. 17, n. 4, pp. 299–338, 1993, ISSN: 0079-6727. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6727\(93\)90004-S](https://doi.org/10.1016/0079-6727(93)90004-S). endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967279390004S>.
- [52] M. J. Weber, D. Milam e W. L. Smith, “Nonlinear Refractive Index Of Glasses And Crystals,” *Optical Engineering*, v. 17, n. 5, p. 463, 1978. DOI: [10.1117/12.7972266](https://doi.org/10.1117/12.7972266).
- [53] S. Friberg e P. Smith, “Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 23, n. 12, pp. 2089–2094, 1987. DOI: [10.1109/JQE.1987.1073278](https://doi.org/10.1109/JQE.1987.1073278).
- [54] A. Owyong, “Ellipse rotation studies in laser host materials,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 9, n. 11, pp. 1064–1069, 1973. DOI: [10.1109/JQE.1973.1077417](https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077417).
- [55] E. W. van Stryland e M. Sheik-Bahae, “Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities,” 2004.
- [56] V. K. Tikhomirov, M. Naftaly e A. Jha, “Effects of the site symmetry and host polarizability on the hypersensitive transition  $P_3 \rightarrow 3F_2$  of  $Pr^{3+}$  in fluoride glasses,” *Journal of Applied Physics*, v. 86, n. 1, pp. 351–354, jul. de 1999, ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.370737](https://doi.org/10.1063/1.370737). eprint: [https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/86/1/351/19242867/351\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/86/1/351/19242867/351_1_online.pdf). endereço: <https://doi.org/10.1063/1.370737>.
- [57] V. Tikhomirov e S. Tikhomirova, “Hypersensitive transition  $3P_0 \rightarrow 3F_2$  of  $Pr^{3+}$  related to the polarizability and structure of glass host,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 274, n. 1, pp. 50–54, 2000, Physics of Non-Crystalline Solids 9, ISSN: 0022-3093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00202-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00202-7). endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309300002027>.



- [58] L. Pan, X. Yang, C. Xiong, D. Deng, C. Qin e W. Feng, “Novel Red-Orange Phosphors  $\text{Na}_2\text{BaMg}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ : Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Performance,” *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 73, n. 2, pp. 99–103, 2018. DOI: [doi : 10.1515/zna-2017-0285](https://doi.org/10.1515/zna-2017-0285). endereço: <https://doi.org/10.1515/zna-2017-0285>.
- [59] V. Naresh e B. Ham, “Influence of multiphonon and cross relaxations on  $3\text{P}_0$  and  $1\text{D}_2$  emission levels of  $\text{Pr}^{3+}$  doped borosilicate glasses for broad band signal amplification,” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 664, pp. 321–330, abr. de 2016. DOI: [10.1016/j.jallcom.2015.12.246](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.246).
- [60] V. Vidyadharan, R. Mohan P, C. Joseph, N. Unnikrishnan e P. Biju, “Luminescent characteristics of UV excited  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  reddish-orange phosphor,” *Materials Chemistry and Physics*, v. 170, pp. 62–69, 2016, ISSN: 0254-0584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.016>. endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058415304910>.
- [61] I. Seferis, K. Fiaczyk, D. Spassky, E. Feldbach, I. Romet, M. Kirm e E. Zych, “Synthesis and luminescence properties of  $\text{BaHfO}_3:\text{Pr}$  ceramics,” *Journal of Luminescence*, v. 189, pp. 148–152, 2017, LUMINET— European Network on Luminescent Materials, ISSN: 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.035>. endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231316306809>.
- [62] C. Jacinto, D. Messias, A. Andrade, S. Lima, M. Baesso e T. Catunda, “Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 32, pp. 3582–3597, 2006, Glasses and Related Materials 7, ISSN: 0022-3093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025>. endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309306007277>.
- [63] T. Vieira, J. dos Santos, Y. Auad, L. Nunes, N. Astrath, M. Baesso e T. Catunda, “Pump-induced refractive index changes in  $\text{Tb}^{3+}$  doped glasses,” *Journal of Luminescence*, v. 169, pp. 659–664, 2016, The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter



- (ICL'14), ISSN: 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.035>.
- [64] Y. Azlina, M. Azlan, M. Halimah, S. Umar, R. El-Mallawany e G. Najmi, “Optical performance of neodymium nanoparticles doped tellurite glasses,” *Physica B: Condensed Matter*, v. 577, p. 411 784, 2020, ISSN: 0921-4526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411784>.
- [65] A. Ródenas, C. Jacinto, L. R. Freitas, D. Jaque e T. Catunda, “Nonlinear refraction and absorption through phase transition in a Nd:SBN laser crystal,” *Phys. Rev. B*, v. 79, p. 033 108, 3 2009. DOI: [10.1103/PhysRevB.79.033108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.033108).