



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**  
**NÍVEL MESTRADO**

---

*Patricia Ysabel Poma Nuñez*

*Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminosilicato  
de Cálcio dopado com  $Tm_2O_3$*

***Orientador:***

*Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling*

***Co-orientador:***

*Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso*

*Patricia Ysabel Poma Nuñez*

*Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminosilicato  
de Cálcio dopado com  $Tm_2O_3$*

*Orientador:*

*Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling*

*Co-orientador:*

*Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso*

*Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do título de Mestre, pelo  
Programa de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Estadual de Maringá.*

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Héctor e Maria, pelo esforço que fizeram para  
criar e educar seus filhos, e continuar  
incentivando a importância da educação para  
assim transformar a sociedade*

## *Agradecimentos*

*A Deus, por todas as bênçãos recebidas ao longo de minha vida e em especial durante o desenvolvimento deste trabalho.*

*À minha família pela ajuda em todos os desafios enfrentados durante este trabalho. Em especial aos meus pais e irmãos, que ainda assim estando longe, sempre estão presentes em meu dia a dia.*

*Ao amigo, colega de trabalho Odón Aréstegui Sierra, por me ajudar no desenvolvimento do trabalho, e em especial por todo seu apoio, carinho e amor demonstrado durante todo este tempo juntos.*

*Ao Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling, pela orientação e ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso pela co-orientação, os quais me apoiaram e incentivaram durante este projeto de mestrado.*

*Aos Profs. Dr. Antonio Medina Neto e Dr. Antonio Carlos Bento pelo apoio e orientação durante estes anos.*

*Ao Prof. Dr. Pablo Guillermo Gonzáles Ormeño, por me incentivar em continuar os estudos de pós-graduação e por sua amizade.*

*Aos colegas e amigos do Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, e em especial ao Junior e ao Marcel pela amizade e por toda ajuda, meus sinceros agradecimentos.*

*A todos os funcionários do DFI, e em especial a Akiko Nisida, por sua ajuda durante todo este tempo.*

*Às agências financiadoras CNPq, Capes e Fundação Araucária - PR.*

## Resumo

Neste trabalho foram preparados vidros aluminosilicato de cálcio (CAS) com 34% em massa de  $\text{SiO}_2$  dopados com diferentes concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . As amostras foram preparadas a vácuo, com a finalidade de se eliminar a existência de moléculas  $\text{OH}^-$ , o que foi realizado em um forno especialmente construído para operar em altas temperaturas, até aproximadamente  $1600^\circ\text{C}$ . Os vidros CAS foram caracterizados comparando-se suas propriedades com as dos vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS), dopados com diferentes concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . O objetivo principal foi investigar a influência da concentração de  $\text{SiO}_2$  nas propriedades ópticas e térmicas dos vidros CAS e LSCAS dopados com íons  $\text{Tm}^{3+}$ . As medidas foram realizadas utilizando diversos métodos como luminescência e tempo de vida com excitação em 350nm e 465nm. Também foram realizadas medidas com a espectroscopia de Lente Térmica utilizando excitação em 465nm, para determinar a taxa de geração de calor nos dois vidros, CAS e LSCAS. Os resultados mostram que o aumento de sílica faz com que os íons  $\text{Tm}^{3+}$  no vidro apresentem menor mecanismo de relaxação cruzada entre os níveis  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ :  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$  se comparado ao vidro LSCAS. Esta observação foi confirmada a partir do aumento da emissão em  $\sim 800\text{nm}$  e da redução daquela em  $\sim 1,8\mu\text{m}$  no vidro CAS em relação ao medido para o LSCAS. Em conclusão, os resultados deste trabalho mostraram que o Vidro LSCAS é mais adequado para se obter alta taxa de emissão em  $\sim 1,8\mu\text{m}$ .

## Abstract

In this work we prepared calcium aluminosilicate glasses with 34wt% of SiO<sub>2</sub> (CAS) doped with different Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations. The samples were prepared under vacuum condition in order to eliminate the existence of OH<sup>-</sup> molecules. This was performed in a specially constructed furnace to operate at high temperatures, about 1600°C. The CAS glasses were characterized in conjunction with low silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glass doped with different Tm<sup>3+</sup> ions concentrations. The aim was to investigate the influence of the SiO<sub>2</sub> concentration on the optical and thermal properties of the CAS and LSCAS glasses doped with ions Tm<sup>3+</sup>. The characterization was realized using various methods, such as luminescence and lifetime measurements with excitation at 350nm and 465nm. Thermal Lens Spectroscopy was also performed with excitation at 465nm, to determine the fraction of energy converted into heat in both CAS and LSCAS glasses. The results showed that the increase of silica content results in lower cross relaxation processes between the <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>: <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> Tm<sup>3+</sup> levels as compared to those of the LSCAS glasses. This observation was confirmed through the increase in the ~800nm emission and reduction in that at ~1.8μm for the CAS in relation to LSCAS glasses. In conclusion, the results of this work showed that LSCAS is a better formulation when high emission at ~1.8μm is intended.

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Rede bidimensional de $A_2O_3$ em (a) um cristal e (b) na forma vítrea [26] .....	18
Figura 2.2 – Processos de cristalização e vitrificação em função da temperatura [19].....	20
Figura 2.3 – Etapas da remoção de OH- de uma amostra de alumino silicato de cálcio [9]....	21
Figura 2. 4 – Diagrama ternário CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ variando as concentrações de sílica, para a formação dos vidros aluminato de cálcio (a) preparadas em atmosfera com ar (~1800°C) por Shelby [35] e (b) preparadas a vácuo (~1600°C) por A. Steimacher [15] .....	22
Figura 2.5 – Funções de ondas radiais para o $Ce^{3+}$ [37].....	24
Figura 2.6 – Níveis de energia de alguns íons terras raras na configuração trivalente [39]...	25
Figura 2.7 – Desdobramento dos níveis de energia considerando o acoplamento intermediário [41] .....	26
Figura 2.8 – Processo de relaxação cruzada (RC) no Túlio entre $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ : $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ , e um processo de migração de energia (EM) [36].....	30
Figura 2.9 – Mostra a configuração eletrônica do Túlio, onde pode- se observar que o íon $Tm^{3+}$ na camada $4f$ apresenta 12 elétrons .....	31
Figura 2.10 – Diagrama dos níveis do $Tm^{3+}$ em vidro sílica, mostrando as possíveis absorções dos estados fundamental e excitados [36]. .....	32
Figura 3. 1 – Transiente do sinal da LT (a) divergente e (b) convergente.....	35
Figura 3. 2 – Configuração experimental da LT com os dois feixes, de excitação e de prova, no modo descasado.....	35
Figura 4.1 – Foto do forno a vácuo.....	39
Figura 4. 2 – Pesagem dos componentes e mistura no moinho.....	40
Figura 4. 3 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de Luminescência.....	42
Figura 4.4 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de Tempo de vida. ....	44
Figura 4.5 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de Lente Térmica.....	45
Figura 5.1 – Foto das amostras CAS dopadas com 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0% e 5.0 % em massa de $Tm_2O_3$ .....	48
Figura 5.2 – Espectro de absorção óptica das amostras CAS dopadas com 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5.0 % em massa $Tm_2O_3$ .....	49
Figura 5.3 – Área das bandas de absorção das amostras CAS em função da concentração de $Tm_2O_3$ . ....	49
Figura 5.4 – Diagrama de níveis dos vidros CAS dopados com $Tm^{3+}$ .....	50

Figura 5.5 – Espectros de emissão dos vidros (a) CAS e (b) LSCAS para cada concentração de $Tm^{3+}$ , com excitação em 350nm. Detalhes: A banda de emissão em ~480nm dos vidros (a) CAS e (b) LSCAS para cada concentração de $Tm^{3+}$ , com excitação em 350nm.....	51
Figura 5.6 – Diagrama dos níveis de energia do $Tm^{3+}$ no vidro CAS, excitado em 350nm. ...	52
Figura 5.7 – Mecanismo de população do estado $^1G_4$ (a) e do estado $^3H_4$ (b) ao ser excitado o estado $^1D_2$ com bombeio em 350nm. ....	53
Figura 5.8 – Espectro de Emissão dos vidros CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de $Tm_2O_3$ , excitado em 350nm. Detalhes: A banda de emissão em ~457nm dos vidros CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de $Tm_2O_3$ , com excitação em 350nm.....	54
Figura 5.9: – Intensidade da emissão em ~800nm das amostras vítreas de CAS e LSCAS em função da concentração do $Tm_2O_3$ , com excitação em 350nm. ....	55
Figura 5.10 – Espectro de emissão dos vidros (a) CAS e (b) LSCAS para cada concentração do $Tm^{3+}$ excitados em 465nm. Detalhes: A banda de emissão em 478nm dos vidros dos vidros (a) CAS e (b) LSCAS para cada concentração do $Tm^{3+}$ , com excitação em 465nm. ...	56
Figura 5.11 – Diagrama dos níveis de energia do vidro CAS dopado com $Tm^{3+}$ , ao ser bombeado em 465nm. ....	57
Figura 5.12 – Mecanismo de população no estado $^3H_4$ ao ser excitado no estado $^1G_4$ com 465nm. ....	58
Figura 5.13 – Espectros de Emissão do vidro CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de $Tm_2O_3$ , excitados em 465nm. Detalhes: A banda de emissão em ~478nm dos vidros CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de $Tm_2O_3$ , com excitação em 465nm.....	58
Figura 5.14 – Intensidade de emissão do pico de ~800nm nos vidros CAS e LSCAS em função da concentração de $Tm_2O_3$ , com excitação em 465nm.....	59
Figura 5.15 – Emissão em ~1,8 $\mu$ m para cada concentração de $Tm_2O_3$ , com bombeio em 803nm. Estas medidas foram realizadas na UFAL, no grupo de pesquisa do Prof. C. Jacinto. ....	60
Figura 5.16 – Curva de decaimento da luminescência para a amostra do vidro CAS dopada com 2% em massa de $Tm_2O_3$ . ....	61
Figura 5.17 – Tempo de vida do nível $^3H_4$ do $Tm^{3+}$ nos vidros CAS e LSCAS em função da concentração do $Tm^{3+}$ . Excitação em 350nm.....	63
Figura 5.18 – Intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, para o nível $^1G_4$ (~790nm) do vidro LSCAS em função da concentração de $Tm^{3+}$ , excitado em 465nm.....	64
Figura 5.19 – Intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, para o nível $^1G_4$ (~790nm) do vidro CAS em função da concentração de $Tm^{3+}$ , excitado em 465nm. ....	64



Figura 5.20: Tempo de vida em função da concentração do $Tm_2O_3$ , no nível $^1G_4$ (~652nm) do vidro CAS excitado em 465nm. ....	65
Figura 5.21 – Tempo de vida do nível $^3H_4$ (~800nm) em função da concentração do $Tm_2O_3$ , para os vidros CAS e LSCAS. Excitação em 465nm. ....	66
Figura 5.22 – Sinal de lente térmica da amostra de 2% em massa de $Tm_2O_3$ , com o respectivo ajuste teórico para o vidro CAS. ....	68
Figura 5.23 – Sinal de lente térmica da amostra de 2% em massa de $Tm_2O_3$ , com o respectivo ajuste teórico para o vidro LSCAS. ....	68
Figura 5.24 – Parâmetro $\theta$ em função da potência de excitação, em 465nm (a) vidro CAS e (b) vidro LSCAS, ambos dopados com 2% em massa de $Tm_2O_3$ . ....	69
Figura 5.25 – Coeficiente de absorção óptica para o comprimento de onda de 465nm em função da concentração de $Tm_2O_3$ . ....	70
Figura 5. 26 – Geração do calor em função da concentração do dopante para os vidros CAS e LSCAS. ....	72
Figura 5. 27 – Intensidade de emissão do pico de ~652nm nos vidros CAS e LSCAS em função da concentração de $Tm_2O_3$ , com excitação em 465nm. ....	74
Figura 5. 28 – Esquema dos mecanismos propostos, de emissão, geração de calor e relaxação cruzada para os vidros (a)CAS e (b) LSCAS com baixas concentrações de $Tm_2O_3$ , com excitação em 465nm. ....	75

## Índices de Tabelas

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos elementos lantanídeos [38] .....	23
Tabela 2.2 – Configuração dos números quânticos magnéticos do orbital 4f e os níveis fundamentais dos lantanídeos trivalentes [38].....	28
Tabela 2.3– Os spins de cor vermelha ao fazerem diferentes combinações nos buracos ativos geram os níveis de energia do Túlio.....	31
Tabela 4.1 – Composição das amostras com Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em porcentagem de massa.....	39
Tabela 5. 1 – Tempo de vida no nível <sup>1</sup> G <sub>4</sub> (~790nm) e <sup>3</sup> H <sub>4</sub> (~800nm) para os vidros LSCAS e CAS em função da concentração. Excitação em 350nm.....	62
Tabela 5. 2: Tempo de vida no nível <sup>1</sup> G <sub>4</sub> (~652nm) e <sup>3</sup> F <sub>3</sub> (~665nm) para os vidros LSCAS e CAS em função da concentração. Excitação em 465nm.....	65
Tabela 5. 3: Tempo de vida do nível <sup>3</sup> H <sub>4</sub> (~800nm) dos vidros LSCAS e CAS em função da concentração. Excitação em 465nm. ....	66
Tabela 5. 4 – Parâmetros utilizados para as medidas de Lente Térmica. V e M são parâmetros geométricos fixos no ajuste teórico. ....	67
Tabela 5. 5: Resultados experimentais obtidos de $\theta/P_e$ para os vidros CAS e LSCAS dopados com Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	69
Tabela 5.6 – Resultados experimentais de $A_e$ em 465nm para os vidros CAS e LSCAS, dopados com Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	71
Tabela 5.7 – Resultados experimentais do parâmetro $\varphi$ nomalizado, para os vidros CAS e LSCAS dopados com Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	72

## SUMARIO

*Resumo*

*Abstract*

*Lista de lustrações*

*Lista de Tabelas*

**Capítulo I – Introdução..... 13**

**Capítulo II – Fundamentação Teórica ..... 16**

2.1 Vidros ..... 16

    2.1.1 Breve Historia..... 16

    2.1.2 Definição do Vidro ..... 17

    2.1.3 Formação do Vidro..... 17

        2.1.3.1 Teoria Estrutural ..... 18

        2.1.3.2 Teoria Cinética ..... 19

2.2 Sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>..... 20

2.3 Vidros Dopados com Terras Raras..... 23

    2.3.1 Espectroscopia dos íons Terras Raras ..... 24

        2.3.1.1 Estrutura eletrônica..... 25

        2.3.1.2 Regras de seleção para os termos espectrais das terras raras..... 27

2.4 Interações nos Ions Terras Rara ..... 28

    2.4.1 Relaxação Cruzada ..... 29

2.5 Terra Rara Túlio ..... 30

**Capítulo III – Fundamentação das Técnicas de Caracterização ..... 33**

3.1 Espectroscopia de Absorção Óptica ..... 33

3.2 Luminescência e Tempo de Vida ..... 34

3.3 Espectroscopia de Lente Térmica ..... 34

    3.3.2 Modelo Teórico da Lente Térmica ..... 35

<b>Capítulo IV – Procedimento Experimental.....</b>	<b>38</b>
4.1 Preparação dos Vidros Aluminossilicatos de Cálcio .....	38
4.1.1 Equipamento para a preparação dos Vidros .....	38
4.1.2 Preparação .....	39
4.2 Caracterização das Amostras .....	41
4.2.1 Espectroscopia de Absorção óptica.....	41
4.2.2 Luminescência.....	42
4.2.2.1 <i>Materiais e Equipamentos</i> .....	42
4.2.2.2 <i>Arranjo Experimental</i> .....	42
4.2.2.3 <i>Procedimento</i> .....	43
4.2.3 Tempo de Vida de Luminescência .....	43
4.2.3.1 <i>Materiais e Equipamentos</i> .....	43
4.2.3.2 <i>Arranjo Experimental</i> .....	44
4.2.3.3 <i>Procedimento</i> .....	44
4.2.4 Lente Térmica.....	45
4.2.4.1 <i>Materiais e Equipamentos</i> .....	45
4.2.4.2 <i>Arranjo Experimental</i> .....	45
4.2.4.3 <i>Procedimento</i> .....	46
4.2.4.4 <i>Determinação da cintura do feixe</i> .....	46
<b>Capítulo V – Resultados e Discussões .....</b>	<b>48</b>
5.1 Amostras do vidro CAS dopadas com $Tm_2O_3$ .....	48
5.2 Espectros de Absorção óptica.....	48
5.3 Luminescência dos vidros CAS e LSCAS dopadas com $Tm^{3+}$ .....	50
5.3.1 Medida de Luminescência com feixe de excitação em 350nm .....	50
5.3.2 Medida de Luminescência com feixe de excitação em 465nm .....	55
5.4 Tempo de Vida dos vidro CAS e LSCAS dopados com $Tm^{3+}$ .....	60
5.4.1 Tempo de vida com feixe de excitação em 350nm .....	62
5.4.2 Tempo de vida com feixe de excitação em 465nm .....	63
5.5 Lente Termica em vidros CAS e LSCAS dopados com íon $Tm^{3+}$ .....	67
<b>Capítulo VI – Conclusões .....</b>	<b>76</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>77</b>

## Capítulo I

### Introdução

Em anos recentes, vidros e cristais dopados com  $Tm^{3+}$  têm atraído grande atenção devido às suas emissões desde  $0,35\mu m$  até  $\sim 2,3\mu m$ . A ocorrência de cada emissão depende dos mecanismos de transferência de energia entre os íons  $Tm^{3+}$ , como relaxação cruzada, migração de energia, conversão ascendente, processos não radiativos no material hospedeiro, entre outros [1,2].

Estas emissões têm grande potencial para aplicações em diversas áreas. Por exemplo, a banda em  $\sim 1,4\mu m$ , que para vidros com  $Tm^{3+}$  é larga e extensa, tem sido utilizada para amplificação óptica de interesse para telecomunicações. A emissão em  $\sim 1,8\mu m$  é de interesse para a fabricação de lasers para aplicações médicas, em razão do alto coeficiente de absorção óptica dos tecidos biológicos nesta faixa espectral [3].

O Laser é um instrumento que tem seu funcionamento baseado nas leis da Mecânica Quântica e dá origem a um feixe luminoso com propriedades excepcionais devido à forma como sua interação com os átomos ocorre [4]. O termo Laser é o acrônimo das palavras inglesas Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação), proposta no artigo “Infrared and optical maser”, publicado em 1958 por Artur L. Schawlow e Charles Townes. Sua descoberta tem proporcionado inúmeras aplicações desde pesquisas científicas mais fundamentais até na medicina e na odontologia [5,6].

Os componentes básicos para construção de um laser são: o sistema de bombeio, o qual transfere energia ao material que vai produzir a emissão estimulada; a cavidade ressonante ou óptica, que é o recinto onde se amplificará a radiação; e o meio ativo onde se produzirá a emissão estimulada de radiação. Este último componente é o foco de nossos estudos nesta dissertação [6].

O primeiro Laser de vidro foi desenvolvido em 1961 por Elias Snitzer [7] utilizando um vidro dopado com Neodímio, como meio ativo. Desde então novas composições de vidros dopados com terras raras têm sido estudadas com objetivo de melhorar suas propriedades físicas. Por exemplo, a baixa condutividade térmica dos materiais usados para laser pode reduzir o limiar de potência em razão da carga térmica gerada durante sua operação.

O Grupo de Estudos de Fenômenos Fototêrmicos (GEFF) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá tem desenvolvido diversas composições do vidro óxido aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS). Uma das aplicações de maior importância é a possível utilização de tais vidros como meio ativo de Laser com emissão no infravermelho próximo médio que podem ser utilizados nas áreas biomédicas e de telecomunicações. [8]

Os lasers que emitem comprimentos de onda na região de  $1,8\mu\text{m}$ , são adequados para uso na biomedicina porque a água e os tecidos biológicos têm alto coeficiente de absorção óptica nesta região espectral. Desenvolver lasers de vidro para esta região de energia facilitaria a realização de cirurgias proporcionando menor custo se comparado ao que pode ser feito com os lasers encontrados no mercado, que na sua maioria são fabricados com cristais dopados com terras raras [9].

O vidro LSCAS possui excelentes propriedades termo-ópticas como alta condutividade térmica [10], alta temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , boa resistência a choques térmicos e energia de fônons da ordem de  $800\text{cm}^{-1}$  [11,12]. O detalhe mais importante do vidro é que são feitos a vácuo, o que permite a remoção dos radicais  $\text{OH}^\cdot$  de sua estrutura. Possibilitando assim, que o processo de relaxação não radiativo devido às interações do íon terra rara com os radicais  $\text{OH}^\cdot$  pode ser desprezado e que sejam transparentes ao infravermelho até aproximadamente  $5,5\mu\text{m}$ . Estas propriedades já permitiram o desenvolvimento de lasers com as amostras dopadas com Nd ou com Yb [13, 14].

Não obstante, este vidro por ter baixa concentração de sílica e só poder ser obtido numa faixa estreita do diagrama de fase, em geral apresenta boa qualidade óptica, alto valor para o índice de refração e maior espalhamento óptico se comparado aos vidros silicatos. Para minimizar estes efeitos, nos últimos anos nosso grupo tem desenvolvido vidros aluminossilicato de cálcio com diferentes concentrações de sílica, denominados CAS. O processo de fusão também tem sido a vácuo para minimizar a presença de radicais  $\text{OH}^\cdot$ .

Entre as mudanças, notou-se uma melhora na qualidade óptica e maior transmitância na região do UV. No entanto, a janela de transparência no Infravermelho (IV) diminuiu e a energia de fônon da matriz aumentou ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ) [15]. É sabido que a energia de fônon pode interferir nos processos de emissão, diminuindo a eficiência quântica de luminescência e/ou alterando as taxas de transição entre os níveis emissores.

Com este novo vidro CAS, apresentamos um grande número de possibilidades de estudos, entre eles os de investigar a introdução de elementos terras raras e metais de transição em sua composição, tais como Ti, Cr, Nd, Mn, Er, Yb, Eu, Ho, Tm, entre outros. Portanto, o objetivo desse trabalho é investigar a influência da concentração de  $\text{SiO}_2$  sobre as propriedades ópticas e térmicas dos vidros CAS e LSCAS dopados com íons  $\text{Tm}^{3+}$ . Para isso, uma série de vidros CAS dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  foram preparadas. A caracterização foi realizada para se obter as propriedades ópticas e termo-ópticas. Serão realizadas comparações com os resultados obtidos nas amostras dos vidros LSCAS dopados com  $\text{Tm}^{3+}$ , já estudadas durante os trabalhos de doutoramento de J.H. Rohling [9] e S.M. Oliveira [16].

## Capítulo II

### Fundamentação Teórica

#### 2.1 Vidros

##### 2.1.1 Breve História

O vidro é um material que já era conhecido nos primórdios da civilização. Pode ser encontrado na natureza, sendo formados de vários tipos de rochas como resultado de fenômenos de altas temperaturas, tais como: erupções vulcânicas, descargas elétricas de um raio ou no impacto de meteoritos. Dependendo da composição presente, seu resfriamento rápido quando está na fase fundida, pode levar a formação da estrutura vítrea [17,18].

Métodos de fabricação de vidros já tinham sido descobertos na Mesopotâmia cerca de 4500 A.C. Este vidro consistia essencialmente na composição  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , que é semelhante às utilizadas nos vidros industriais modernos. Na época foi obtido pela fusão de areia com cinzas de plantas marinhas ou de minerais como o carbonato de sódio [18].

As técnicas de fabricação de vidros eram conhecidas por povos como egípcios, sírios, assírios, fenícios, babilônios, gregos e romanos [17]. Eram repassadas de geração em geração e guardados como segredos de família. Algumas delas, tais como a de produzir vidros vermelhos por inclusão de ouro na fundição se perdeu no tempo. No caso do vidro vermelho, a sua redescoberta só ocorreu centenas de anos depois, no final do século passado. As descobertas de combinações de vidros coloridos levaram a magníficas decorações nas janelas de vidro de muitas catedrais ao redor do mundo [19].

O livro *Arte Vetraria* publicado por Nery em 1612, apresenta um panorama do conhecimento de fabricação de vidro disponível naquela época. Ele foi traduzido para muitas línguas [18, 20].

Os inventos e descobertas científicas ao longo dos anos mostraram o quão importante foi a participação dos vidros na atividade humana. Com os avanços tecnológicos ocorreu uma melhor compreensão das propriedades físicas e químicas destes materiais, em especial devido ao seu uso na óptica, que criou muitas oportunidades para novas aplicações, como a invenção dos tubos de vidro a vácuo utilizado nos monitores de raios catódicos [18,19].



O desenvolvimento das fibras ópticas de vidro revolucionou a indústria de telecomunicação, substituindo os fios de cobre pelas fibras de vidro, um marco na história sobre a forma de transmitir dados. Além de aplicações tecnológicas o vidro possui papel estético e prático [21].

### **2.1.2 Definição de Vidro**

Muitos estudos sobre vidros foram realizados para definir o que é vidro, assim a Sociedade Americana de Testes de Materiais (A.S.T.M.), em 1945, define o vidro como “um produto inorgânico resultante de uma fusão que ao resfriar-se origina um material rígido sem a presença de cristalização” [22].

Em 1976, a o Conselho Nacional de Pesquisa dos Estados Unidos propôs uma definição mais completa para o vidro: “O vidro é por difração de raios X, um material amorfo que muda rapidamente as propriedades termodinâmicas em relação ao que ocorre nas suas fases cristalinas e líquidas” [23].

No entanto, embora uma definição definitiva para o termo vidro ainda não tenha sido encontrada, todas as existentes concordam que o vidro é "um material não cristalino (amorfo) que não possui periodicidade e nem simetria, que apresenta uma transição vítrea; e pode ser obtido por qualquer material orgânico, inorgânico ou metal, utilizando uma infinidade de técnicas de preparação" [21].

### **2.1.3 Formação do Vidro**

Das inúmeras tentativas para explicar a formação ou não dos vidros, podemos classificar duas abordagens: a) uma é baseada nas considerações estruturais, quando os vidros conhecidos tinham a sílica como componente principal. Esta abordagem é conhecida como teoria estrutural; b) como surgiram vidros que não tem sílica em sua composição, e com a hipótese de que qualquer material pode tornar-se vidro, foi necessário o desenvolvimento de uma nova teoria, chamada teoria cinética de formação [18, 19].

### 2.1.3.1 Teoria Estrutural

A Teoria Estrutural foi baseada nas observações de Golschmidt em 1926, na qual os vidros com fórmula  $A_mO_n$  formam-se mais facilmente quando a razão entre o raio iônico do cátion A e do raio iônico do oxigênio O , quer dizer  $r_A/r_O$  , encontra-se na faixa de 0,2 a 0,4. Nesta condição pode ocorrer a formação de cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, formando uma configuração tetraédrica durante o resfriamento [18, 24].

William H. Zachariasen , em 1932, procurou explicar porquê o número de oxigênios ao redor do cátion A (número de coordenações) favorecia a formação vítrea de vidros óxidos caracterizada por uma rede tridimensional, que não apresentava simetria nem periodicidade de longo alcance. Ele pretendia explicar ainda porquê os vidros apresentam as mesmas forças interatômicas que têm quando suas composições são preparadas na sua respectiva fase cristalina. Na Figura 2.1 temos representação proposta por Zachariasen de uma rede bidimensional de um cristal  $A_2O_3$ , e sua representação na forma vítrea [25].

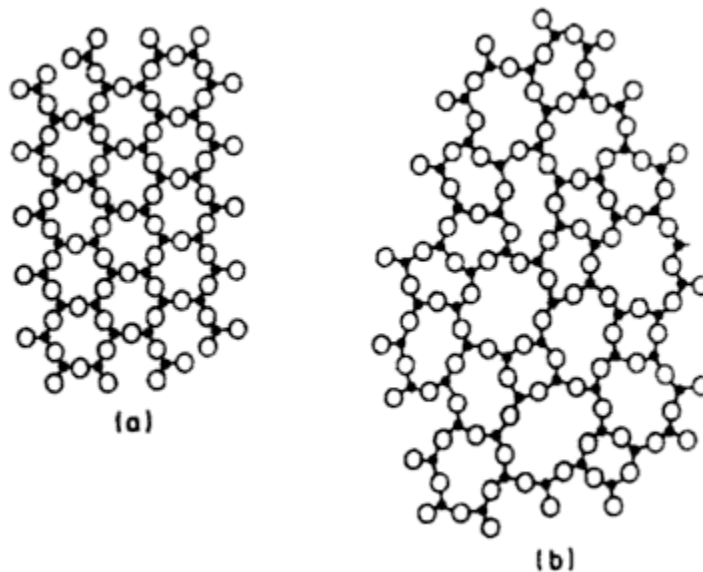


Figura 2.1 – Rede bidimensional de  $A_2O_3$  em (a) um cristal e (b) na forma vítrea [26]

Zachariasen estabeleceu um modelo estrutural e regras de formação dos vidros óxidos formado por fusão e resfriamento, conforme segue [26].

## CONSIDERAÇÕES PARA A FORMAÇÃO DOS VIDROS

- VIDROS  
OXIDOS  
SIMPLES**
1. O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois cátions.
  2. O número de átomos de oxigênio em torno dos cátions deve ser pequeno.
  3. O poliedro de oxigênio compartilha vértices, mas não faces e arestas.
  4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados, formando-se uma rede tridimensional.
- VIDROS  
OXIDOS  
EM  
GERAL**
5. A amostra deve conter uma alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios tetraédricos ou na forma de triângulos.
  6. Os tetraedros ou triângulos compartilham apenas vértices entre si.
  7. Alguns átomos de oxigênio se ligam com dois cátions da rede e não formam ligações com outros cátions.

### 2.1.3.2 Teoria Cinética

A formação do vidro pode ser entendida como uma medida da resistência do sistema cristalizar durante o resfriamento do fundido, esta resistência é acompanhada por variações bruscas nos parâmetros termodinâmicos [19].

O termo cristalização se refere a dois processos: nucleação e crescimento, estes dois processos devem ser lentos na formação do vidro, quer dizer que as velocidades de cristalização do líquido devem ser suficientemente baixas para que não ocorra cristalização ao resfriar-se [27].

Então, o líquido ao resfriar-se pode seguir dois caminhos, formar-se cristal ou vidro. Na Figura 2.2 mostramos o diagrama dos processos de cristalização e de verificação em função da temperatura.

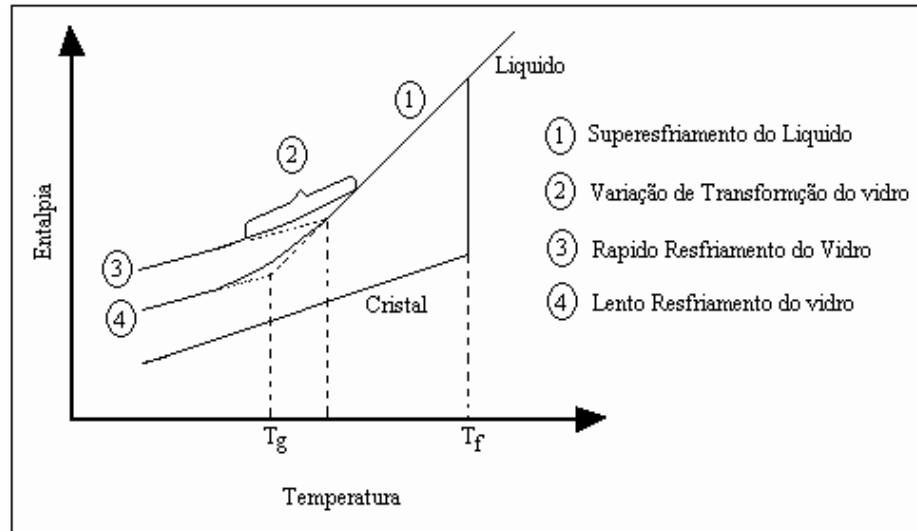


Figura 2.2 – Processos de cristalização e vitrificação em função da temperatura [19]

Nos vidros, a mudança de estado se inicia na temperatura de fusão ( $T_f$ ), encontrando-se na fase líquida; ao resfriarem-se os átomos tendem a buscar um ordenamento estrutural, mas quando a temperatura diminui rapidamente isto não ocorre. Assim, o estado termodinâmico não tem energia cinética suficiente para romper as barreiras das energias potenciais impostas, conseqüentemente as moléculas dos vidros apresentam um arranjo fixo e estruturalmente desordenado. A temperatura que isto ocorre é denominada de temperatura de transição vítrea, ( $T_g$ ). No intervalo  $T_f$  e  $T_g$ , onde a fase líquida passa a sólida, é chamado estado vítreo, o estado de transição vítrea [19]. Em conclusão, a teoria cinética de formação do vidro está relacionada com aspectos cinéticos de cristalização e aspectos termodinâmicos.

## 2.2 Sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

O vidro aluminato de cálcio foi sintetizado pela primeira vez por Shepherd e colaboradores [28] em 1909. Ao estudar o diagrama de fase do sistema binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eles observaram a formação de pequenas quantidades de vidro.

Stanworth [29] e Sum [30], em 1948-1949, sugeriram a introdução de pequenas quantidades de sílica no sistema binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como resultado houve aumento no intervalo de verificação e na estabilidade do vidro, permitindo a obtenção de grandes quantidades de vidro.

Foi observado que o vidro aluminossilicato de cálcio apresentava uma forte banda de absorção entre 2,7 $\mu$ m a 3,8 $\mu$ m; atribuída à absorção da água [31].

Davy [32], em 1978, desenvolveu a primeira composição do vidro aluminato de cálcio fundido a vácuo. Ele demonstrou que este processo de fusão minimizava as bandas de absorção óptica da água no infravermelho. Na Figura 2.3 se pode observar que a banda em torno de  $2,8\mu\text{m}$  diminui consideravelmente sua intensidade depois que a amostra é refundida a vácuo [9].

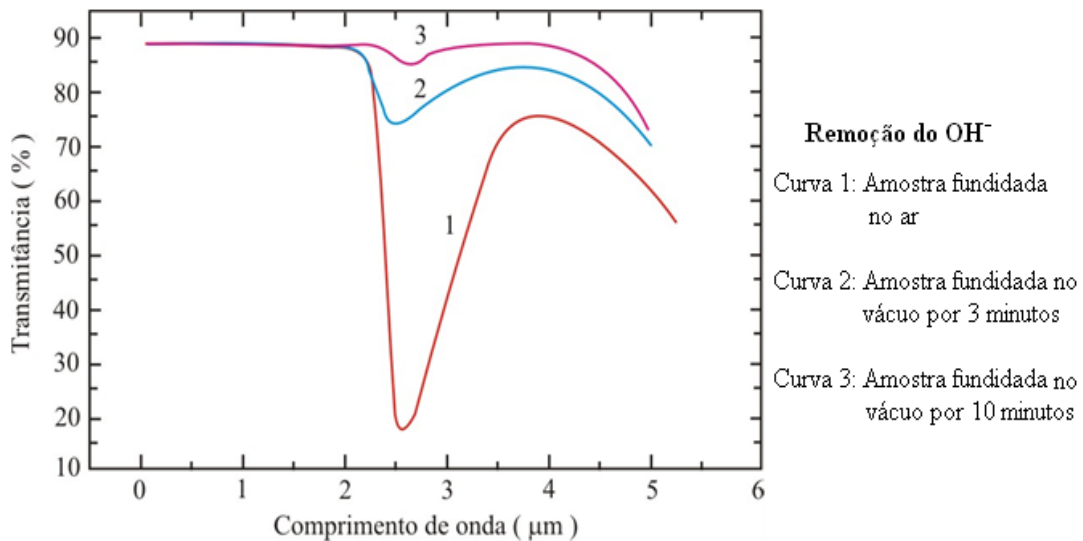


Figura 2.3 – Etapas da remoção de OH<sup>-</sup> de uma amostra de aluminato de cálcio [9].

Além disso, Davy mostra composições para o vidro aluminato do cálcio que apresentam transmittâncias no infravermelho que podem ser comparadas com as da safira, até  $\sim 6\mu\text{m}$ . Os constituintes do vidro que ele desenvolveu, em porcentagem de massa, são: 47,4% CaO, 41,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% SiO<sub>2</sub> e 4,1% MgO [32]. Esta composição que denominamos de LSCAS.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos sobre os vidros LSCAS. O primeiro que preparou amostras dopadas com terras raras foi desenvolvido por J.A. Sampaio [33]. As composições obtidas foram LSCAS com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Outros trabalhos com vidros LSCAS foram desenvolvidos no grupo GEF: A tese de doutorado de Jurandir Hillmann Rohling [9], a tese de doutorado de Paulo Toshio Udo [34], entre outros, mostraram resultados de altas taxas de luminescência em vidros com Neodímio, Itérbio, Hólmio e Túlio.

Os estudos dos vidros LSCAS apresentaram propriedades excelentes como condutividade térmica da ordem de  $15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , temperatura de transição vítrea da ordem de  $850^\circ\text{C}$ , resistência à pressão da ordem de  $90 \text{ MPa}$ , janela de transmitância óptica do ultravioleta até o infravermelho ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ), etc [11,15].

Em parceria com o Prof. Luiz Antonio de Oliveira Nunes, do Instituto de Física de São Carlos, foi obtido o primeiro laser com este vidro LSCAS, dopado com 2% em massa de  $\text{Nd}^{3+}$ . A emissão ocorreu em  $1,077 \text{ nm}$  [13,14].

As composições em torno da formulação do vidro LSCAS preparadas no ar a temperatura de  $\sim 1800^\circ\text{C}$  e a vácuo na temperatura de  $\sim 1600^\circ\text{C}$  foram desenvolvidas por Shelby [35] e na tese de A. Steimacher [15], respectivamente, conforme mostram os diagramas de fase ilustrados na Figura 2.4.

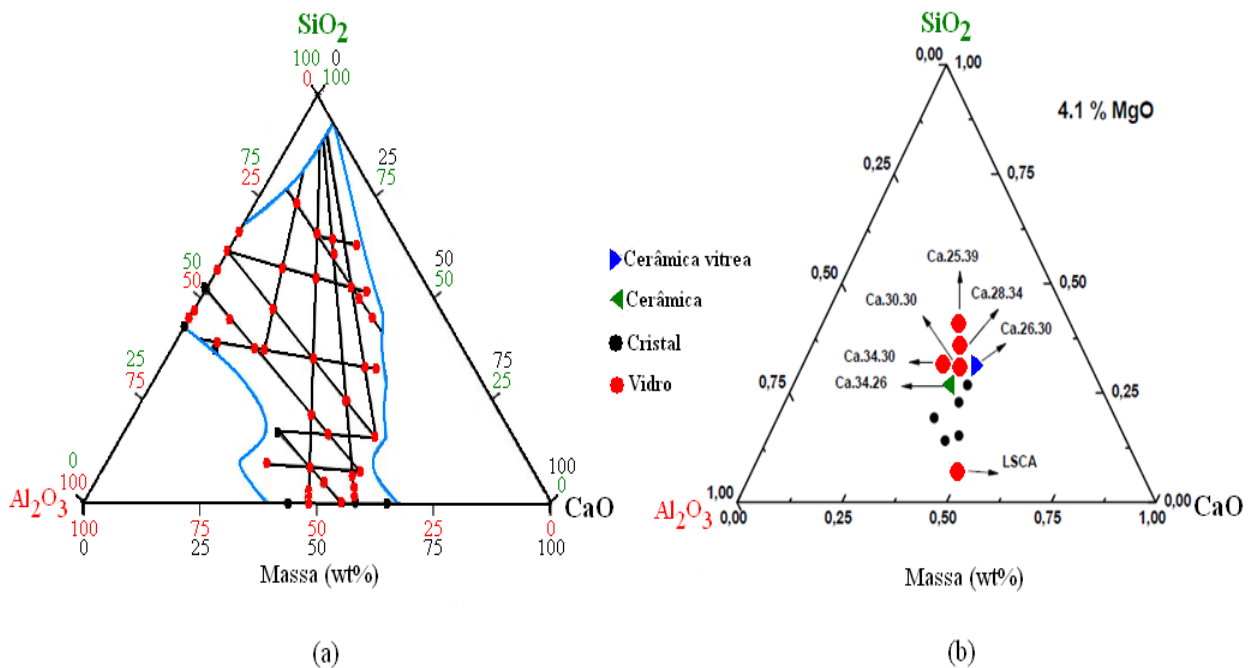


Figura 2. 4 – Diagrama ternário  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  variando as concentrações de sílica, para a formação dos vidros aluminato de cálcio (a) preparadas em atmosfera com ar ( $\sim 1800^\circ\text{C}$ ) por Shelby [35] e (b) preparadas a vácuo ( $\sim 1600^\circ\text{C}$ ) por A. Steimacher [15]

Neste trabalho, escolhemos a composição com 34% em massa de  $\text{SiO}_2$  para realizar as dopagens com Túlio, em razão da excelente qualidade óptica das amostras.

### 2.3 Vidros Dopados com Terras Raras

A fim de mostrar o comportamento dos íons terras raras nos vidros é necessário compreender suas propriedades espectroscópicas. Os elementos terras raras são categorizados por um grupo de 15 elementos conhecidos como lantanídeos e são mais estáveis quando estão em sua forma ionizante trivalente [36].

A ionização trivalente preferencialmente remove os elétrons dos orbitais  $6s$  e  $5d$ , deixando uma configuração eletrônica idêntica a do Xenônio mais um certo número de elétrons na camada  $4f$ , quer dizer:  $[Xe]4f^N$  ou  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4d^{10} 4f^N 5s^2 5p^6$  e  $6s^0$ , em que  $N=1, 2, 3 \dots 14$ . [37]. Na Tabela 2.1 apresentamos os elementos lantanídeos, com a configuração eletrônica dos átomos e dos íons.

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos elementos lantanídeos [38]

Z	Símbolo	Elemento	Configurações eletrônicas dos íons trivalentes	Configurações eletrônicas				
				4f	5s	5d	5p	6s
57	La	Lantânio	$[Xe]4f^0$	0	2	6	1	2
58	Ce	Cério	$[Xe]4f^1$	1	2	6	1	2
59	Pr	Praseodímio	$[Xe]4f^2$	3	2	6		2
60	Nd	Neodímio	$[Xe]4f^3$	4	2	6		2
61	Pm	Promécio	$[Xe]4f^4$	5	2	6		2
62	Sm	Samário	$[Xe]4f^5$	6	2	6		2
63	Eu	Európio	$[Xe]4f^6$	7	2	6		2
64	Gd	Gadolínio	$[Xe]4f^7$		2	6	1	2
65	Tb	Térbio	$[Xe]4f^8$	9	2	6		2
66	Dy	Disprósio	$[Xe]4f^9$	0	2	6		2
67	Ho	Hólmio	$[Xe]4f^{10}$	1	2	6		2
68	Er	Érbio	$[Xe]4f^{11}$	2	2	6		2
69	Tm	Túlio	$[Xe]4f^{12}$	3	2	6		2
70	Yb	Itérbio	$[Xe]4f^{13}$	4	2	6		2
71	Lu	Lutécio	$[Xe]4f^{14}$	4	2	6	1	2

Os elétrons na camada  $4f$  são blindados por aqueles das camadas  $5s$  e  $5p$ , ilustrado na Figura 2.5. Isto possibilita que os elementos terras raras não sofram influência significativa do campo cristalino onde estão incorporados, permitindo a ocorrência de transição óptica entre os níveis internos  $4f-4f$ , gerando espectros de absorção e emissão [36, 37, 38]. A Figura 2.5 mostra um exemplo no qual as funções de onda radiais para o  $Ce^{3+}$  ilustram a blindagem da camada  $4f$  pelos elétrons  $5s$  e  $5p$ .

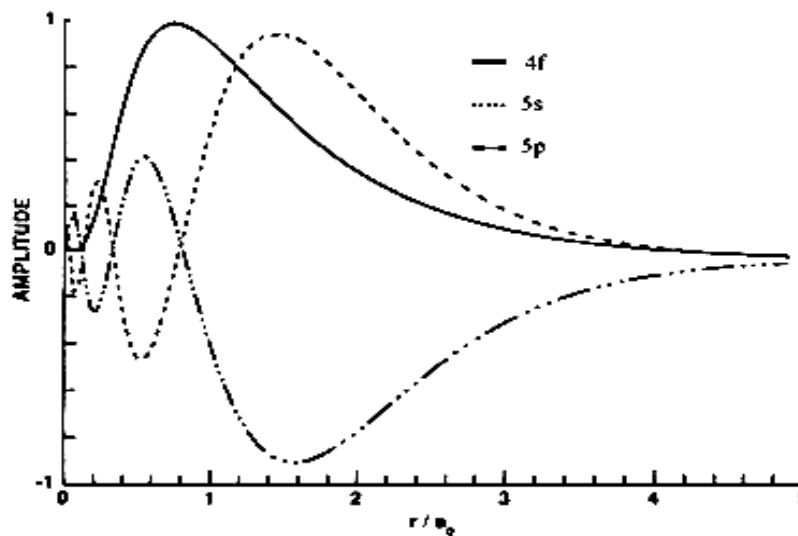


Figura 2.5 – Funções de ondas radiais para o  $Ce^{3+}$  [37]

### 2.3.1 Espectroscopia dos íons Terras Raras

Os elétrons da camada  $4f$  definem as propriedades ópticas dos diferentes íons terras raras. Estes apresentam grandes números de níveis de energia dependendo da matriz onde estão incorporados, podendo gerar bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta. Os níveis de energia e as transições dos íons terras raras trivalentes mais utilizados na confecção de lasers são mostrados na Figura 2.6 [9, 39].



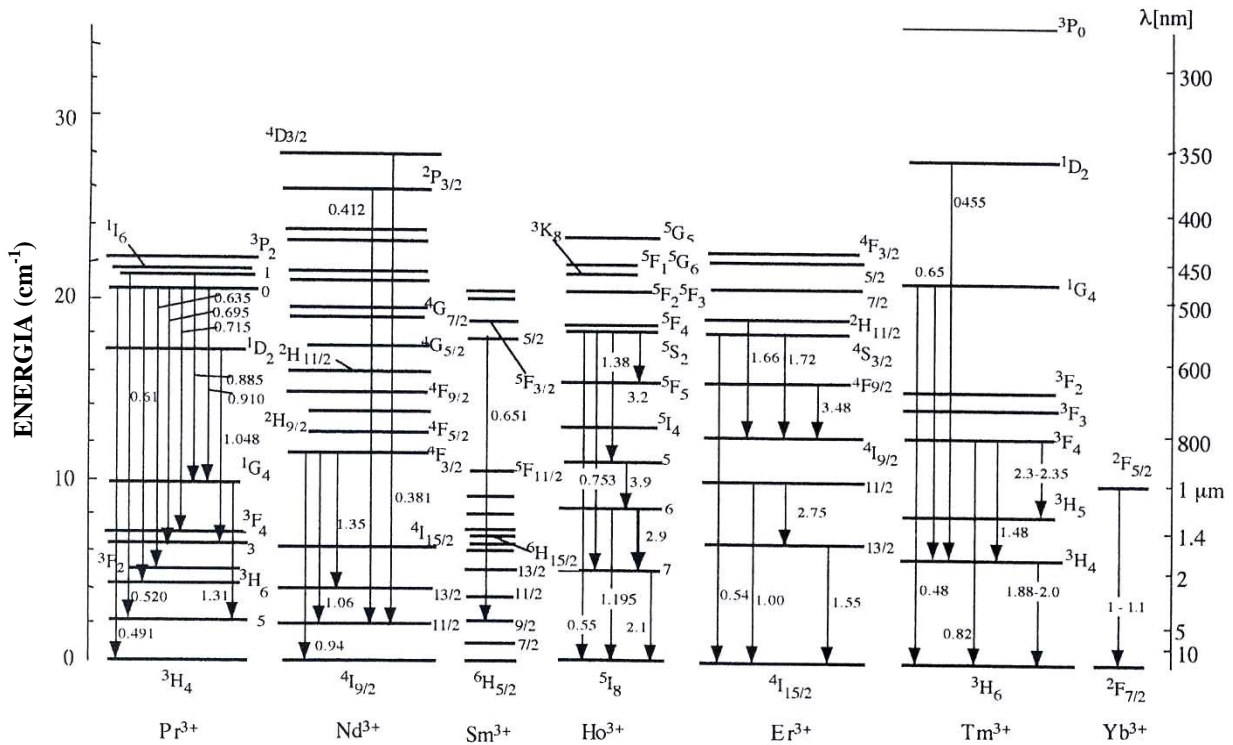


Figura 2.6 – Níveis de energia de alguns íons terras raras na configuração trivalente [39]

### 2.3.1.1 Estrutura eletrônica

Os níveis de energia  $4f^N$  surgem de várias interações eletrônicas e podem ser encontrados resolvendo-se a equação de Schrödinger dependente do tempo. As interações fracas da camada  $4f$  com elétrons de outros íons permitem que a Hamiltoniana de íon livre ( $H_{ion\ livre}$ ) em um sólido hospedeiro possa ser escrita como:

$$H_{ion\ livre} = H_{cf} + H_{so} + H_{rc} \quad (2.1)$$

Em que:

$H_{cf}$  é a hamiltoniana do campo cristalino que descreve a interação de um elétron orbitando o núcleo com o campo simétrico central efetivo de todos os outros elétrons.

$H_{rc}$  descreve a interação de Coulombiana da força central dos elétrons  $4f$ . O termo  $H_{rc}$  causa separação nos estados orbitais eletrônicos  $4f^N$ , resultando em um número de estados diferentes com energias caracterizadas pelo número quântico angular (L) e pelo spin (S). O acoplamento Russell - Saunders (acoplamento LS) é o mais frequentemente usado para descrever os estados dos lantanídeos.

Neste esquema se representa os distintos níveis de energias ou termos espectrais de um átomo usando o valor dos números quânticos L e S em um símbolo:

$$^{2S+1}L$$

Em que: O número quântico L se designa pelas letras maiúsculas, S, P, D, F, G, H, I, K, etc. que corresponde aos números 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, etc. respectivamente.

O expoente  $2S+1$  na notação espectroscópica se denomina multiplicidade.

O termo  $H_{so}$  representa o acoplamento spin - orbita dos estados LS. O termo espectral fica  $^{2S+1}L_J$ . No caso dos íons terras raras, o acoplamento spin - orbita e as separações das interações de Coulomb podem ser da mesma ordem de magnitude, o que resulta que L e S nem sempre têm sido bons números quânticos e os autoestados do sistema têm sido a superposição dos estados de Russell-Saunders (acoplamento LS). A situação é conhecida como acoplamento intermediário [36,40]. A Figura 2.7 mostra o desdobramento dos níveis de energia gerados pelas diferentes interações na Hamiltoniana do íon livre.

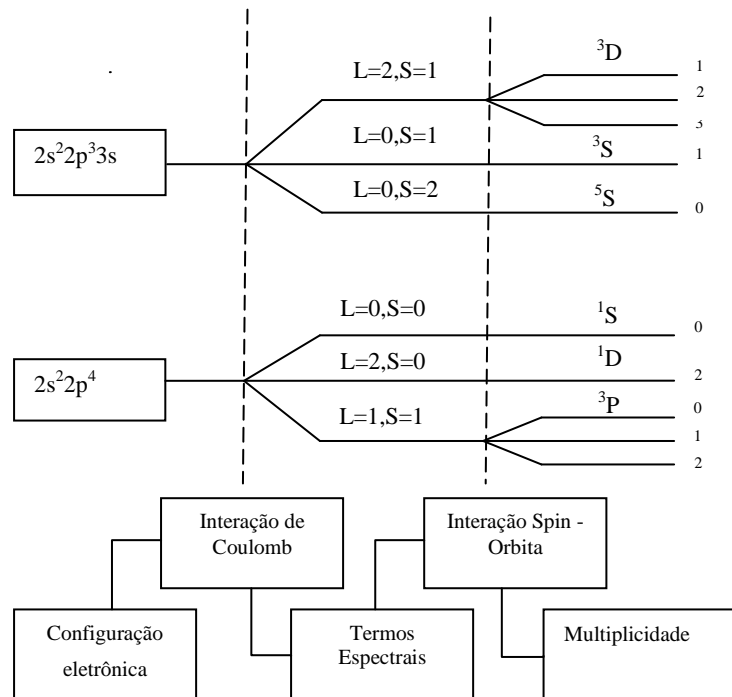


Figura 2.7 – Desdobramento dos níveis de energia considerando o acoplamento intermediário [41]

### 2.3.1.2 Regras de seleção para os termos espectrais dos íons terras raras

Os elétrons da camada 4f dos elementos lantanídeos apresentam grande número de termos espectrais e níveis de energia. Porém, muitas transições entre diferentes níveis de energia são proibidas. Para serem permitidas as transições devem satisfazer as seguintes regras [36, 38]:

#### 1. Princípio de exclusão de Pauli

O princípio de exclusão de Pauli reduz drasticamente o número de termos espectrais possíveis para orbitais equivalentes, quer dizer, dois elétrons não devem ter o mesmo valor do momento de spin ( $m_s$ ) e do momento orbital ( $m_l$ ) [41].

#### 2. Regra de Hund

Após o princípio de exclusão de Pauli é necessário ordenar os termos espectrais segundo suas energias. Hund propôs regras para determinar as posições relativas dos termos espectrais com valores definidos de L e/ou S que se originam nas mesmas configurações. Estas regras se conhecem hoje como Regra de Hund para o acoplamento LS. As regras são [34, 41]:

##### a) Regra do Máximo S

Entre os termos espectrais originados em orbitais equivalentes, os da energia mais baixa são aqueles de mais alta multiplicidade (máximo valor de S).

##### b) Regra do Máximo L

Dos termos espectrais com a mesma multiplicidade, que se originam em orbitais equivalentes, o mais baixo é aquele com o maior valor do momento angular orbital (máximo de L).

##### c) Regra do Máximo J

Para os termos que apresentam a mesma multiplicidade e valor de S, o valor mínimo da energia corresponde a:

- Se a camada tem a metade ou menos de seus elétrons, o mais baixo em energia é aquele com o valor de J menor, isto é  $J = |L - S|$ .
- Se a camada tem mais da metade de seus elétrons, o mais baixo em energia é aquele com o valor de J maior, isto é  $J = |L + S|$ .

A partir das regras de seleção e estruturas eletrônicas, podemos obter as configurações dos números quânticos magnético do orbital  $4f$  e termos espectrais do estado fundamental dos lantanídeos trivalentes que são listados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Configuração dos números quânticos magnéticos do orbital  $4f$  e os níveis fundamentais dos lantanídeos trivalentes [38].

Ion	$4f^N$	Numero quântico magnético de orbital $4f$							L	S	J	Termo do espectro do estado fundamental
		3	2	1	0	-1	-2	-3				
											$J =  L - S $	
La <sup>3+</sup>	0								0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>
Ce <sup>3+</sup>	1	↑							3	1/2	5/2	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>
Pr <sup>3+</sup>	2	↑	↑						5	1	4	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>
Nd <sup>3+</sup>	3	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
Pm <sup>3+</sup>	4	↑	↑	↑	↑				6	2	4	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>
Sm <sup>3+</sup>	5	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>
Eu <sup>3+</sup>	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>
											$J =  L + S $	
Gd <sup>3+</sup>	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
Tb <sup>3+</sup>	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>
Dy <sup>3+</sup>	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>
Ho <sup>3+</sup>	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	8	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>
Er <sup>3+</sup>	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	3/2	15/2	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
Tm <sup>3+</sup>	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
Yb <sup>3+</sup>	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1/2	7/2	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
Lu <sup>3+</sup>	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

## 2.4 Interações dos íons terras raras

Uma característica importante dos íons terras raras em materiais hospedeiros é o fenômeno de interação íon-íon. Quando as concentrações são significativamente baixas os íons são distribuídos uniformemente na matriz do vidro, fazendo com que a distância inter-iônica seja grande, evitando a interação íon-íon. No entanto, quando a concentração é relativamente alta, o espaçamento dos íons pode tornar-se bastante pequeno havendo interação entre eles. Este processo pode ocorrer a partir da interação entre íons iguais ou diferentes [40].

A mudança de interação de íon a íon pode ocorrer se suas funções de onda eletrônica se superpõem, ou por meio de interações multipolares, elétrica e magnética. A interação íon-íon devido à interação multipolar entre os íons terras raras vizinhos tem sido muito estudada; o primeiro a introduzir um tratamento detalhado foi Förster [42] com o formalismo de transferência de energia em moléculas envolvendo a interação de dipolo-dipolo elétricos.

Dexter [43] (1953) e Kushida [44] (1973), consideraram o papel do dipolo-dipolo elétricos, dipolo-quadrupolo elétricos, e as mudanças de interações; para obter expressões para as probabilidades de transição e para a luminescência em função da concentração. Neste modelo dois íons próximos são rotulados como doador (D), que é um íon excitado; e outro como receptor (A), inicialmente não excitado.

### 2.4.1 Relaxação Cruzada

Em geral a transferência de energia tem lugar entre um par de íons. A relaxação cruzada é uma forma particular de transferência de energia entre íons. Este é um processo no qual a energia de excitação de um íon (Doador) decai de um estado to excitado transferindo parte de sua energia a um íon próximo (Aceitador), que inicialmente pode estar em seu estado fundamental ou em um estado excitado, levando-lhe a outro nível .

O processo tem sido descrito pela teoria de transferência de energia de Dexter, por meio de uma descrição mais completa fornecida por Inokutti e Hirayama, na qual a relaxação cruzada só depende de duas condições [36, 40]:

**Relação de doadores e aceitadores:** Um excesso de receptores resulta numa transferência direta de doador para receptor. Com um excesso de doadores, a energia é transferida principalmente por migração entre os doadores até encontrar um receptor.

**Temperatura de ambiente de acolhimento:** A relaxação cruzada é geralmente de um processo assistido por de fônons. Os fônons podem fornecer uma energia adicional para minimizar as energias descasadas entre as transições acopladas. Uma redução na temperatura reduzirá o número de fônons disponíveis onde a transferência entre as transições com energias descasadas reduzirá a taxa de transferência de energia [40].

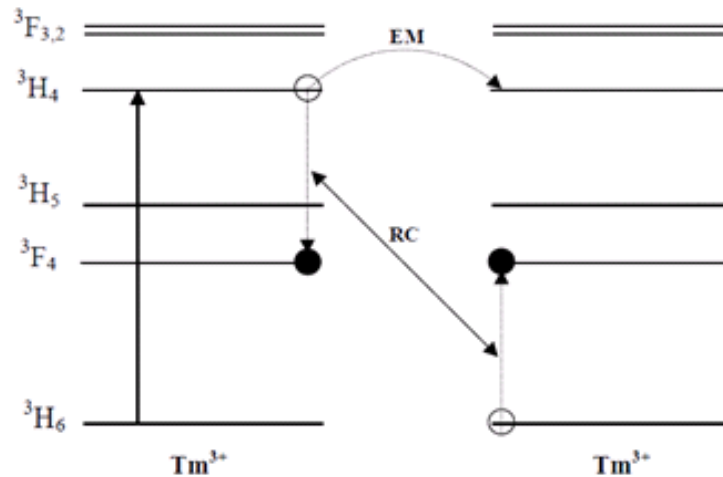


Figura 2.8 – Processo de relaxação cruzada (RC) no Túlio entre  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ :  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ , e um processo de migração de energia (EM) [36].

Na Figura 2.8 apresentamos o processo de relaxação cruzada. O íon Túlio excitado no nível  ${}^3\text{H}_4$  interage com um íon vizinho no estado fundamental  ${}^3\text{H}_6$ ; o íon excitado transfere parte de sua energia para outro no estado fundamental, deixando ambos no estado intermédio  ${}^3\text{F}_4$ . Nas transições  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  suas energias são descartadas, então é necessário a emissão de um fônon para completar o processo [36].

## 2.5 Terra Rara Túlio

O terra rara Túlio tem como característica principal a possibilidade de emissão fluorescente na região do infravermelho médio em torno de  $1,8\mu\text{m}$ , devido à transição  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ; sendo de grande interesse para a fabricação de laser de estado solido.

O Túlio é um elemento químico que foi descoberto pelo químico Sueco Per Teodo Cleve em 1879. Ele é o elemento 33 dos lantanídeos; seu número atômico é 69 e seu símbolo é Tm [45].

Em sua configuração eletrônica ele apresenta 13 elétrons na camada  $4f$ . Como seu estado de oxidação é  $3+$ , então ele perde três elétrons restando apenas 12 elétrons na camada  $4f$ , como se pode observar na Figura 2.9.

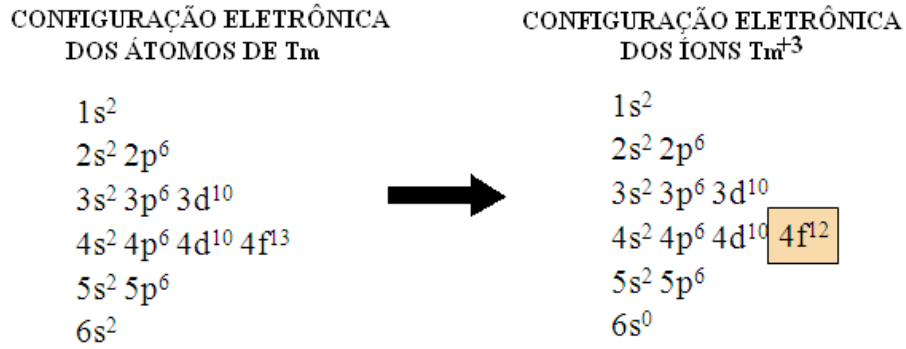


Figura 2.9 – Mostra a configuração eletrônica do Túlio, onde pode-se observar que o íon Tm<sup>3+</sup> na camada 4f apresenta 12 elétrons

Na Tabela 2.3 mostra-se os 12 elétrons distribuídos na camada 4f seguindo o princípio de exclusão de Pauli para spin paralelo (↑↑) e antiparalelo (↑↓), apresentando dois buracos opticamente ativos que originam o estado fundamental e os níveis de energia do Túlio.

Tabela 2.3– Os spins de cor vermelha ao fazerem diferentes combinações nos buracos ativos geram os níveis de energia do Túlio.

	Numero quântico magnético de orbital 4f							L	S	J =  L+S	<sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>
	3	2	1	0	-1	-2	-3				
Spin paralelo	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6, 5, 4	<sup>3</sup> H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> H <sub>4</sub>
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	3	1	4, 3, 2	<sup>3</sup> F <sub>4</sub> , <sup>3</sup> F <sub>3</sub> , <sup>3</sup> F <sub>2</sub>
	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	1	1	0, 1, 2	<sup>3</sup> P <sub>0</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> , <sup>3</sup> P <sub>2</sub>
Spin antiparalelo	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	6	0	6	<sup>1</sup> I <sub>6</sub>
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		4	0	4	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>
	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓	2	0	2	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Depois de obter os níveis de energia, é necessário utilizar a Regra de Hund para distribuir-los em função de suas energias, como mostrado na Figura 2.10.

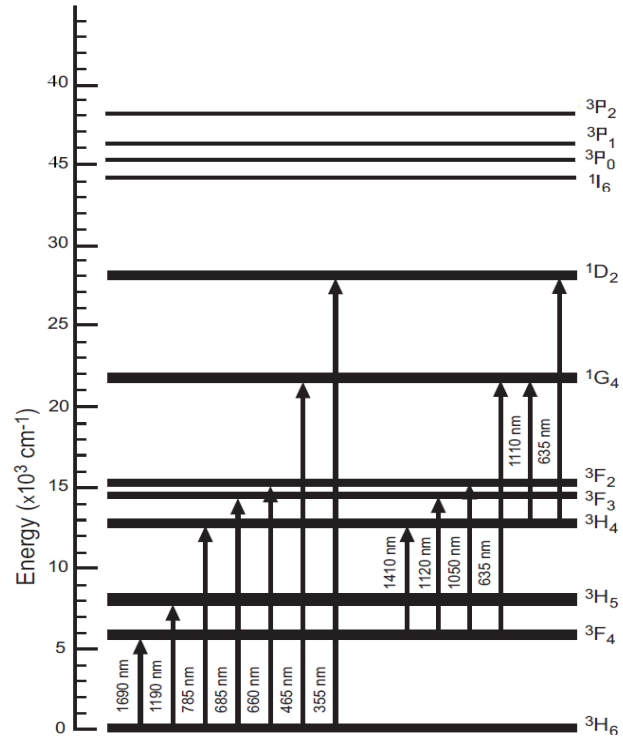


Figura 2.10 – Diagrama dos níveis do  $Tm^{3+}$  em vidro sílica, mostrando as possíveis absorções dos estados fundamental e excitados [36].



## Capítulo III

### Fundamentação das Técnicas de Caracterização

#### 3.1 Espectroscopia de Absorção Óptica

O processo de absorção de fótons por um sistema atômico qualquer exige a presença do campo de radiação, e é denominado de absorção induzida. A absorção do fóton de radiação irá excitar os átomos de um estado fundamental para um estado eletrônico de energia maior. Portanto, o espectro de absorção é composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição [47].

A intensidade de absorção está definida a partir da grandeza chamada transmitância ( $T$ ), que é a razão entre a intensidade de luz incidente ( $I_i$ ) e a transmitida ( $I_0$ ):

$$T = \frac{I_i}{I_0} \quad (3.1)$$

A partir da transmissão óptica é possível obter o coeficiente de absorção óptica. A radiação ao penetrar a amostra decai exponencialmente com o aumento do caminho percorrido no material ( $L$ ) que é proporcional à absorbância ( $A$ ). Este fenômeno é conhecido como lei de Beer-Lambert, que desconsidera os efeitos de reflexão, refração e espalhamento.

Então podemos expressar a lei de Beer-Lambert da seguinte forma:

$$I_i = I_0 e^{-A} \quad (3.2)$$

Em que  $A = A_e L$ ,  $A_e$  é o coeficiente de absorção óptica,  $L$  é a espessura do material. Relacionando a Lei de Beer-Lambert com a transmitância obtemos a absorbância [48]:

$$A = \text{Ln} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3.3)$$

Da equação 3.3 podemos obter o coeficiente de absorção óptica, dividindo a absorbância pela espessura da amostra:

$$A_e = \frac{1}{L} \text{Ln} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3.4)$$

### 3.2 Luminescência e Tempo de Vida

A luminescência ou espectroscopia de emissão consiste em excitar a amostra com radiação eletromagnética, tal que apresenta transferência de energia de radiação entre os elétrons do íon, assim excitando os elétrons do estado fundamental a um estado excitado. A emissão do fóton (luminescência) realiza-se quando um elétron no estado excitado retorna a seu estado fundamental, quer dizer, libera energia (fóton), o qual é medido [49].

O tempo de vida ( $\tau$ ) de um íon excitado é o tempo de decaimento necessário para que o nível excitado reduza de  $\frac{1}{e}$  sua população inicial [38].

### 3.3 Espectroscopia de Lente Termica

A espectroscopia de lente térmica é um método de alta sensibilidade utilizado para medir a absorção óptica e propriedades termo-ópticas de matérias, tendo como fundamento a mudança do estado térmico da amostra devido à incidência de uma radiação eletromagnética. Esta incidência provoca o aquecimento da amostra, produzindo variações em parâmetros termodinâmicos, ópticos e mecânicos [34].

No ano de 1964, os pesquisadores R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, J. P. Gordon, R. S. Moore e J. R. Whrinnerey [49,50] observaram que quando a luz de um laser é absorvida pela amostra, ocorre geração de calor aumentando sua temperatura e mudando seu índice de refração. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente convergente ou divergente, de onde provém o termo *Lente Térmica* (LT).

Desde então muitos pesquisadores se dedicaram a desenvolver modelos teóricos para a Espectroscopia de Lente Térmica visando descrever o efeito e permitir estudos quantitativos de propriedades ópticas e térmicas de materiais transparentes [51]. No ano de 1992, J. Shen [52] e colaboradores generalizaram um modelo teórico para a configuração descasada, o qual pode ser utilizado para estudos quantitativos de materiais.

As propriedades termo-ópticas possíveis de se medi com a técnica de LT são: Difusividade Térmica ( $D$ ), Condutividade Térmica ( $\kappa$ ), Taxa de variação do caminho óptico com a temperatura  $ds/dT_{LT}$ , e no caso de amostras luminescentes, a eficiência quântica de Luminescência  $n$  [53].

O parâmetro  $ds/dt$  descreve a distorção induzida termicamente em um feixe laser quando este passa pelo material. Ele pode ser negativo se o efeito da LT produzir uma lente divergente ou positiva se produzir uma lente convergente, como mostrado na Figura 3.1(a) e na Figura 3.1(b), respectivamente [54].

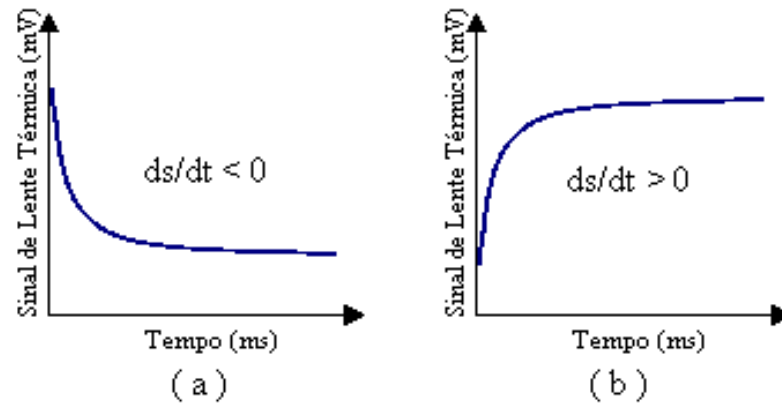


Figura 3. 1 – Transiente do sinal da LT (a) divergente e (b) convergente

### 3.3.2 Modelo Teórico da Lente Térmica

O modelo apresentado por Shen [52] e colaboradores, utilizado neste trabalho para análise dos dados, consiste em utilizar dois feixes lasers. O primeiro de potência baixa e com maior diâmetro na amostra, é denominado laser de prova, e um segundo feixe mais intenso e focado, para provocar a variação de temperatura, chamado laser de excitação. Na Figura 3.2 mostra-se a configuração de LT no modo descasado, com a especificação dos parâmetros geométricos da montagem.

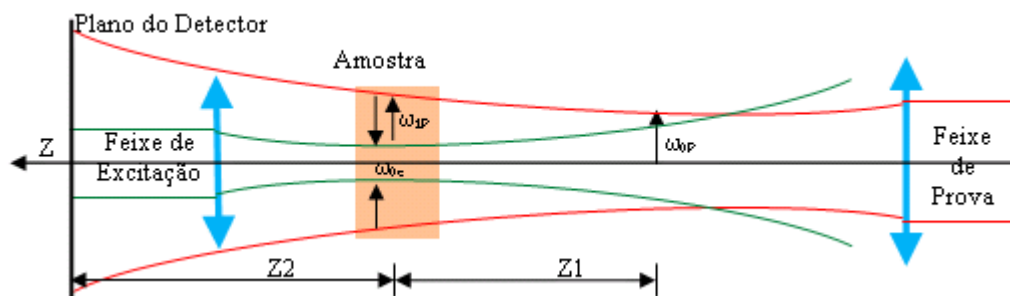


Figura 3. 2 – Configuração experimental da LT com os dois feixes, de excitação e de prova, no modo descasado.

A propagação do laser de prova através da LT gerada pelo feixe de excitação resulta na alteração da sua intensidade no centro do feixe. A posição da cintura do feixe de prova é definida ao longo do eixo  $z$ , enquanto a amostra é posicionada em  $z_1$ . O plano do detector é posicionado em  $z_1 + z_2$ .

O raio do feixe de prova na sua cintura é definido como  $\omega_{0P}$ , sendo  $\omega_{1P}$  o raio do feixe de prova na posição da amostra e  $\omega_{0e}$  é o raio do feixe de excitação na amostra.

O desenvolvimento do modelo proposto por Shen segue três passos básicos:

- i. Utilizando a equação de difusão de calor em um meio isotrópico obtém-se uma expressão para a distribuição radial de temperatura no material, dada por [55]:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{c_p \pi \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{I}{1+(2t/t_c)} \exp\left\{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2 [1+(2t/t_c)]}\right\} dt \quad (3.5)$$

Sendo que,  $A_e$  é o coeficiente de absorção óptica,  $P_e$  é a potência do laser de excitação e  $t_c$  é a constante de tempo característica que governa a formação da lente térmica. Pode ser expressa por  $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D$ . Em que  $D$  é a difusividade térmica da amostra e pode ser expressa por  $D = \kappa / c_p \rho$ , sendo  $\kappa$  a condutividade térmica,  $c_p$  o calor específico e  $\rho$  a densidade de massa do material [56].

- ii. Em seguida escreve-se a expressão para o índice de refração, proveniente do aumento de temperatura devido à absorção da energia do laser de excitação.
- iii. Finalmente, calcula-se a distribuição de intensidade,  $I(t)$ , do campo elétrico do feixe de prova no detector, utilizando-se a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff. Esta variação de intensidade, causada pela LT, pode ser escrita da seguinte forma:

$$I(t) = I_0 \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{\left[ 1 + 2m^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.6)$$

Em que,  $I_0$  é o valor de  $I(t)$  quando  $t$  ou  $\theta$  são iguais a zero.

A equação (3.6) é uma equação analítica que descreve a variação temporal do sinal de LT no detector, que é usada como equação para ajustar os dados experimentais de LT na configuração descasada, sendo  $\theta$  e  $t_c$  parâmetros ajustáveis [56, 57], em que:

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{\kappa \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right)_{LT} \varphi \quad (3.7)$$

O parâmetro termo-óptico  $\theta$  é proporcional a diferença de fase do feixe de prova entre  $r=0$  e  $r=\sqrt{2}\omega_{0e}$ , induzida pela lente térmica, que fornece informação sobre as características térmicas e ópticas da amostra. ( $\lambda_p$ ) é o comprimento de onda do feixe de prova, ( $\varphi$ ) é a fração de energia absorvida que é convertida em calor.

Na equação (3.6), o parâmetro  $m$ , é o fator de descasamento entre os raios dos feixes do laser de prova e de excitação.  $V$  está correlacionado com os parâmetros geométricos do sistema, definido como:

$$m = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (3.8)$$

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[ 1 + \left( \frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.9)$$

## Capítulo IV

### Procedimento Experimental

#### 4.1 Preparação dos Vidros Aluminosilicatos de Cálcio

##### 4.1.1 Equipamento para a preparação dos Vidros

O equipamento utilizado para as preparações dos vidros é mostrado na Figura 4.1 e é constituído por:

- Sistema de resfriamento fechado.
- Bomba d'água, Schneider, modelo ME BR2230, responsável pela circulação da água do sistema de resfriamento ao forno à pressão de 50PSI.
- Fonte elétrica, Faraday Equipamentos Elétricos Ltda, de 30 KVA, com painel de controle de corrente e tensão que alimenta a resistência do forno.
- Bomba de vácuo, Edwards, modelo RV8, conectada ao forno.
- Manômetro HPS Division, modelo Pirani 917, para controlar a pressão interna do forno durante a preparação das amostras.
- O forno com câmara fechada, é constituído de:
  - Dois compartimentos; um inferior e outro superior à tampa. Na parte inferior fica a resistência de grafite e uma blindagem térmica que concentra o máximo de calor no interior da resistência. Esta blindagem é feita por dois tubos cilíndricos concêntricos, o externo de aço inoxidável e o interno de grafite. Na parte superior temos uma haste vertical que sustenta o cadinho no centro da resistência, e é presa externamente por um anel regulável que permite ao operador o controle manual do choque térmico.
  - Janela de quartzo que permite a observação constante do processo de fusão.
  - Saída para bomba de vácuo na parte inferior do forno.
  - Paredes duplas em aço inox, para a circulação da água sob pressão, que atua como sistema de resfriamento e tem a função de proteger os componentes do forno contra superaquecimento.



Figura 4.1 – Foto do forno a vácuo.

#### 4.1.2 Preparação

As amostras foram preparadas a partir da formulação do vidro base aluminossilicato de cálcio, denominadas CAS. Formulação:  $34,0 - X/3$  % CaO,  $27,8 - X/3$  % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,1% MgO,  $34,0 - X/3$  % SiO<sub>2</sub>. As dopagens com Túlio estão listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição das amostras com Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em porcentagem de massa.

CaO (% massa)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% massa)	SiO <sub>2</sub> (% massa)	MgO (% massa)	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% massa)
33,8	27,7	33,9	4,1	0,5
33,7	27,6	33,6	4,1	1,0
33,3	27,2	33,4	4,1	2,0
33,0	26,9	33,0	4,1	3,0
32,7	26,6	32,6	4,1	4,0
32,3	26,2	32,4	4,1	5,0

Destes componentes, o óxido de cálcio (CaO) foi introduzido na forma de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), utilizando-se um fator de correção, de modo que ao final do processo obtemos uma massa inicial.

A massa total de todos os componentes para obter amostras de vidro é de 6g, que foram pesadas em uma balança analítica com precisão em gramas de 0.00001g, e colocadas em um frasco de vidro. Em seguida foi levado a um moinho por aproximadamente 12h, para se misturar e assim obter um composto homogêneo. Os compostos utilizados têm grau de pureza da ordem de 99.999% em massa. Na Figura 4.2 se mostra o processo de pesagem e a mistura dos componentes.

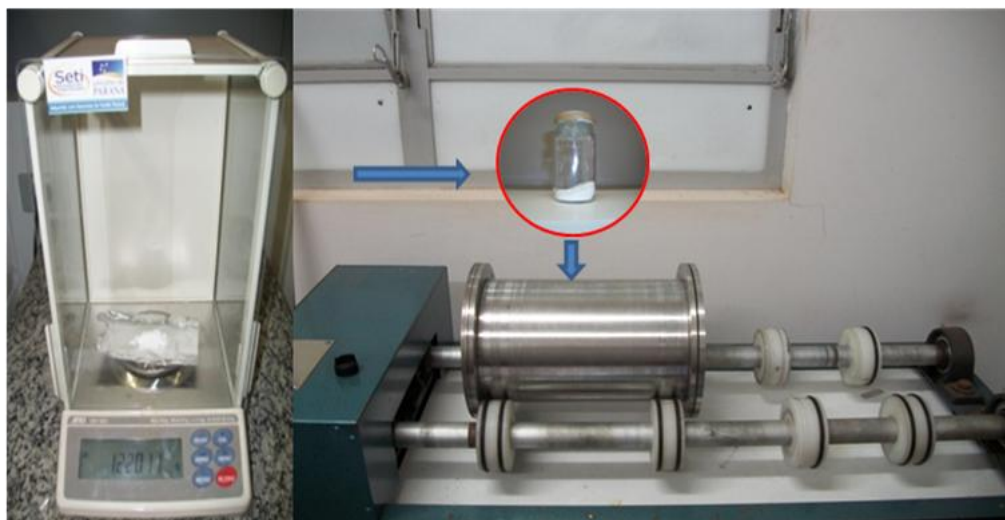


Figura 4. 2 – Pesagem dos componentes e mistura no moinho

Depois que os componentes foram homogeneizados no moinho, foram transferidos para um cadinho de grafite que ficou preso à haste do forno, em seguida se fecha a tampa do forno e liga-se a bomba de vácuo lentamente para se evitar a dispersão do pó. Este procedimento permite extrair o ar que está dentro do forno. Quando a pressão atinge  $\sim 2 \times 10^{-2}$  Torr, começa-se fornecer corrente elétrica ao sistema para produzir aquecimento, até atingir a temperatura suficiente para a liberação do carbonato (CO<sub>2</sub>), em aproximadamente 800°C. Conseqüentemente, a pressão no interior do forno aumenta, porém, a temperatura é mantida até que o nível de vácuo se estabilize, o qual indica que o carbonato foi liberado da composição. Neste momento a corrente é aumentada até que atinja a temperatura de fusão deste vidro, aproximadamente em 1550°C. Esta temperatura é mantida por 1h45min para garantir a homogeneização do vidro.



Depois deste intervalo de tempo, é dado o choque térmico, que é feito ao se desligar a fonte de alimentação e deslocar o cadinho para a parte superior do forno, onde a temperatura é menor. Após 6 min, retorna-se o cadinho para sua posição original, onde a temperatura está em torno de  $700^{\circ}\text{C}$ . O resfriamento até a temperatura ambiente é feito durante aproximadamente 4 horas. Este período é muito importante, pois minimiza o stress mecânico causado pelo choque térmico. As amostras foram cortadas conforme a técnica de medida utilizada e em seguida foram polidas para a realização dos experimentos de LT, transmitância e luminescência.

## 4.2 Caracterização das Amostras

As amostras foram cortadas e polidas com uma espessura apropriada segundo a técnica de caracterização; que são:

- Para realizar o espectro de absorção óptica a espessura da amostra foi de  $\sim 1\text{ mm}$  ;
- Para luminescência e tempo de vida a espessura foi de  $\sim 2\text{ mm}$  com  $\sim 7\text{ mm}$  nas laterais evitando-se assim o espalhamento;
- Para lente térmica a espessura da amostra foi de  $\sim 7\text{ mm}$  .

### 4.2.1 Espectroscopia de Absorção óptica

Na medida de absorção óptica se utilizou um espectrofotômetro T90+UV/VIS da PG Instruments. Os espectros foram obtidos no intervalo de 190nm a 900nm e captados pelo computador por meio de um Software comercial.

## 4.2.2 Luminescência

### 4.2.2.1 Materiais e Equipamentos

Para a medida de luminescência se utilizou:

- Um laser de Argônio da Coherent, modelo Innova 90P6, operando em 350 nm e 465 nm.
- Um monocromador da Newport Corp, modelo 74125, grade 2 (280 - 1400 nm), com fendas 0,5 mm na entrada e saída quando bombeado em 350 nm, e com fendas de 1 mm na entrada e saída ao ser bombeado em 465 nm.
- Um amplificador Lock-in da Stanford Research Systems, modelo SR830
- Um modulador mecânico da Thorlabs - Chopper, modelo MC1000A, com frequência de 40 Hz.
- Um fotodiodo de Silício
- Um espelho, duas lentes de 10 e 5 cm de foco.

### 4.2.2.2 Arranjo Experimental

A Figura 4.3 apresenta o arranjo experimental utilizado para as medidas de luminescência realizada neste trabalho.

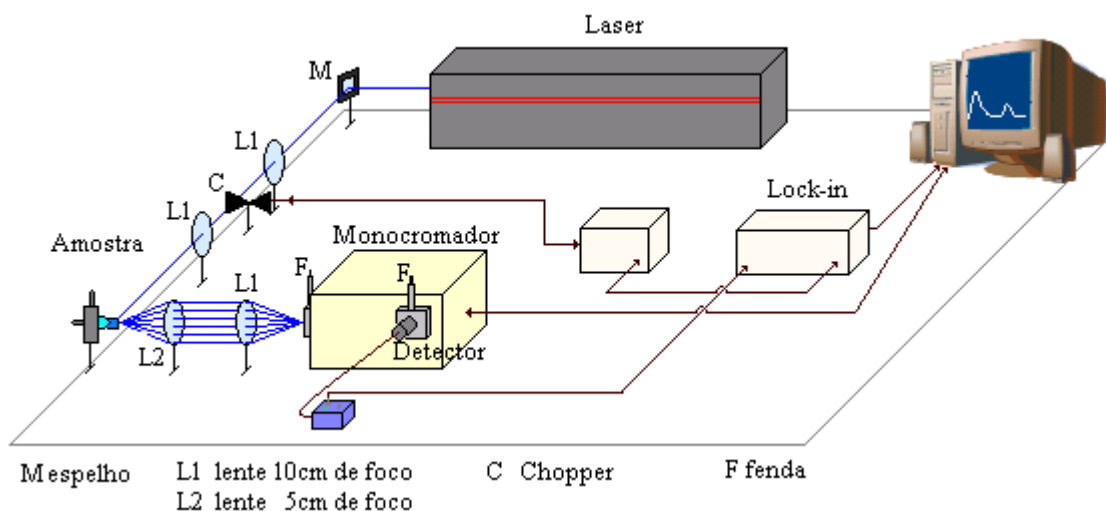


Figura 4.3 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de Luminescência

### 4.2.2.3 Procedimento

A medida de luminescência consiste no uso de um feixe laser de bombeio, modulado por um modulador posicionado entre o foco de duas lentes L1, de modo que minimiza o atraso na interrupção do feixe.

O feixe modulado incide perpendicularmente à superfície da amostra, este é absorvido excitando os elétrons do estado fundamental para estados excitados, que depois decaem radiativamente, sendo coletado na parte lateral da amostra. Com auxílio de outras duas lentes L2 e L1, o feixe coletado é focalizado na entrada do monocromador, o qual separa os diferentes comprimentos de onda emitidos.

O sinal é enviado a um Lock-in, que por sua vez recebe um sinal de referência do modulador mecânico (Chopper). Assim, o espectro de emissão é obtido.

As medidas foram realizadas excitando as amostras em dois comprimentos de onda, em 350 nm e 465 nm, os quais são próximos das bandas de absorção óptica do  $Tm^{3+}$ .

## 4.2.3 Tempo de Vida de Luminescência

### 4.2.3.1 Materiais e Equipamentos

Para a medida de tempo de vida se utilizou:

- Um laser de Argônio da Coherent, modelo Innova 90P6, operando em 350 nm e 465 nm .
- Um monocromador da Newport Corp, modelo 74125, na grade 2 ( 280 nm - 1400 nm ).
- Um amplificador Lock-in da Stanford Research Systems, modelo SR830.
- Um modulador mecânico da Thorlabs - Chopper, modelo MC1000A.
- Um fotodiodo de Silício
- Um osciloscópio da Tektronix TDS1001B.
- Um espelho, duas lentes de 10 cm e um de 5 cm de foco.

### 4.2.3.2 Arranjo Experimental

Na Figura 4.4 se apresenta o arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida e de luminescência, realizadas neste trabalho

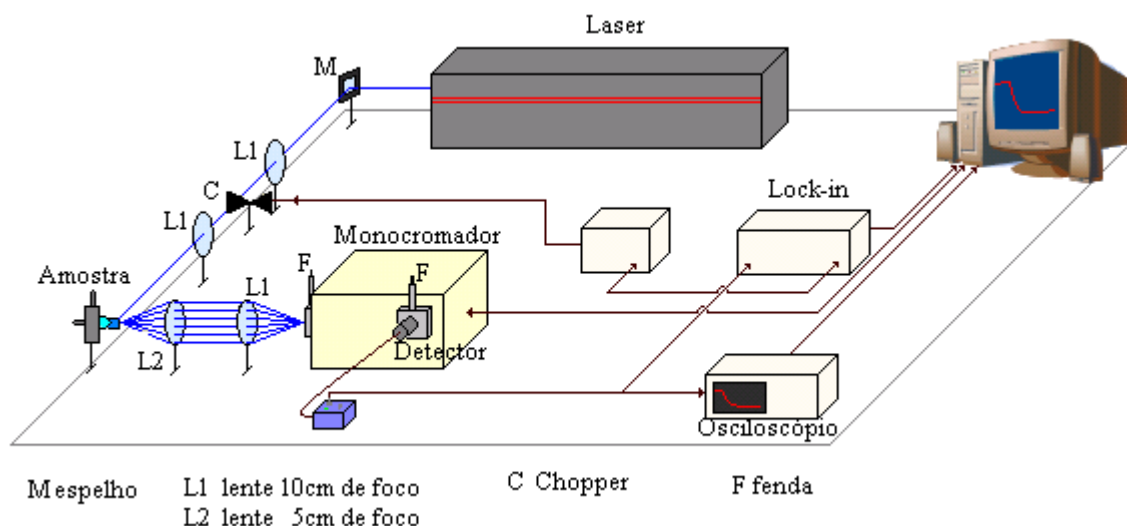


Figura 4.4 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de Tempo de vida.

### 4.2.3.3 Procedimento

Para a medida de tempo de vida, primeiro se faz os espectros de luminescência, para se localizar os picos de emissão onde mede-se o tempo de vida.

O procedimento de medida de tempo de vida consiste no uso de um feixe laser de bombeio, modulado por um Chopper posicionado entre os focos de duas lentes L1 e L2, de modo que minimize o atraso na interrupção do feixe. As medidas foram realizadas excitando-se as amostras em dois comprimentos de onda 350 nm e 465 nm. A detecção foi feita nos seguintes comprimentos de onda  $\sim 790$  nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ ) e  $\sim 800$  nm ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ) ao ser bombeado com 350 nm; e em 652 nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ), 665 nm ( $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ ) e  $\sim 800$  nm ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ) ao bombear com 465 nm.

## 4.2.4 Lente Térmica

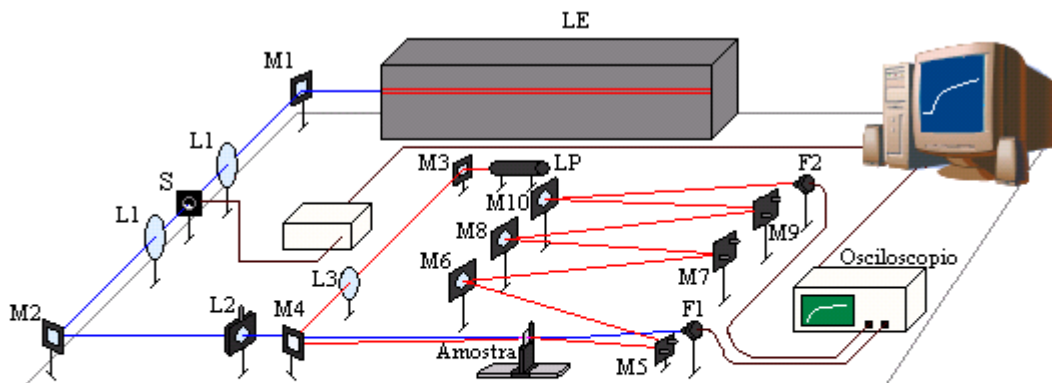
### 4.2.4.1 Materiais e Equipamentos

Para a medida de Lente Térmica se utilizou:

- Dois lasers:
  - Um de Argônio da Coherent, modelo Innova 90P6, operando em 465 nm, utilizado como laser de excitação.
  - Um de He-Ne, Coherent, operando em 632,8 nm, utilizado com laser de prova.
- Um modulador mecânico da Thorlabs – Shutter.
- Dois fotodiodos.
- Um osciloscópio da Tektronix TDS1001B.
- Dez espelhos, duas lentes de 10 cm, uma de 30 cm e uma de 15 cm de foco.
- Medidor de Potência.
- Medidor de Perfil da Thorlabs Instrumentation, modelo BP104-UV.

### 4.2.4.2 Arranjo Experimental

Na Figura 4.5 se apresenta o arranjo experimental utilizado para as medidas de lente térmica realizada neste trabalho.



L1, L4 lente 10cm de foco  
L2 lente 30cm de foco  
L3 lente 15cm de foco

M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10 espelhos

F1, F2 fotodiodos  
LE laser de excitação  
LP laser de prova  
S Shutter

Figura 4.5 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de Lente Térmica

#### 4.2.4.3 Procedimento

O arranjo experimental para a medida de lente térmica possui uma configuração de modo descasado, quer dizer, laser com diâmetros diferentes na amostra. O procedimento da medida consiste em alinhar os feixes de excitação e de prova, de maneira que tenham a mesma altura em relação ao plano da mesa óptica. Depois são colocadas lentes, espelhos e os fotodiodos, tal como se mostra na Figura 4.5.

Em nosso arranjo experimental, o feixe do laser de excitação é desviado pelo espelho M1, e em seguida é focalizado por uma lente convergente L1, e em seu foco é colocado o obturador, o qual permite temporizar de forma precisa a exposição do feixe do laser de excitação na amostra, e este por sua vez passa por outra lente convergente L4, a qual é desviada pelo espelho M2 sendo focalizada pela lente L2. Depois que o feixe passa pela amostra que está posicionada na cintura do feixe de excitação, ele incide no fotodiodo F1, que está conectado ao osciloscópio digital e serve como disparo do sistema.

No caso do feixe de prova, ele é desviado pelo espelho M3 e focalizado pela lente convergente L, e desviado pelo espelho M4 em direção à amostra. O alinhamento é feito de tal maneira, que o feixe do laser de prova, cruze pela cintura do feixe do laser de excitação na posição onde está a amostra, fazendo um ângulo menor que  $1^\circ$ . O feixe de prova ao passar pela amostra é desviado pelos espelhos ajustáveis M5, M6, M7, M8, M9 e M10, que serve para obter um maior caminho percorrido pelo feixe depois de passar pela amostra até atingir ao fotodiodo F2, essa distância é chamada de  $z_2$ , que foi de aproximadamente 4m, o que garante que apenas o centro de feixe do laser de prova será detectado pelo fotodiodo F2.

#### 4.2.4.4 Determinação da cintura do feixe

Para utilizar a equação analítica do modelo teórico da Lente Térmica no ajuste dos dados experimentais é necessário determinar os parâmetros geométricos, tais como  $\omega_{1P}$ ,  $\omega_{0e}$ ,  $z_c$ ,  $z_l$ , M e V. Eles são usados na equação (3.6).

Para encontrar esses parâmetros temos que determinar o perfil dos feixes de prova e de excitação, encontrando a posição da cintura dos feixes e o valor do raio na posição da amostra. A medida foi feita com um medidor de perfil da Thorlabs Instrumentation.

O medidor de perfil é colocado no trilho na frente da lente L2 ou L3, dependendo do feixe a ser medido. Paralelo ao medidor de perfil é colocada uma régua, com origem na lente para medir o raio do feixe em várias posições. Depois de ter concluído a coleta de dados, se calcula o raio  $\omega_0$ , e em seguida se faz o gráfico do quadrado dos valores de  $\omega(z)$  em função da posição  $z$ , que será ajustado pela equação de uma parábola, obtendo-se os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$  dada por:

$$y = A + Bz + Cz^2 \quad (4.1)$$

Definindo o centro da parábola como a posição do menor raio do feixe, temos:

$$z_0 = \frac{-B}{2C} \quad (4.2)$$

Para determinarmos os valores do parâmetro confocal,  $z_c$ , subtraímos os valores das abscissas e os valores das posições da cintura do feixe,  $z_0$ . Fazendo um novo ajuste parabólico obtemos:

$$z_c = \sqrt{\frac{A}{C}} \quad (4.3)$$

Podemos calcular a cintura do feixe pela equação:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{z_0 \lambda}{\pi}} \quad (4.4)$$

Onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe. Com estes resultados podemos resolver as equações (3.9) e (3.10), para obtermos os parâmetros  $m$  e  $V$ . Depois de ter calculado os parâmetros geométricos, a amostra é colocada na cintura do feixe de excitação para as medidas de lente térmica.

## Capítulo V

### Resultados e Discussão

#### 5.1 Amostras do vidro CAS dopadas com $\text{Tm}_2\text{O}_3$

A Figura 5.1 mostra fotos das amostras preparadas. Nota-se a ausência de cristalitos, ou seja, apresentaram excelente qualidade óptica.

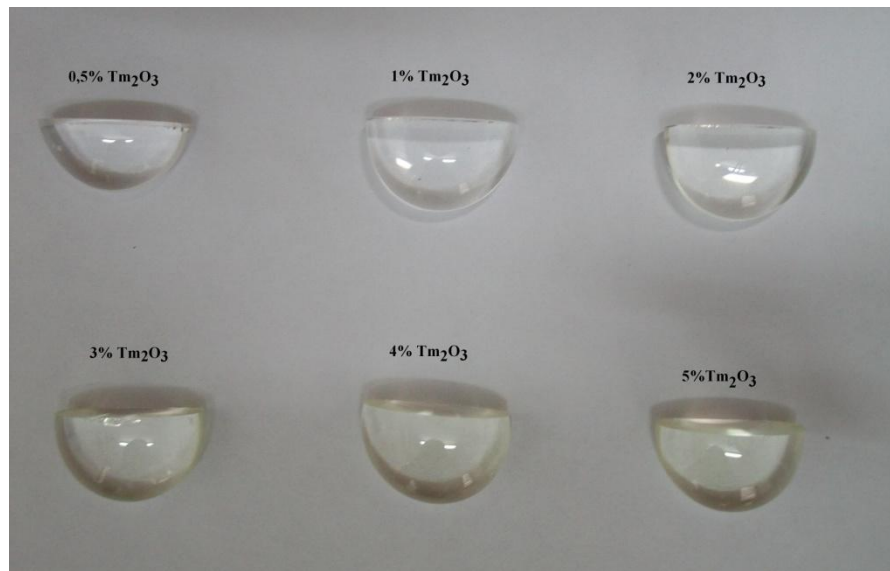


Figura 5.1 – Foto das amostras CAS dopadas com 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0% e 5.0 % em massa de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$

#### 5.2 Espectros de Absorção óptica

A Figura 5.2 apresenta os valores do coeficiente de absorção óptica de 350nm a 900nm, para as amostras CAS dopadas com Túlio com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 %, em massa. Observou-se a ocorrência de várias bandas de absorção que são características do íon  $\text{Tm}^{3+}$ . Os níveis de energia correspondentes estão indentificados.



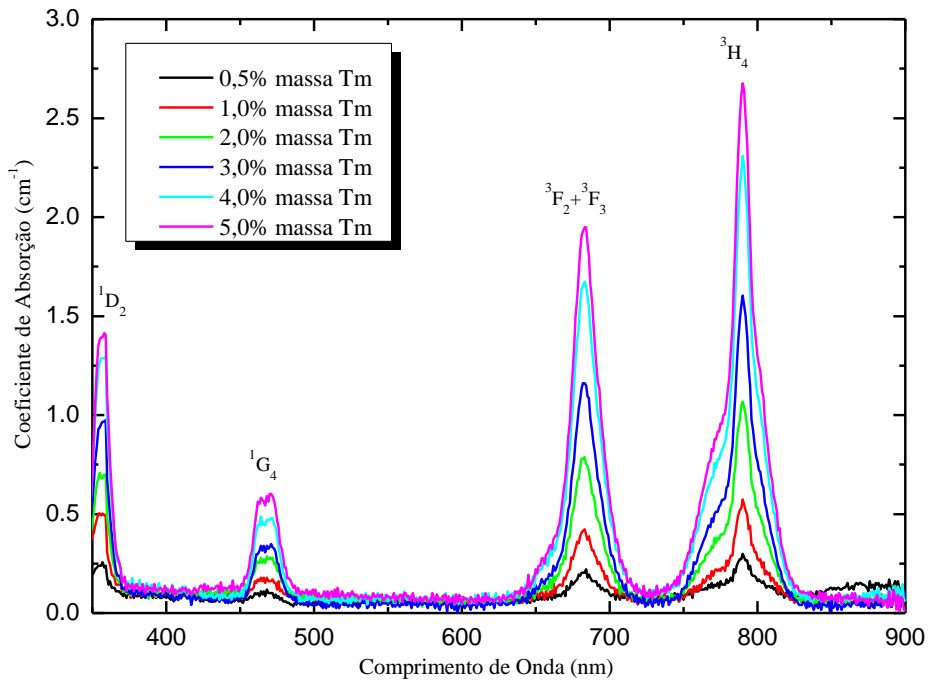


Figura 5.2 – Espectro de absorção óptica das amostras CAS dopadas com 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0 % em massa  $Tm_2O_3$

Observa-se que estas bandas de absorção aumentam linearmente suas intensidades com a concentração do íon  $Tm^{3+}$ . Isto indica que não houve perdas de massa durante a fusão [33]. A incorporação do dopante na matriz foi confirmada pela integração das áreas das bandas do coeficiente de absorção em  ${}^1G_4$ ,  ${}^3F_2+{}^3F_3$  e  ${}^3H_4$ , como mostrado na Figura 5.3.

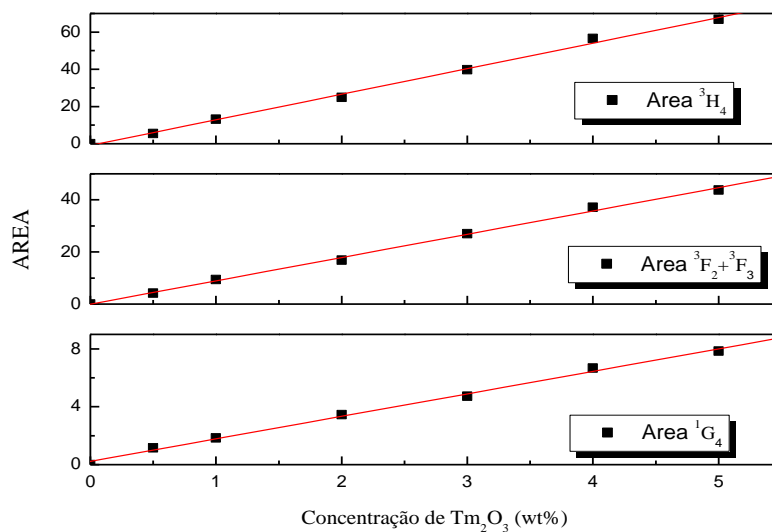


Figura 5.3 – Área das bandas de absorção das amostras CAS em função da concentração de  $Tm_2O_3$ .

Os espectros de absorção óptica podem ser descritos considerando o diagrama de níveis de energia para o  $\text{Tm}^{3+}$ , apresentado na Figura 5.4, assim, pôde-se escolher os níveis mais adequados para a excitação.

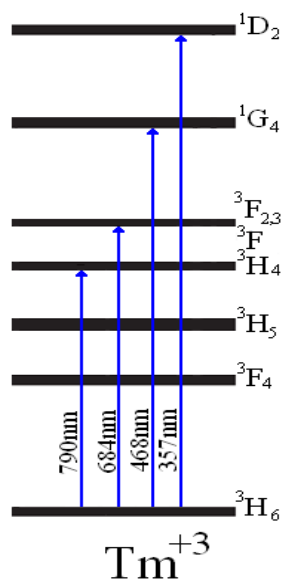


Figura 5.4 – Diagrama de níveis dos vidros CAS dopados com  $\text{Tm}^{3+}$ .

### 5.3 Luminescência dos vidros CAS e LSCAS dopadas com $\text{Tm}^{3+}$

Nas amostras de LSCAS e CAS com concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 % em massa de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , foram realizadas as medidas de luminescência de acordo com o procedimento descrito no capítulo 4, seção 4.2.2.

#### 5.3.1 Medida de Luminescência com feixe de excitação em 350nm

Baseado no diagrama de níveis de energia do  $\text{Tm}^{3+}$  nos vidros CAS, a excitação foi realizada diretamente no estado  $^1\text{D}_2$ , bombeando com laser de Argônio em 350nm. Os resultados estão mostrados na Figura 5.5. Os dados para os vidros LSCAS com  $\text{Tm}^{3+}$  são mostrados para comparação.

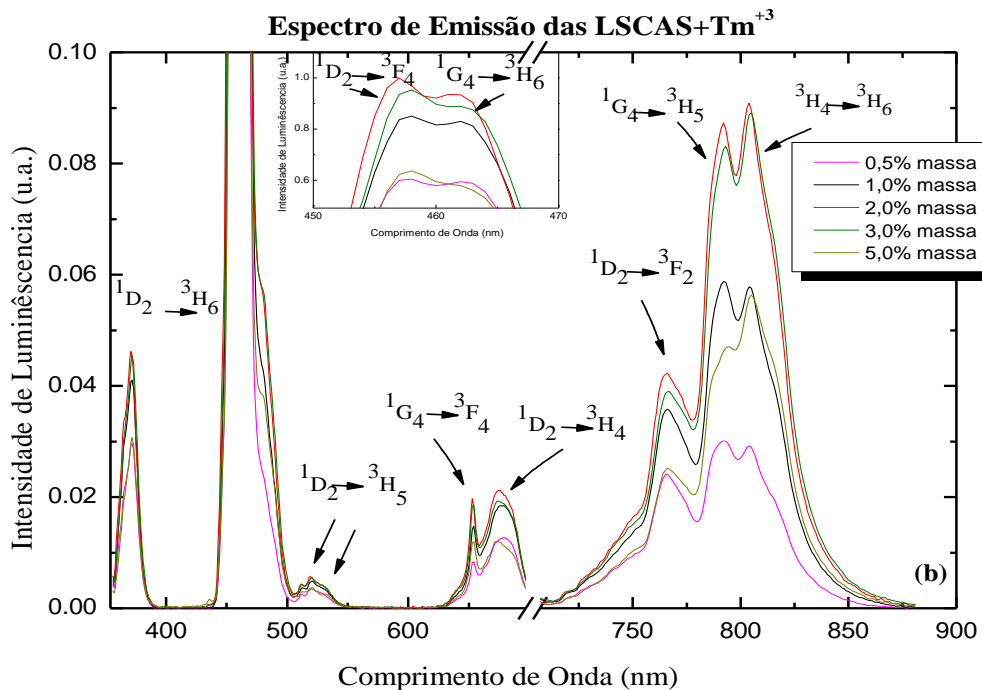
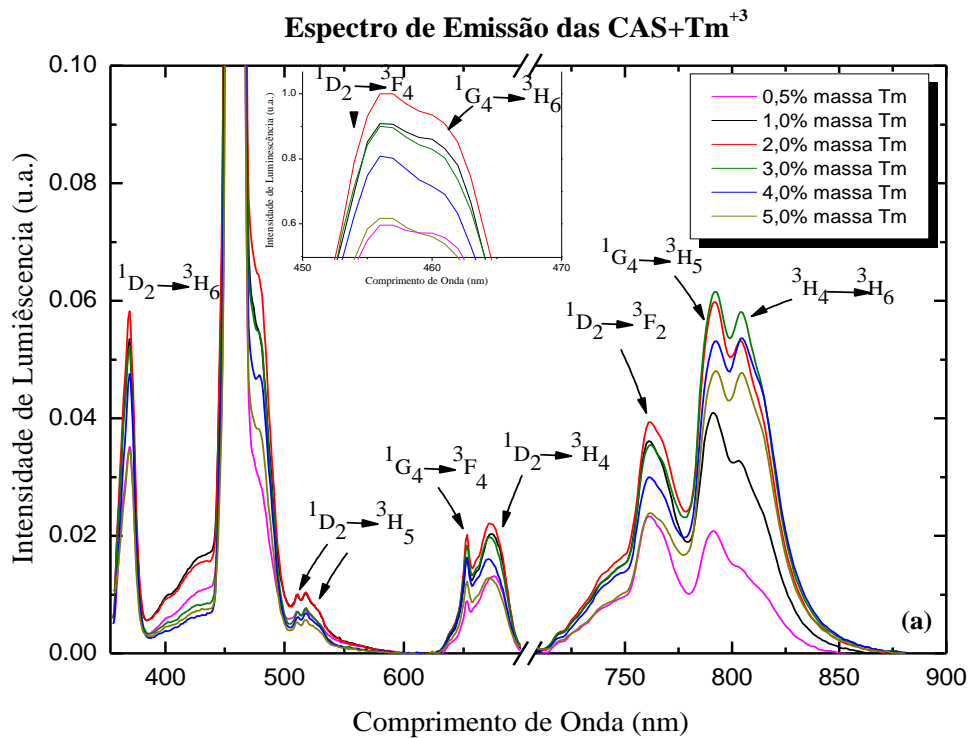


Figura 5 5 – Espectros de emissão dos vidros (a) CAS e (b) LSCAS para cada concentração de Tm<sup>+3</sup>, com excitação em 350 nm . Detalhes: A banda de emissão em ~ 480nm dos vidros (a) CAS e (b) LSCAS para cada concentração de Tm<sup>+3</sup>, com excitação em 350 nm

Nota-se que os espectros de emissão dos vidros CAS e LSCAS apresentam seis bandas largas, com a mesma estrutura, no intervalo de 350nm a 900nm. A banda de emissão em ~ 457nm é muito intensa comparada com as outras bandas de emissão e é observada no detalle da figura 5.5. Para associar os níveis de energia à cada banda de emissão é preciso fazer um diagrama de níveis conforme descrito na literatura [58, 59, 60] e mostrado na Figura 5.6.

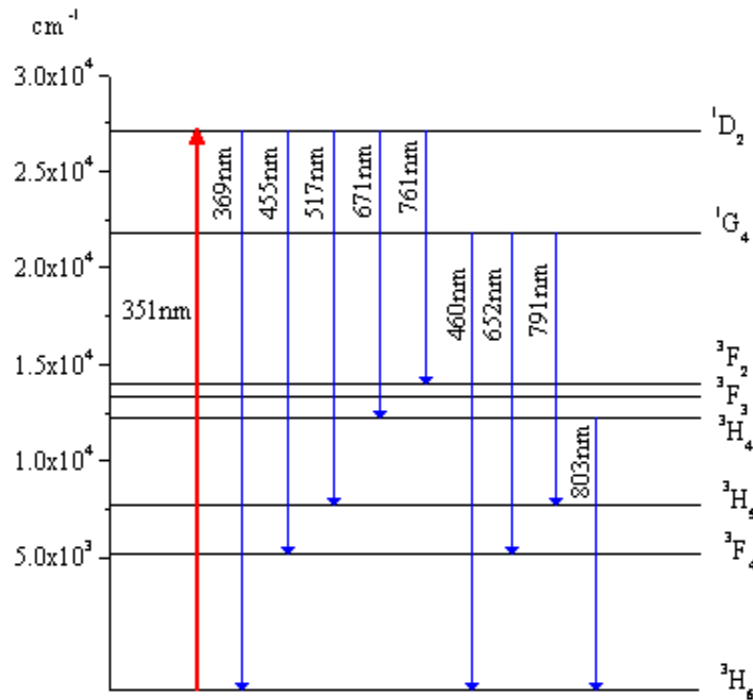


Figura 5.6 – Diagrama dos níveis de energia do Tm<sup>3+</sup> no vidro CAS, excitado em 350 nm .

Da Figura 5.6, pode-se dizer que os decaimentos que ocorrem nos vidros CAS e LSCAS com Tm<sup>3+</sup>, ao serem bombeados no estado <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, são por emissões radiativas.

Do diagrama de níveis de energia pode-se dizer que a população do estado excitado <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, é dada por uma relaxação cruzada de <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>:<sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>1</sup>G<sub>4</sub> por decaimento de multifônons do nível <sup>1</sup>D<sub>2</sub> e também por um decaimento radiativo de <sup>1</sup>D<sub>2</sub> →<sup>1</sup>G<sub>4</sub> (~1200nm) que não foi observado devido ao fato do espectro de emissão ter sido medido somente até 900nm [60, 61, 62], como mostrado na Figura 5.7(a).

Também podemos dizer que a emissão em  $\sim 800\text{nm}$ , correspondente à transição de  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , é populada pela emissão radiativa de  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ , por uma transição de  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_2$  seguida por uma relaxação não radiativa de  ${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ , com assistência de fônons, e por uma relaxação cruzada de  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ :  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ , ocorrida nos vidros CAS [62].

Isto pode ser atribuído ao fato de que com o aumento da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ , a intensidade da emissão da transição  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  diminuiu, enquanto que a da transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  aumentou, ilustrado na Figura 5.7(b).

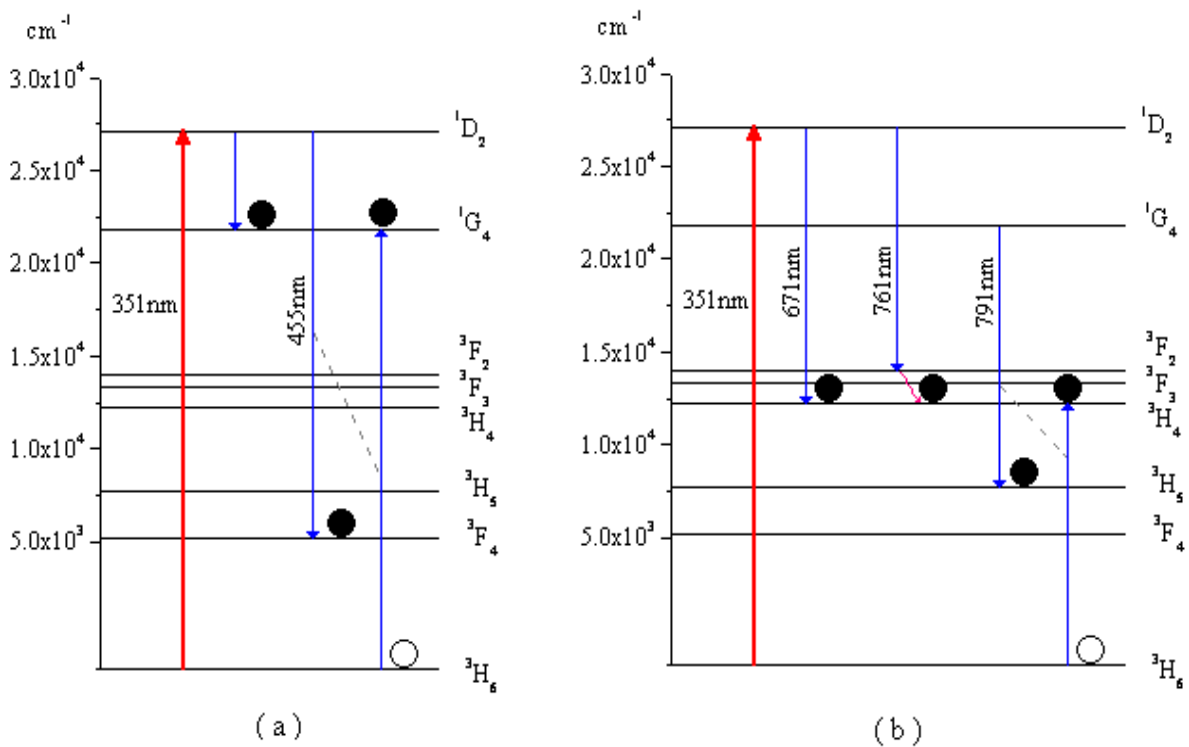


Figura 5.7 – Mecanismo de população do estado  ${}^1\text{G}_4$  (a) e do estado  ${}^3\text{H}_4$  (b) ao ser excitado o estado  ${}^1\text{D}_2$  com bombeio em  $350\text{nm}$ .

Comparando-se os espectros de emissão dos vidros CAS e LSCAS dopados com a mesma concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ , têm-se algumas diferenças, conforme apresentado na Figura 5.8.

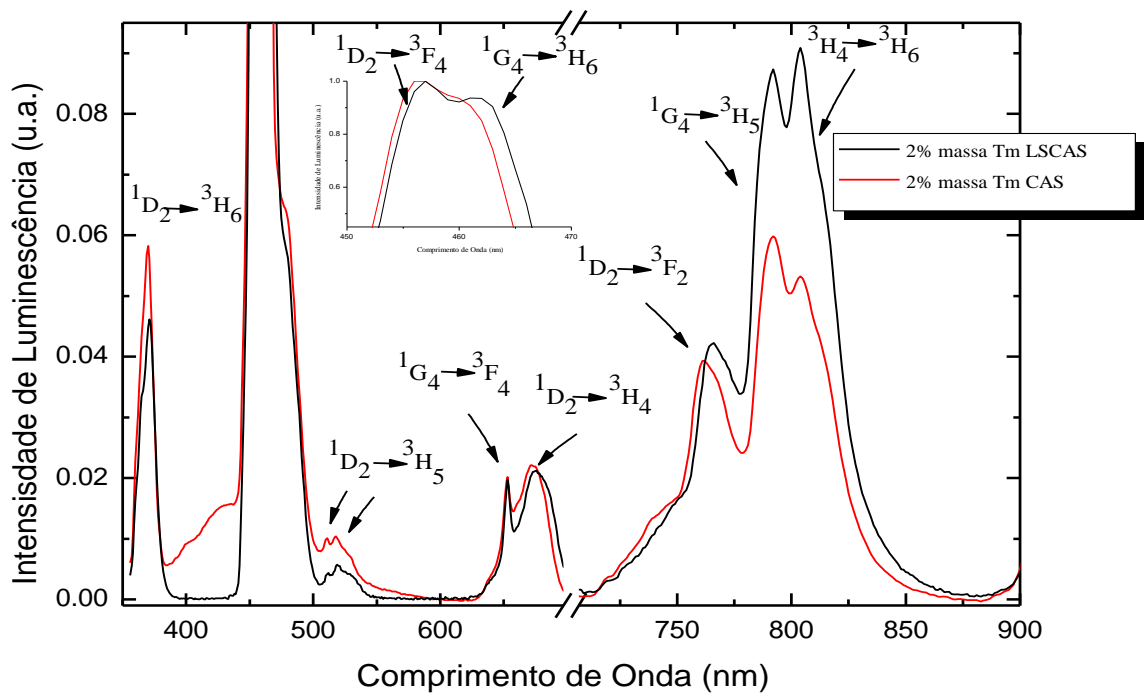


Figura 5.8 – Espectro de Emissão dos vidros CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , excitado em 350 nm. Detalhes: A banda de emissão em  $\sim 457$  nm dos vidros CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , com excitação em 350 nm

Observa-se que o pico em 461 nm é o mais intenso. Este é atribuído à transição  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , mostrado no detalhe da Figura 5.8. Também podemos verificar que os picos correspondentes aos vidros CAS apresentam um pequeno deslocamento para o ultravioleta com relação aos do vidro LSCAS, ocorrido para todas as concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$ . Este efeito ocorreu, provavelmente, em razão das diferenças entre os campos cristalinos de cada matriz.

As bandas de emissão da Figura 5.8 são semelhantes para os dois vidros, com exceção daquela em  $\sim 800$  nm, que tem maior intensidade no vidro LSCAS. Este fato foi observado em todas as concentrações de túlio, como mostrado na Figura 5.9. A diferença é mais significativa para a concentração de 2% em massa de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

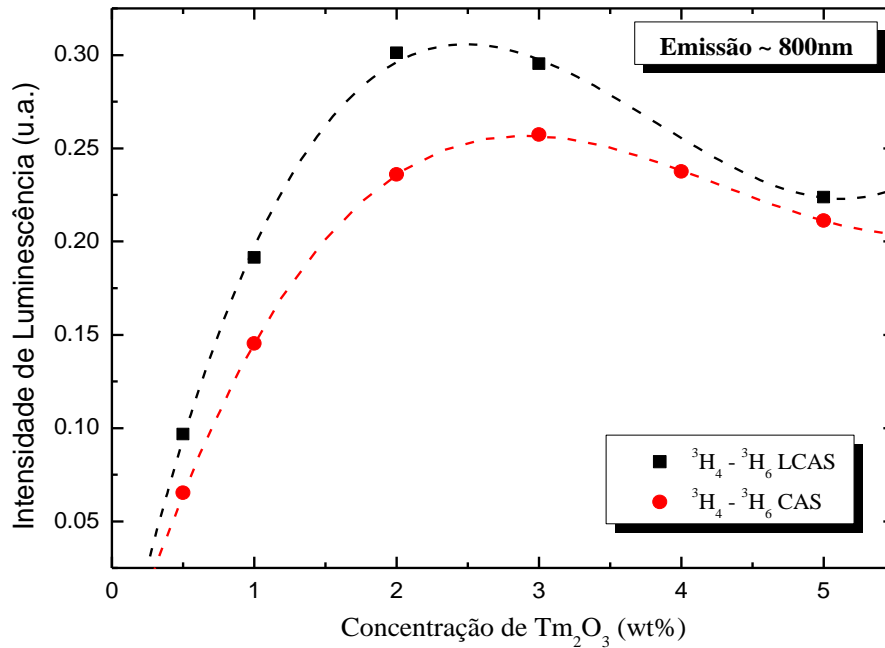


Figura 5.9: – Intensidade da emissão em ~800nm das amostras vítreas de CAS e LSCAS em função da concentração do  $Tm_2O_3$ , com excitação em 350 nm .

### 5.3.2 Medida de Luminescência com feixe de excitação em 465nm

Os vidros CAS e LSCAS, também foram excitados no estado  ${}^1G_4$ , usando bombeio em 465 nm, correspondente a um dos picos de absorção do Túlio ( ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ ). A Figura 5.10(a) mostra os espectros de emissão dos vidros CAS e a Figura 5.10(b) o espectro de emissão dos vidros LSCAS, ambos dopados com  $Tm^{3+}$  em diferentes concentrações.

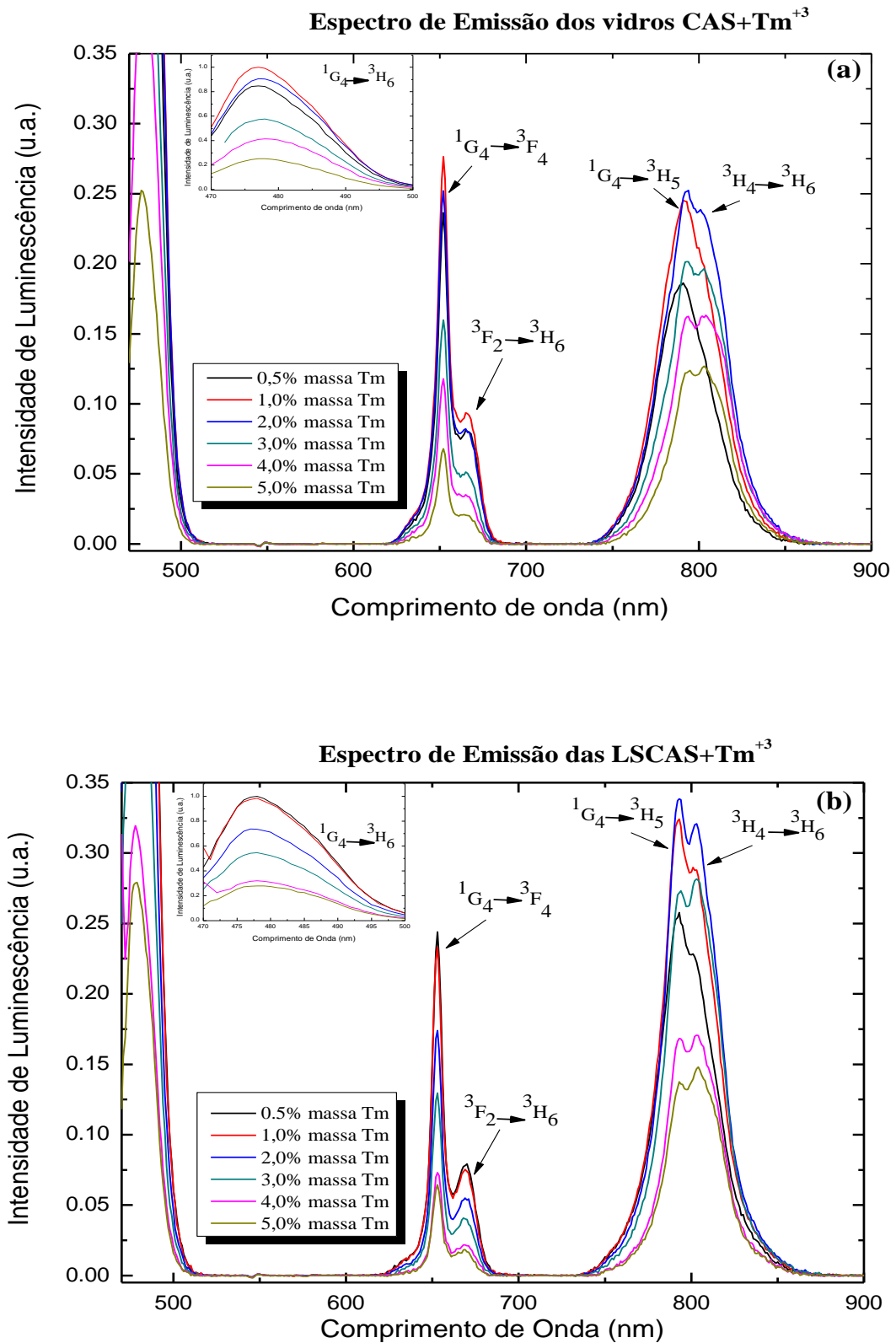


Figura 5.10 – Espectro de emissão dos vidros (a) CAS e (b) LSCAS para cada concentração do Tm<sup>3+</sup> excitados em 465 nm . Detalhes: A banda de emissão em 478 nm dos vidros dos vidros (a) CAS e (b) LSCAS para cada concentração do Tm<sup>3+</sup>, com excitação em 465 nm .



Dos gráficos mostrados acima se pode observar que os espectros de emissão dos vidros CAS e LSCAS apresentam três bandas com a mesma estrutura no intervalo de 550nm a 900nm. A banda de emissão em ~478nm é muito intensa comparada com as outras bandas de emissão e é observada no detalhe da figura 5.5. Para associar as bandas de emissão com os níveis de energia foi necessário fazer um diagrama de níveis com ajuda da literatura [60, 61], como mostrado na Figura 5.11. Nota-se que ao bombear em 465nm, o estado  $^1G_4$  é populado, o qual emite radiativamente nas transições de  $^1G_4$  para  $^3H_6$ ,  $^3F_4$  e  $^3H_5$ .

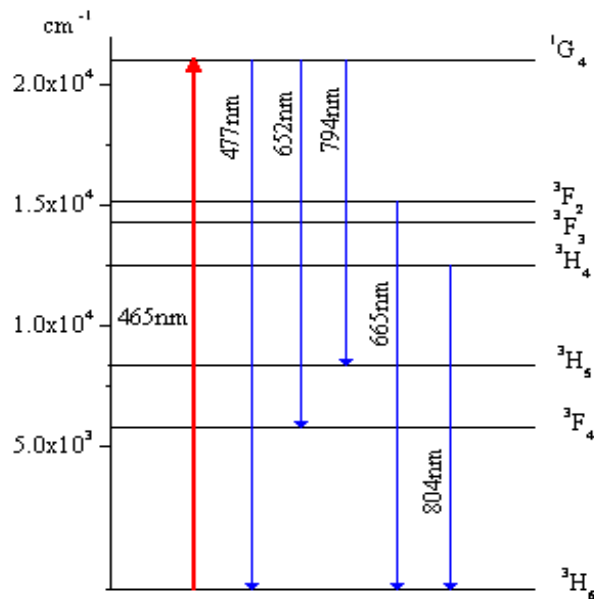


Figura 5.11 – Diagrama dos níveis de energia do vidro CAS dopado com  $Tm^{3+}$ , ao ser bombeado em 465 nm .

Da Figura 5.10(a), podemos observar os espectros de emissão dos vidros CAS dopados com  $Tm^{3+}$ . A transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  diminui e a transição  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  aumenta conforme se aumenta a concentração de  $Tm^{3+}$ . Isto ocorre através de mecanismo de relaxação cruzada,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ :  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ .

O estado  $^3F_2$  é populado (excitado) pela emissão radiativa de  $^1G_4 \rightarrow ^3F_2$  (~1615nm), emissão não observada, pois o sistema de detecção foi até 900nm. Para populado o estado  $^3H_4$  é necessário uma emissão radiativa em ~1200nm, atribuída à transição de  $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ , emissão não observada no intervalo de estudo, e por uma relaxação cruzada de  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ :  $^3H_6 \rightarrow ^3F_2$ , a qual popula o estado  $^3H_4$  por relaxação multifonônica de  $^3F_2$ . Além das duas maneiras de populado o estado  $^3H_4$ , nos vidros CAS também temos uma relaxação cruzada de  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ :  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ , mostrada na Figura 5.12

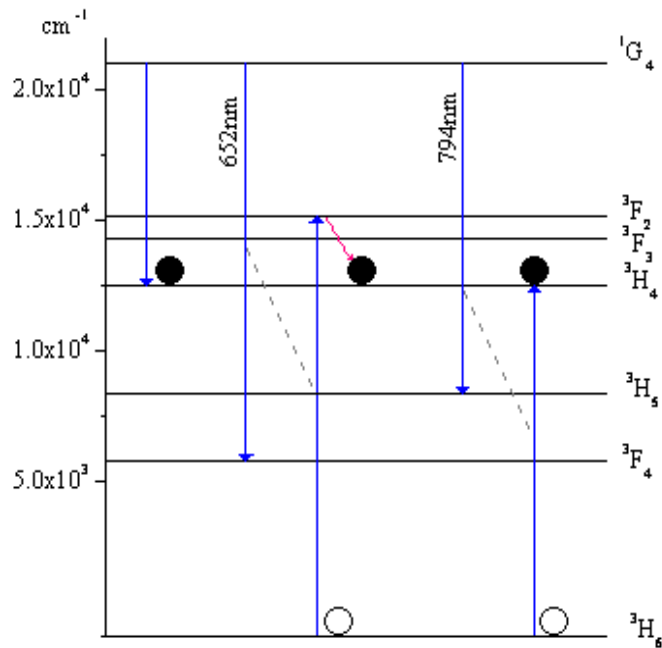


Figura 5.12 – Mecanismo de população no estado <sup>3</sup>H<sub>4</sub> ao ser excitado no estado <sup>1</sup>G<sub>4</sub> com 465 nm .

Para comparar os espectros de emissão dos vidros CAS e LSCAS dopados com Tm<sup>3+</sup> bombeados em 465 nm , tomamos como referência apenas os vidros dopados com 2% em massa de Tm<sup>3+</sup>, como mostrado na Figura 5.13.

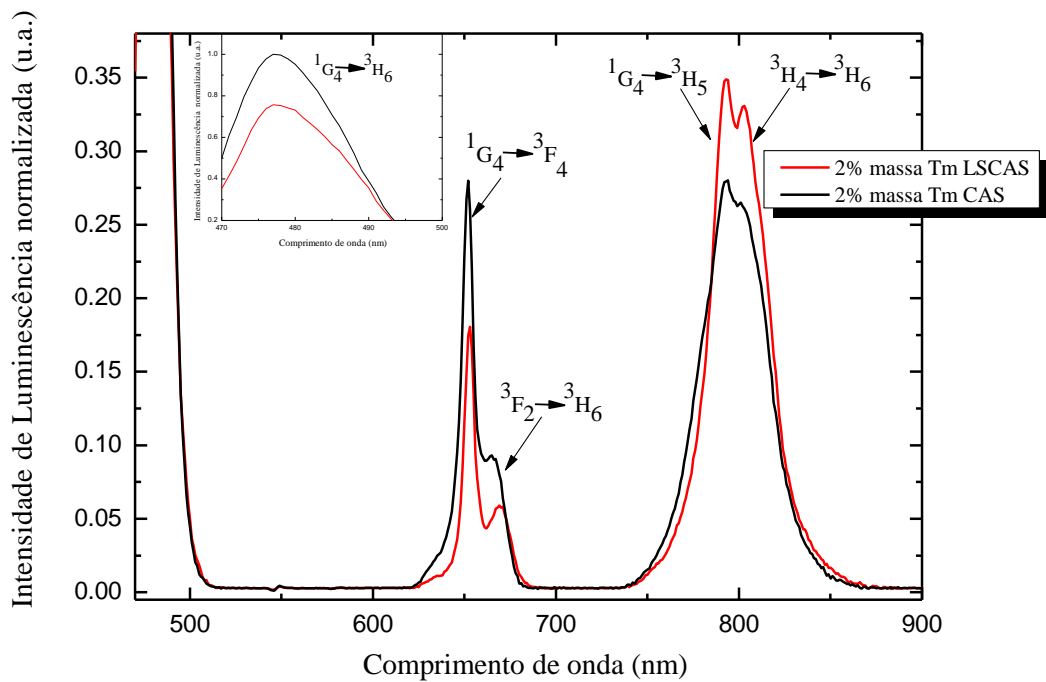


Figura 5.13 – Espectros de Emissão do vidro CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, excitados em 465 nm . Detalhes: A banda de emissão em ~ 478nm dos vidros CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com excitação em 465 nm .

Da Figura 5.13 pode-se observar que a emissão do vidro CAS apresenta um leve deslocamento para o ultravioleta, fato também observado quando foram bombeadas em 350nm.

Ao observar os espectros de emissão da Figura 5.13, vemos que as bandas de emissão nos vidros CAS são maiores que nos vidros LSCAS, exceto a emissão em ~ 800nm, como mostrado na Figura 5.14.

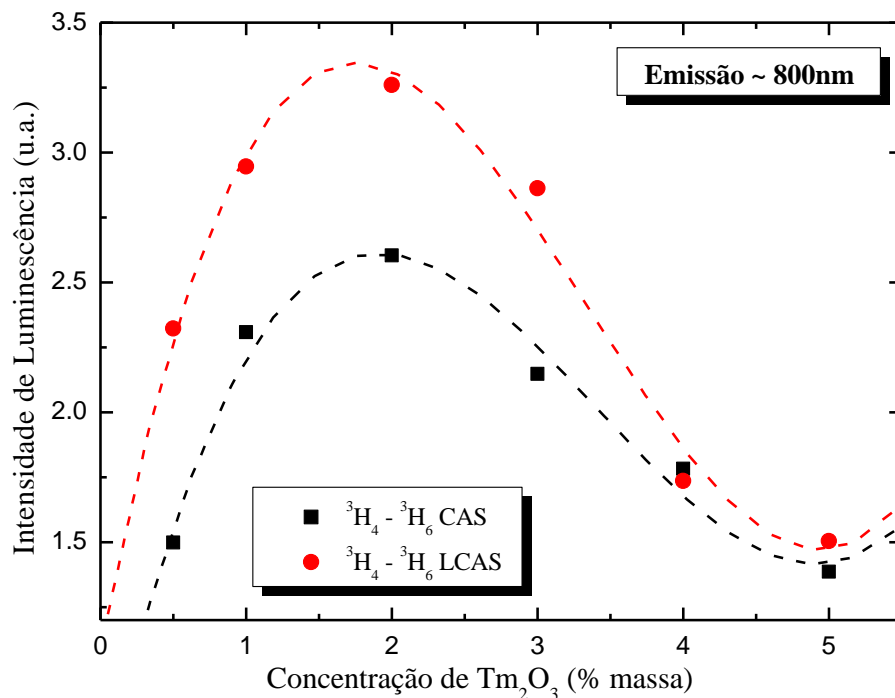


Figura 5.14 – Intensidade de emissão do pico de ~800nm nos vidros CAS e LSCAS em função da concentração de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com excitação em 465 nm .

Na Figura 5.14 os comportamentos das emissões para os vidros LSCAS e CAS são semelhantes em função da concentração, aumentando até 2% em massa de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para em seguida diminuir. É evidente que as emissões das amostras LSCAS são mais intensas que as dos vidros CAS. Isto já foi observado quando estes vidros foram bombeados em 350nm. Este resultado pode ser explicada com processos de relaxação cruzada no Túlio entre os níveis  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ;  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ , com provável aumento da emissão em ~1,8um. Este mecanismo foi observado na tese de doutorado de Jurandir Rohling [9], quando foram estudados os vidros LSCAS dopados com Tm<sup>3+</sup>.

Para verificarmos o mecanismo de relaxação cruzada  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ :  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  foi necessário observar a emissão em  $\sim 1,8\mu\text{m}$ . Por este motivo os vidros foram bombeados em 803nm com um laser pulsado.

Ao fazer o espectro de emissão nota-se que as amostras do vidro LSCAS apresentam maior emissão se comparadas ao que ocorre com os vidros CAS. Isto foi observado para todas as concentrações de Túlio, como mostrado na Figura 5.15. Este resultado e a menor emissão em  $\sim 800\text{nm}$  das amostras CAS pode ser explicado considerando-se a maior energia de fônon dos vidros CAS, que tem como consequência maior taxa de decaimento por multifônon, com maior geração de calor. Isto será mostrado mais adiante a partir das medidas de lente térmica.

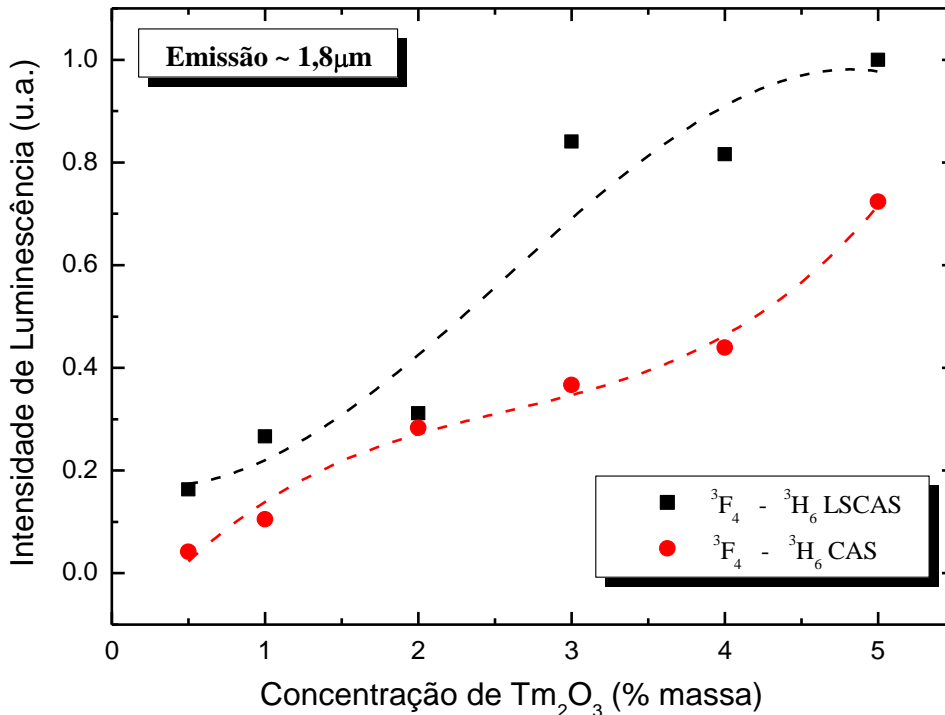


Figura 5.15 – Emissão em  $\sim 1,8\mu\text{m}$  para cada concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , com bombeio em 803nm. Estas medidas foram realizadas na UFAL, no grupo de pesquisa do Prof. C. Jacinto.

#### 5.4 Tempo de Vida dos vidro CAS e LSCAS dopados com $\text{Tm}^{3+}$

As medidas de tempo de vida foram feitas para as amostras de LSCAS e CAS com concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 % em massa de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  de acordo com o procedimento descrito no capítulo 4, seção 4.2.3.

Usualmente o tempo de vida de um estado excitado pode ser determinado como a probabilidade de relaxação radiativa e não radiativa.

O tempo de vida de um estado excitado dos íons  $Tm^{3+}$  é governado pela equação:

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = W_R + W_{MP} + W_{TE} \quad (5.1)$$

Em que,

$W_R$  é a taxa radiativa total do estado,

$W_{MP}$  é a taxa não radiativa devido ao decaimento multifônon,

$W_{TE}$  é a taxa não radiativa devido à transferência de energia, e

Os decaimentos das curvas medidas experimentalmente foram ajustados com uma única exponencial, como mostrado na Figura 5.16.

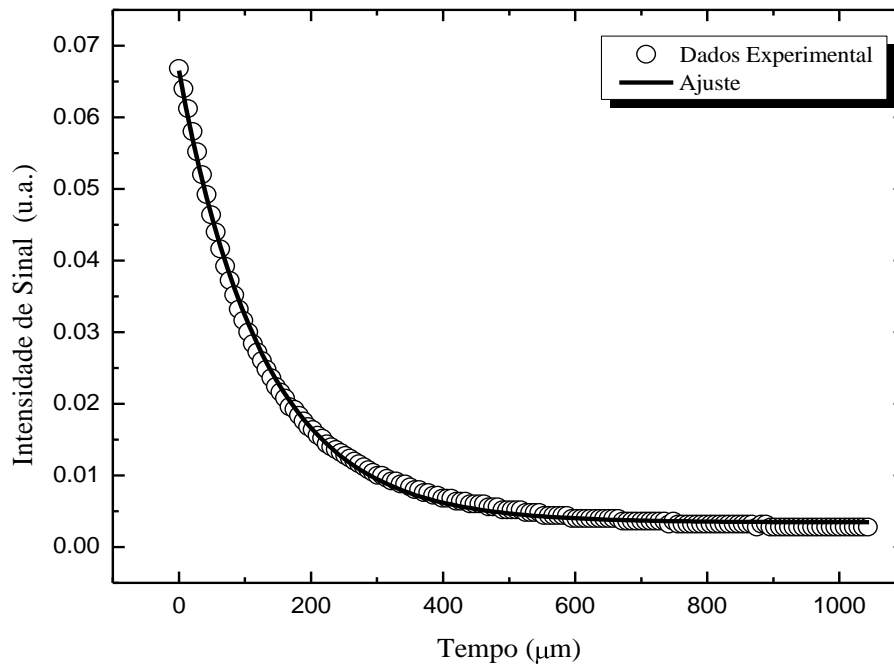


Figura 5. 16 – Curva de decaimento da luminescência para a amostra do vidro CAS dopada com 2% em massa de  $Tm_2O_3$ .

### 5.4.1 Tempo de vida com feixe de excitação em 350nm

Com a excitação em 350nm, foram medidos os sinais de luminescência em função do tempo nos níveis  $^1G_4$  (~790nm) e  $^3H_4$  (~800nm) para os vidros CAS e LSCAS; mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 – Tempo de vida no nível  $^1G_4$  (~790nm) e  $^3H_4$  (~800nm) para os vidros LSCAS e CAS em função da concentração. Excitação em 350 nm .

Concentração de $Tm_2O_3$ (%)	Tempo de vida ( $\mu s$ )			
	$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ (~790nm)		$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (~800nm)	
	CAS	LSCAS	CAS	LSCAS
0,5	96,7	174,9	106,5	185,1
1,0	79,7	151,2	87,9	153,3
2,0	63,5	111,8	66,6	114,6
3,0	49,3	78,1	53,3	80,6
4,0	40,8	-	42,9	-
5,0	36,5	-	38,1	-

Nota-se que os valores do tempo de vida das amostras do vidro CAS é quase 50% menor que aqueles das amostras do vidro LSCAS, porque ao serem excitados em 350nm, os vidros CAS aumentam a relaxação por multifônon devido ao aumento de  $SiO_2$ , o que faz o tempo de vida ser menor.

A Figura 5.17, mostra o comportamento do tempo de vida do nível  $^3H_4$  do  $Tm^{3+}$  nos vidros CAS e LSCAS em função da concentração do íon  $Tm^{3+}$  (~800nm).

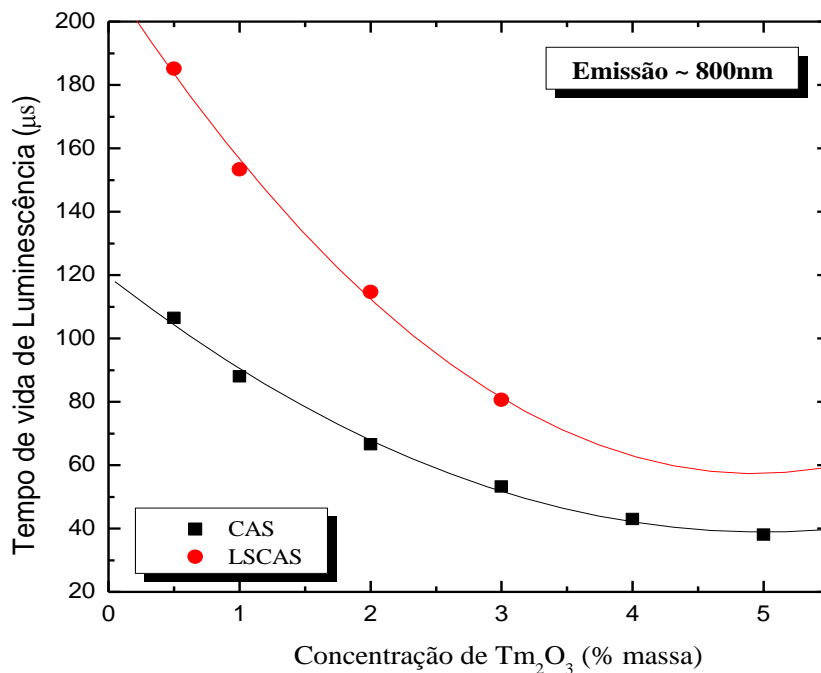


Figura 5.17 – Tempo de vida do nível  $^3H_4$  do  $Tm^{3+}$  nos vidros CAS e LSCAS em função da concentração do  $Tm^{3+}$ . Excitação em 350 nm

Da Figura 5.17, nota-se que o tempo de vida nas amostras LSCAS foi tomado até 3% em massa de  $Tm_2O_3$  e extrapolados para as outras duas concentrações. Observa-se que o comportamento do tempo de vida em função da concentração do dopante é muito similar para os dois vidros, CAS e LSCAS.

#### 5.4.2 Tempo de vida com feixe de excitação em 465 nm

Com a excitação em 465 nm, foram medidos os sinais de luminescência em função do tempo nos níveis  $^1G_4$ ,  $^3F_3$  e  $^3H_4$ . A Figura 5.18 mostra os transientes para os vidros CAS e a Figura 5.19 aqueles dos vidros LSCAS.

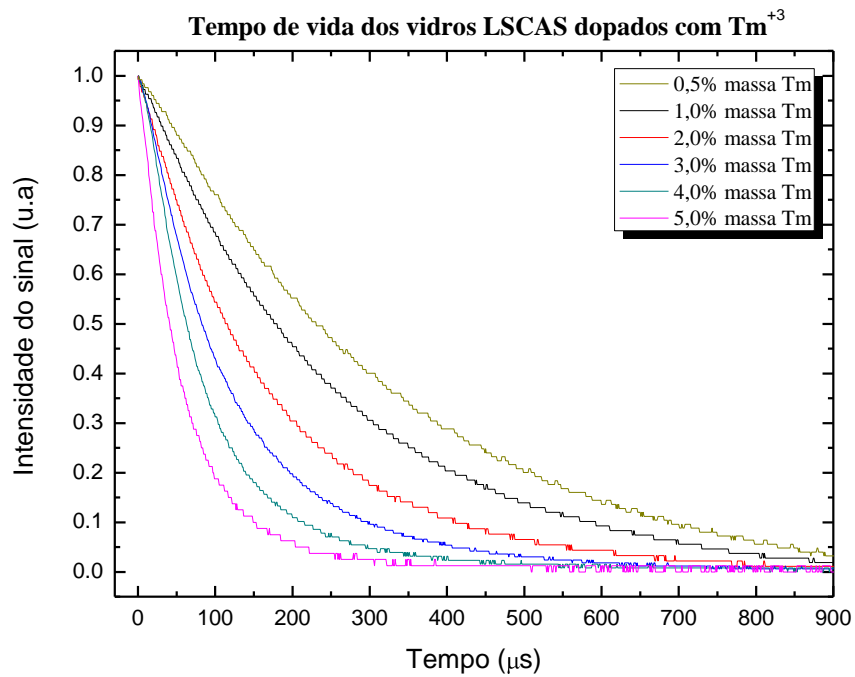


Figura 5.18 – Intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, para o nível  $^1G_4$  (~790nm) do vidro LSCAS em função da concentração de  $Tm^{3+}$ , excitado em 465 nm .

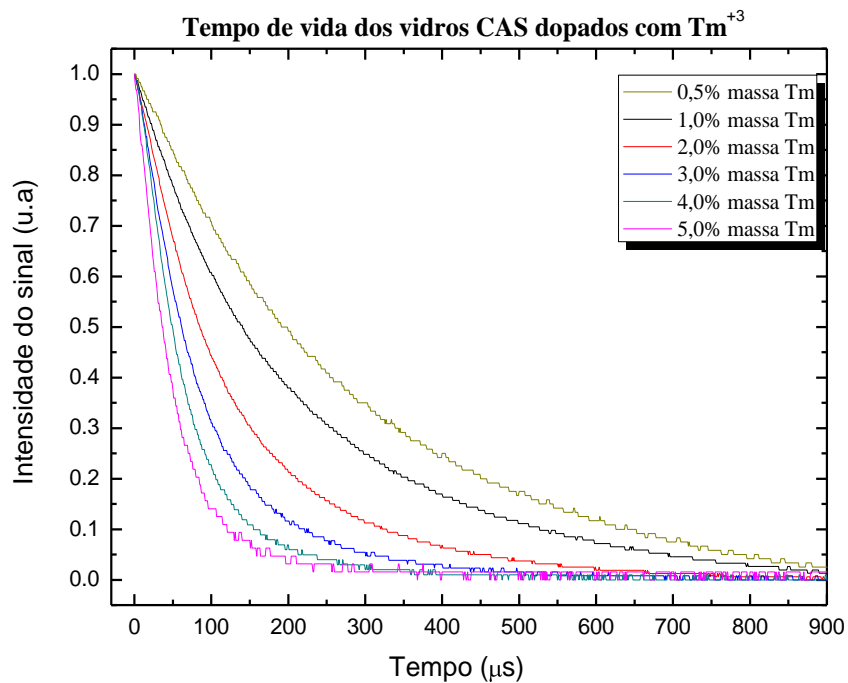


Figura 5. 19 – Intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, para o nível  $^1G_4$  (~790nm) do vidro CAS em função da concentração de  $Tm^{3+}$ , excitado em 465 nm .



Os resultados obtidos para o tempo de vida a partir das transições  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  e  $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$  estão apresentados na Tabela 5.2, na qual se observa que os valores para as amostras CAS e LSCAS são similares. Isto sugere que nessas transições a relaxação radiativa é dominante, uma vez que os valores do tempo de vida são grandes.

Tabela 5. 2: Tempo de vida no nível  $^1G_4$  (~652nm) e  $^3F_3$  (~665nm) para os vidros LSCAS e CAS em função da concentração. Excitação em 465 nm .

Concentração de $Tm_2O_3$ (%)	Tempo de vida ( $\mu s$ )			
	$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (~652nm)		$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ (~665nm)	
	CAS	LSCAS	CAS	LSCAS
0,5	317.1	306.1	321.7	319.4
1,0	244.3	238.9	246.5	235.0
2,0	160.9	158.5	162.8	160.7
3,0	101.7	102.6	103.4	101.6
4,0	69.6	71.7	68.4	77.7
5,0	51.3	53.0	53.5	54.0

Quando se gráfica o tempo de vida em função da concentração do dopante, pode-se observar para as duas séries de amostras CAS e LSCAS que este decresce com o aumento da concentração de  $Tm_2O_3$ , como mostrado na Figura 5.20.

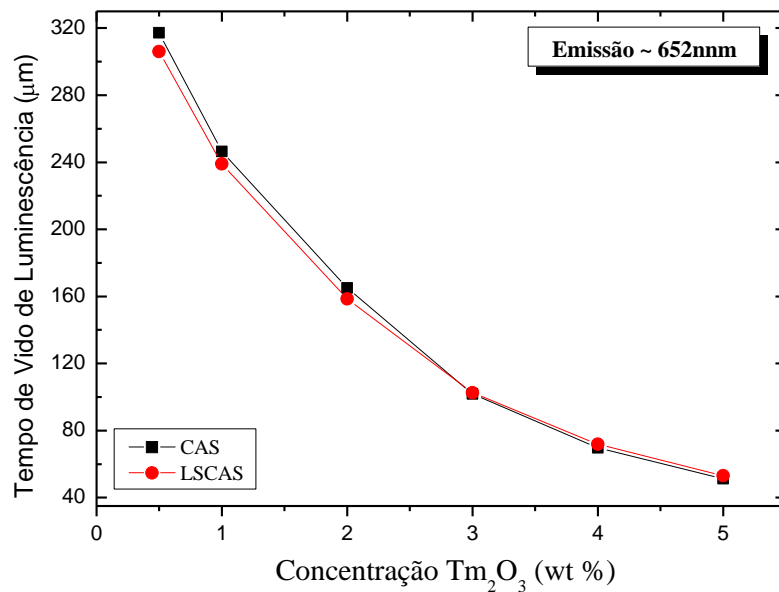


Figura 5.20: Tempo de vida em função da concentração do  $Tm_2O_3$ , no nível  $^1G_4$  (~652nm) do vidro CAS excitado em 465 nm .

Os resultados obtidos para o tempo de vida para os níveis  $^1G_4$  e  $^3H_4$  estão apresentados na Tabela 5.3, na qual se observa que os valores para os vidros CAS são menores do que os dos vidros LSCAS, uma vez que nos vidros CAS a relaxação não radiativa é dominante, como mostrado na Figura 5.21.

Tabela 5. 3: Tempo de vida do nível  $^3H_4$  (~800nm) dos vidros LSCAS e CAS em função da concentração. Excitação em 465 nm .

Concentração de $Tm_2O_3$ (%)	Tempo de vida ( $\mu s$ )	
	CAS	LSCAS
0,5	290,7	338,2
1,0	210,3	261,7
2,0	125,9	170,9
3,0	85,3	118,1
4,0	62,8	82,8
5,0	49,5	62,1

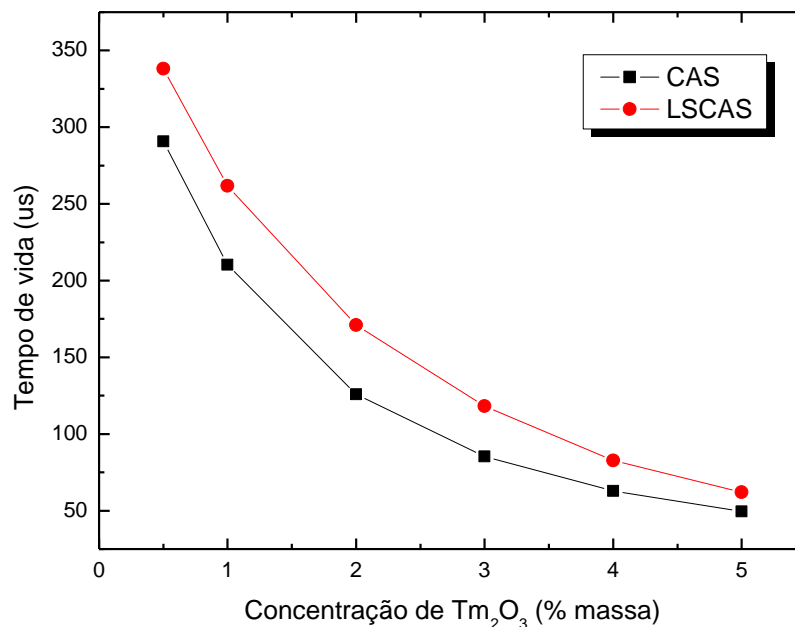


Figura 5.21 – Tempo de vida do nível  $^3H_4$  (~800nm) em função da concentração do  $Tm_2O_3$ , para os vidros CAS e LSCAS. Excitação em 465 nm .

### 5.5 Lente Térmica nos vidros CAS e LSCAS dopados com $Tm^{3+}$

A técnica de LT foi utilizada neste trabalho com o objetivo de quantificar a geração de calor nos vidros CAS e LSCAS durante a excitação óptica. O efeito de lente térmica é causado pela geração de calor por meio de processos não radiativos, que ocorrem após o íon e/ou a matriz absorverem a energia do feixe de excitação, quer dizer, o efeito de lente térmica reflete a parte complementar da energia absorvida que não foi transformada em emissão luminescente.

Para a experiência foi utilizada a configuração de feixe duplo no modo descasado, com o laser de excitação, de Argônio, em 465nm e o de prova, He-Ne, em 632,8nm. Os parâmetros calculados a partir das medidas de perfil dos feixes de excitação e de prova estão mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5. 4 – Parâmetros utilizados para as medidas de Lente Térmica. V e M são parâmetros geométricos fixos no ajuste teórico.

Laser de Excitação: Argônio		Laser de prova: He-Ne	
$\lambda_{ex}$	465nm	$\lambda_p$	632,8nm
$\omega_{0e}$	56 $\mu$ m	$\omega_{1p}$	593 $\mu$ m
Parâmetros fixos			
$m$	V	$z_{0e}$	$z_2$
112	8	39,5cm	400cm

As Figuras 5.22 e 5.23 mostram os transientes dos sinais de LT para as amostras dos vidros CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de  $Tm_2O_3$ , respectivamente, com potência do laser de excitação ( $P_e$ ) de 121,1mW. A curva continua representa o ajuste teórico realizado com a equação (3.7), sendo  $\theta = -0,036 \pm 0,003$  e  $t_c = 1,67 \pm 0,01$  ms para as amostras CAS e  $\theta = -0,030 \pm 0,003$  e  $t_c = 1,63 \pm 0,01$  ms para a amostra LSCAS. Transientes semelhantes foram obtidos para todas as amostras de vidro CAS e LSCAS dopadas com  $Tm_2O_3$ .

Os valores da difusividade térmica obtidos com o tempo característicos  $t_c$  e usando a equação  $D = \omega_{0e}^2 / 4t_c$ , com  $\omega_{0e} = 56 \times 10^{-4}$  cm foram calculados para todas as concentrações de  $Tm_2O_3$  nas duas matrizes de Aluminossilciato de Cálcio.

Os valores são aproximadamente os mesmos da amostra de 2wt% de  $Tm_2O_3$ , sendo  $D = 4,69 \pm 0,05 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  nas amostras CAS e  $D = 4,80 \pm 0,05 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  nas amostras LSCAS, apresentando pequenas flutuações dentro do erro característico.

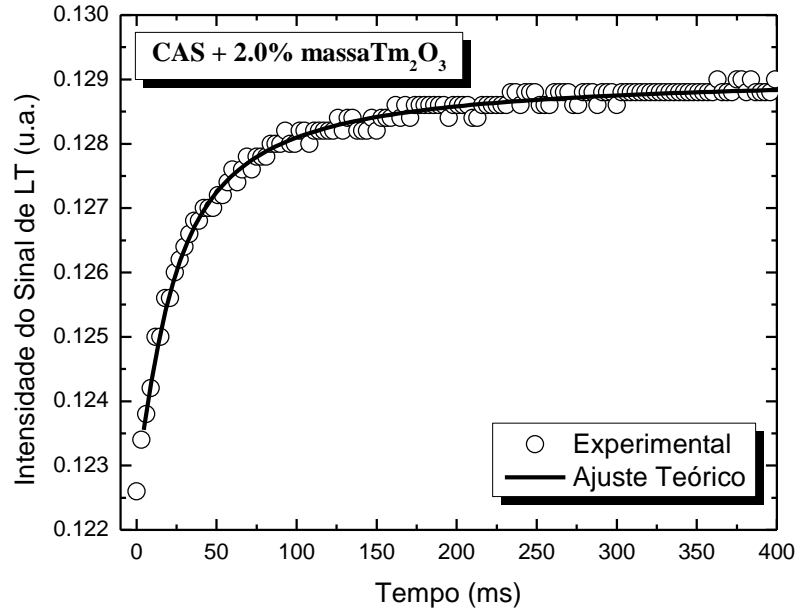


Figura 5.22 – Sinal de lente térmica da amostra de 2% em massa de  $Tm_2O_3$ , com o respectivo ajuste teórico para o vidro CAS.

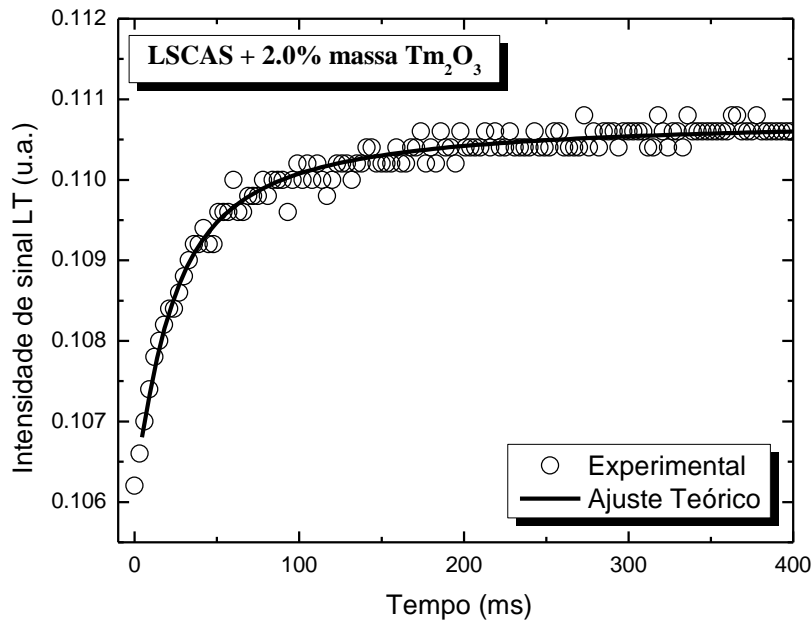


Figura 5.23 – Sinal de lente térmica da amostra de 2% em massa de  $Tm_2O_3$ , com o respectivo ajuste teórico para o vidro LSCAS.

A Figura 5.24 mostra o comportamento linear do parâmetro  $\theta$  com a potência de excitação  $P_e$ , para amostras CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de  $Tm_2O_3$ . A linha sólida corresponde ao ajuste linear dos dados. O valor de  $\theta/P_e$  foi de  $\theta/P_e = -0,285 \pm 0,002 \text{ W}^{-1}$  nas amostras CAS e  $\theta/P_e = -0,247 \pm 0,001 \text{ W}^{-1}$  para as amostras LSCAS.

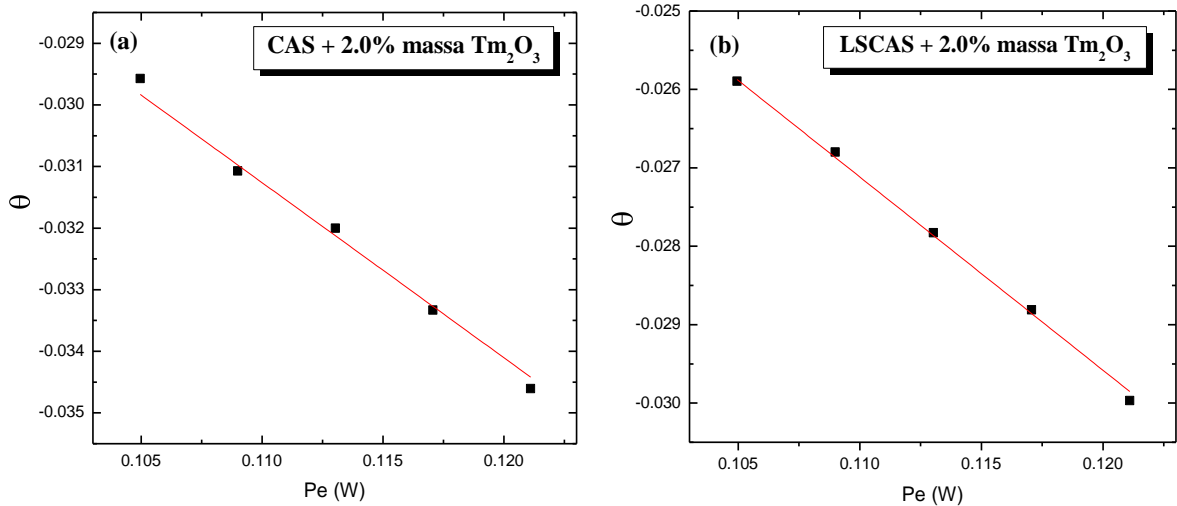


Figura 5.24 – Parâmetro  $\theta$  em função da potência de excitação, em 465nm (a) vidro CAS e (b) vidro LSCAS, ambos dopados com 2% em massa de  $Tm_2O_3$ .

A partir do ajuste linear observa-se que com o aumento da concentração do dopante o valor de  $\theta/P_e$  é maior nas amostras CAS do que nas LSCAS. Na Tabela 5.5 se mostra os valores obtidos para todas as amostras de vidro CAS e LSCAS dopadas com  $Tm_2O_3$ .

Tabela 5. 5: Resultados experimentais obtidos de  $\theta/P_e$  para os vidros CAS e LSCAS dopados com  $Tm_2O_3$ .

Concentração de $Tm_2O_3$ (%)	$\theta/P_e$	
	CAS	LSCAS
0.5	$-0.0492 \pm 0.0004$	$-0.0693 \pm 0.0001$
1.0	$-0.126 \pm 0.001$	$-0.128 \pm 0.002$
2.0	$-0.285 \pm 0.002$	$-0.247 \pm 0.001$
3.0	$-0.447 \pm 0.005$	$-0.411 \pm 0.006$
4.0	$-0.610 \pm 0.005$	$-0.550 \pm 0.001$
5.0	$-0.780 \pm 0.002$	$-0.556 \pm 0.001$

Para determinar a taxa de geração de calor foi necessário calcular o coeficiente de absorção  $A_e$  em 465nm para os vidros CAS e LSCAS dopados com 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 e 5.0% em massa de  $Tm_2O_3$ , respectivamente. Eles foram determinados a partir da medida da transmitância, usando a equação  $A_e = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$ .

Assim, a Figura 5.25 mostra os resultados obtidos para o coeficiente de absorção dos vidros CAS e LSCAS, na qual se observa que  $A_e$  cresce com o aumento da concentração de  $Tm_2O_3$  na matriz.

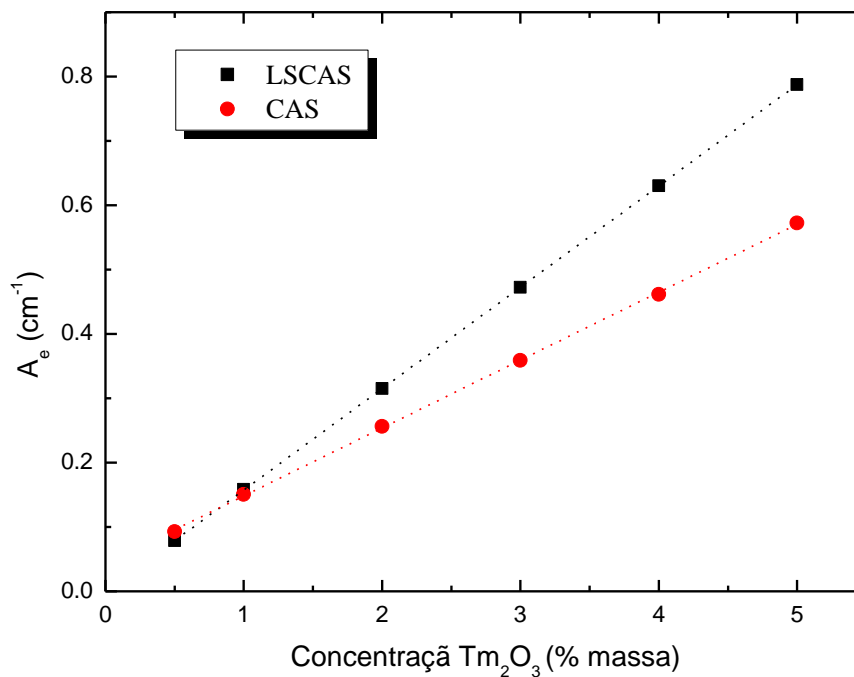


Figura 5.25 – Coeficiente de absorção óptica para o comprimento de onda de 465nm em função da concentração de  $Tm_2O_3$ .

Os valores obtidos de  $A_e$  podem ser visualizados na Tabela 5.6, além desses dados esta Tabela também mostra a espessura  $L$ .

Tabela 5.6 – Resultados experimentais de  $A_e$  em 465nm para os vidros CAS e LSCAS, dopados com  $Tm_2O_3$ .

Concentração de $Tm_2O_3$ (%)	CAS		LSCAS	
	$A_e$ $cm^{-1}$	$L \pm 0,05$ mm	$A_e$ $cm^{-1}$	$L \pm 0,05$ mm
0,5	0,09	2,20	0,08	1,89
1,0	0,15	2,28	0,16	1,93
2,0	0,26	2,23	0,32	1,90
3,0	0,36	2,13	0,47	2,23
4,0	0,46	2,19	0,63	2,21
5,0	0,57	2,12	0,79	1,63

Para a determinação do valor da geração de calor devemos reescrever a equação (3.8), em que o parâmetro  $\varphi$  corresponde à fração da energia absorvida que foi convertida em calor.  $\varphi = 1$  para amostras não luminescentes e  $\varphi < 1$  para amostras luminescentes.

$$\theta_{LT} = -\frac{P_e A_e L}{\kappa \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right)_{LT} \varphi \quad (5.2)$$

Sendo  $\kappa = 13 \pm 1$  mW/cmK e  $ds/dT_{LT} = 10,6 \pm 0,1 \times 10^{-6} K^{-1}$  para os vidros CAS e  $\kappa = 13,6 \pm 0,8$  mW/cmK e  $ds/dT_{LT} = 13,0 \pm 0,1 \times 10^{-6} K^{-1}$  para os vidros LSCAS. [13]

A equação (5.1) também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varphi = -\frac{\theta_{LT}}{P_e} \frac{1}{A_e L} \frac{\kappa \lambda_p}{ds/dT_{LT}} \quad (5.3)$$

Da equação (5.2), consideramos o termo  $\frac{\kappa \lambda_p}{ds/dT_{LT}}$  constante nas concentrações de  $Tm_2O_3$  nos vidros. Substituindo os valores de  $\kappa$ ,  $ds/dT_{LT}$ ,  $\lambda_p = 632,8$  nm,  $L$ ,  $A_e$  e  $\theta/P_e$  na equação (5.2), obtemos os valores de  $\varphi$  para os vidros CAS e LSCAS dopados com  $Tm_2O_3$ , sendo os valores de  $\varphi$  normalizado apresentados na Tabela 5.7. Para o cálculo de  $\varphi$  foram utilizados os valores de  $A_e$  para as amostras de CAS. Os mesmos foram utilizados para as amostras de LSCAS, porque elas apresentam alto espalhamento.

Tabela 5.7 – Resultados experimentais do parâmetro  $\phi$  normalizado, para os vidros CAS e LSCAS dopados com  $Tm_2O_3$ .

Concentração de $Tm_2O_3$ (%)	$\phi$ Normalizado	
	CAS	LSCAS
0,5	0,37	0,66
1,0	0,56	0,73
2,0	0,76	0,85
3,0	0,89	0,86
4,0	0,92	0,90
5,0	0,98	1,00

O comportamento de  $\phi$  em função da concentração do dopante para os vidros CAS e LSCAS são mostrados na Figura 5.26.

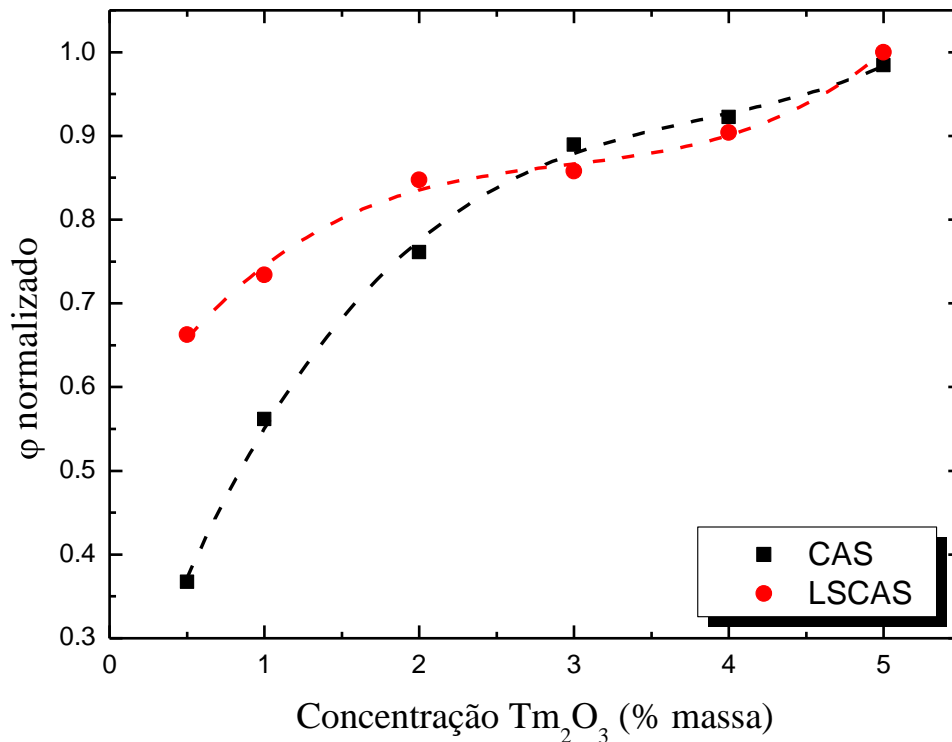


Figura 5. 26 – Geração do calor em função da concentração do dopante para os vidros CAS e LSCAS.



Da Figura 5.26 pode-se observar que a taxa de geração de calor aumenta conforme aumenta a concentração do dopante  $Tm_2O_3$  nas duas matrizes do vidro aluminosilicato de calcio. Para altas concentrações do dopante tanto para os vidros CAS como para os vidros LSCAS a taxa de geração do calor são aproximadamente as mesmas, já para baixas concentrações do dopante os vidros LSCAS apresentam maior taxa de geração de calor que nos vidro CAS.

Observando os resultados obtidos via Lente Termica, Luminescencia e Tempo de vida, podemos dividir a análise destes em duas partes: para baixas concentrações sendo 0,5; 1.0 e 2,0% em massa de  $Tm_2O_3$  e altas concentrações sendo 3,0; 4,0 e 5% em massa de  $Tm_2O_3$ .

Para baixas concentrações de  $Tm_2O_3$ , a taxa de geração de calor verificada via lente térmica, nos vidros CAS é menor que a dos vidros LSCAS como observado na figura 5.26. Isto pode ser explicado pelos resultados de Luminescencia e Tempo de vida.

Nos espectros de luminescência observamos que a transição de  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  (652nm) apresenta maior intensidade para os vidros CAS, e os valores do tempo de vida desta transição também são maiores nos vidros CAS que nos vidros LSCAS, como é mostrado na Figura 5.27. Desta forma, podemos supor que para os vidros CAS, o mecanismo de transferência de energia de  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ :  $^3H_6 \rightarrow ^3F_2$ , é menos provável que nos vidros LSCAS. Assim, a relaxação por multifônons, do nível  $^3F_2$  para o nível  $^3H_4$ , após a transferência de energia de  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ :  $^3H_6 \rightarrow ^3F_2$ , no vidro LSCAS é maior (maior geração de calor).

Em consequência o estado  $^3H_4$  é menos populado no vidro CAS, assim a transição  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  (800nm) apresenta menor intensidade nos vidros CAS como é mostrado na Figura 5.14. Isto faz com que o mecanismo de relaxação cruzada de  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ :  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$  seja menos provável e a emissão em  $\sim 1,8\mu m$  menos intensa para o CAS.

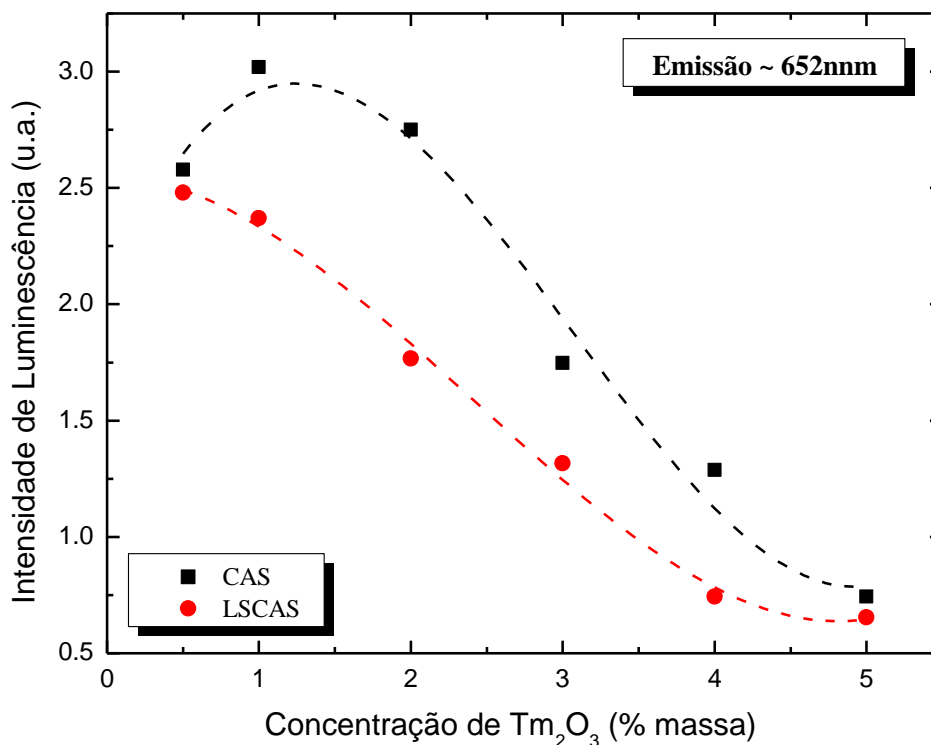


Figura 5.27 – Intensidade de emissão do pico de ~652nm nos vidros CAS e LSCAS em função da concentração de  $Tm_2O_3$ , com excitação em 465 nm.

Para altas concentrações de  $Tm_2O_3$ , a taxa de geração de calor, o tempo de vida, a emissão em  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  (~652 nm) e a emissão em  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  (~800 nm) são praticamente equivalentes para as amostras CAS e LSCAS, como podem ser observados nas Figuras 5.26, 5.20, 5.27 e 5.14, respectivamente. Ou seja, no regime de altas concentrações de  $Tm_2O_3$ , a interação entre os íons de  $Tm^{3+}$  é aparentemente dominante e praticamente independem da diferença de composição do vidro CAS e LSCAS.

Para melhor compreensão desta suposição a Figura 5.28 mostra um esquema para baixas concentrações de  $Tm_2O_3$ , tanto para as amostras CAS como para LSCAS, na qual estão todos os mecanismos mencionados. As linhas pontilhadas representam as relaxações cruzadas e as linhas em azul as emissões.

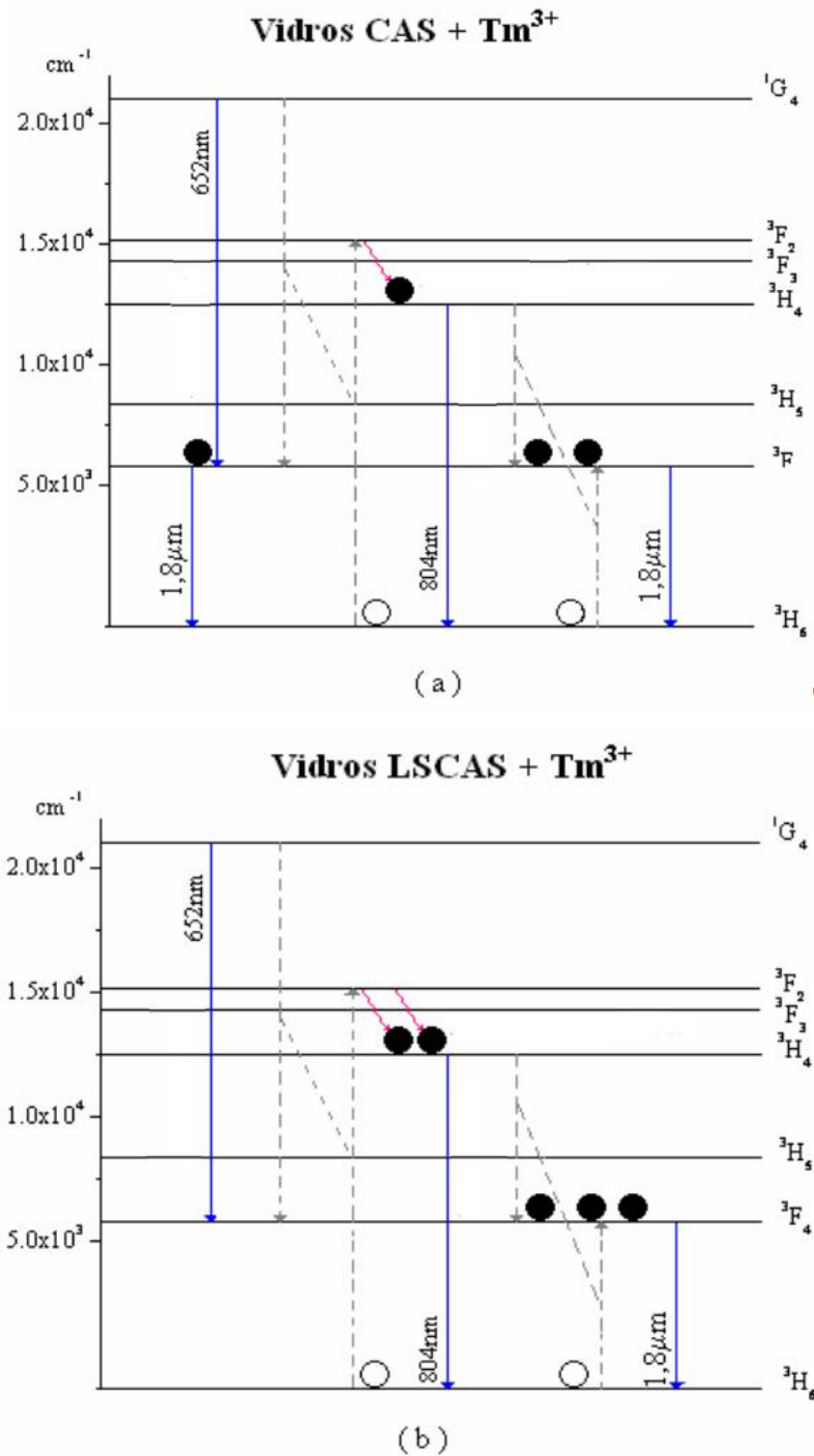


Figura 5. 28 – Esquema dos mecanismos propostos, de emissão, geração de calor e relaxação cruzada para os vidros (a)CAS e (b) LSCAS com baixas concentrações de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com excitação em 465 nm .

## Capítulo VI

### Conclusão

Em conclusão, as matrizes vítreas CAS e LSCAS dopadas com o íon  $Tm^{+3}$  foram preparadas a vácuo eliminando-se as moléculas  $OH^-$  das estruturas dos vidros. A caracterização foi realizada para se obter as propriedades termo-ópticas, utilizando as técnicas de Luminescência, Tempo de Vida e de Lente Térmica.

Os espectros de luminescência dos vidros CAS apresentaram um pequeno deslocamento para o ultravioleta em relação aos das amostras LSCAS, atribuído ao efeito do campo cristalino. Além disso, apresentam o mecanismo de relaxação cruzada nas emissões de  $\sim 790$  e de  $\sim 800$ nm, obtendo-se diminuição da intensidade na transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  ( $\sim 790$ nm) e aumento na  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  ( $\sim 800$ nm). Este efeito foi mais pronunciado com o aumento da concentração de  $Tm_2O_3$  e ainda para a excitação em 465nm. Este mecanismo não foi observado nas amostras do vidro LSCAS.

Os íons  $Tm^{3+}$  apresentam um intenso mecanismo de relaxação cruzada entre  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ :  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ , no qual conforme se aumenta a concentração de  $Tm^{3+}$ , a emissão em  $\sim 800$ nm diminui, favorecendo a emissão em  $\sim 1,8\mu m$ . Os vidros CAS apresentam menor emissão em  $\sim 800$ nm em relação aos LSCAS, mas não favorecem a emissão em  $\sim 1,8\mu m$ .

Com a técnica de lente térmica se verifica que o vidro CAS dopados com baixa concentração de  $Tm_2O_3$  apresentou menor taxa de geração de calor do que os vidros LSCAS, isto pode ser atribuído a maior intensidade de luminescência em 652nm, e menor em  $\sim 800$ nm. Para altas concentrações de  $Tm_2O_3$  as taxas de geração de calor são aproximadamente as mesmas para os vidros CAS e LSCAS. Este comportamento também foi observado para os dados de luminescência e de tempo de vida.

## Referências Bibliográficas

1. S. Golab, W. A. Pisarski, W. Rybe-Romanowski, and M. Berkowski, *Journal of Applied Spectroscopy*. **62**, 685-692 (1995)
2. R. Balda, J. Fernández, J. M. Fernández-Navarro, *Optical Society of American C*. **17**, 8781-8787 (2009)
3. L. Yan, Z. Xiao, F. Zhu, F. Zhang, and A. Huang, *Optical Society of American B*. **27**, 452-457 (2010)
4. S. C. Zilo, *Óptica Moderna Fundamentos e Aplicações*, (IFSC-USP 2006)
5. A.L. Schawlow, C.H.Townes, *Phys.Rev.* **112**, 1940 (1958)
6. J. L. C. Molpeceres *Fundamentos físicos da tecnologia Laser* (Laboratório de Física, USP, 2006)
7. E. Snitzer, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 444 (1961)
8. M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, D. F. de Souza, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, *Journal of Non-Crystalline Solids*. **276**, 8-18 (2000).
9. J. H. Rohling, *Preparação e Caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Terra Raras para emissão Laser no infravermelho próximo e médio*, (Dissertação de Doutorado apresentado no Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá 2004)
10. S. A. Payme, C. D. Marshall, A. Bayramian, G. D. Wike, J. S. Hayden, *Appl. Phys. B*. **61**, 257 (1995)
11. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, F.C.G. Gandra. *Journal Applied Physics*. **85**, 8112 (1999)
12. J. A. Sampaio, T. Catunda, F. C. G. Gandra, S. Gama, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **247**,196-202 (1999)
13. D. F. De Sousa, L. A. O. Nunes, J.H. Rohling and M.L. Baesso. *Applied Physics B-Laser and Optics*. **77**, 59-63 (2007)
14. A. Steimacher, A. N. Medina, A. C. Bento, J. H. Rohling, M. L. Baesso, V. C. S. Reynoso, S. M. Lima, M. N. Petrovich and D. W. Hewak. *Journal of Non –Crystalline Solids*. **348**, 240-244 (2004)
15. A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de calico dopados com Nd<sup>3+</sup>*.(Tese de Doutorado apresentado no Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá 2008)

16. S. L. de Oliveira, *Investigação espectroscópica de sistemas vítreos dopados com  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  e  $Nd^{3+}$* , (Tese de Doutorado apresentado IFSC/USP, São Carlos-SP, 2004)
17. A brief history of glass, [WWW.glassonline.com/infoserv/history.htm](http://WWW.glassonline.com/infoserv/history.htm) (2010)
18. J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous estate*. (Cambridge Solid State Science Series 1991)
19. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Thechnology*. (Cambridge, The Royal Society of Chemistry 1997)
20. P. L. Higby, R. J. Ginther, I. D. Aggarwal and E.I. Friebele. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2613**, p 209-215 (1990)
21. O. L. Alves, I.F. Gimenez and M.I.O. *Vidros*. (Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. p.13-14 2001)
22. H. Rawson. *Properties and Applications of Glass*. (Elsevier Scientif, Amsterdam, 2003)
23. J. Wong, Angell C.A. *Glass Structure by Spectroscopy* (New York, Dekker, 1976)
24. Goldschmidt, Vid, Akad, Skr, Oslo **8**, 137 (1937)
25. W. H Zachariansen. *Phys. Rev.* **40**, 914 (1932)
26. W.H. Zachariansen *J. Am. Chem. Society.* **54**, 3841-3851(1932)
27. A. R. West. *Solis Staté Chemistry and its Applications* (1991)
28. E. S. Sheperd, G. A. Rankin, F.E Wright. *Am. J. Sci.* **28**, 293-333 (1909)
29. J. E. Stanworth. *J. Soc. Glass Technol.* **32**, 154-172 (1948)
30. K. H. Sun, *Glass Ind.* **30**[4], 199-200, 232 (1949)
31. J. M. Florence, F. W. Glaze e M. H. Black. *Journal of Research of National Bureau Standards.* **55**[4], 321-237 (1955)
32. J. R. Davy, *Glass Thecnology.* **19**[2], 32-36 (1978)
33. J. A. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminato de calcio com baixa concentração de sílica dopados com  $Nd_2O_3$  e  $Er_2O_3$* , (Tese de Doutorado apresentado no Instituto de Física de São Carlos, USP-SC 2001)
34. P. T. Udo , *Estudo das luminescencias de íons terras raras incorporadas na matriz vítrea Aluminosilicato de Calcio*, (Tese de Doutorado apresentado no Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringa 2008)
35. J. E. Shelby and J. T. Kohli. *Journal the American Ceramic Society.* **73**[1], 38-42 (1990)
36. D. A. Simpson, *Spectroscopy of Thulium doped Silica Glass*. (Optical Technology Research Laboratory , School of Electrical Engineering, Victoria University, Australia 2003)

37. M. J. F. Digonnet, *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, (Marcel Dekker, Inc. 1993)
38. Chunhui Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry*. (Peking University-China 2010)
39. E. Bahaa, A. Saleh and M. C. Teich, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, INC, (1998)
40. Viet Giang Troung, *Thulium Spectroscopy in Sulphide Glass for Optical Amplifier Application*, (l'Universite Claude Bernard-Lyon 1, França 2004)
41. M. Díaz Peña and A. Roing Muntaner, *Química Física I*. (Alhama, España-Madrid, 1997)
42. Th. Förster, *Annales de Physique*, **2**, 55 (1948).
43. D.L. Dexter, *Journal of Chemical Physics* **21**, 836-850 (1953).
44. T. Kushida, *Journal of the Physical Society of Japan*, **34**[5], 1318-1326 (1973).
45. [www.candldevelopment.com/rare\\_earth\\_overview.htm](http://www.candldevelopment.com/rare_earth_overview.htm) (2010)
46. [http://www.chemkeys.com/esp/md/ede\\_4/ldlpda\\_4/ldlpda\\_4.htm](http://www.chemkeys.com/esp/md/ede_4/ldlpda_4/ldlpda_4.htm) (2011)
47. T. Filho, *Laboratório integrado de física geral*, (UEL, 2009).
48. S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence of solids*. (Department of Physic, Oklahoma Staté University 1983)
49. J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R.S Moore; S. P. S Porto and J. R. Whynnery,. *Bull Am. Phys. Soc.* **9**, 501 (1964)
50. J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R.S Moore; S. P. S Porto and J. R. Whynnery, *J. Appl. Phys.* **36**, 3 (1965)
51. P. R. B. Pedreira, *Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquido em condições transitórias em tempo real*, (Dissertação de Doutorado apresentado no Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá 2005).
52. J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook, *Chem. Phys.* **165**, 385-396 (1992)
53. M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook. *Chem. Phys. Let.* **197**, 255 (1992)
54. M. L. Baesso, J. Shen and R. D. Snook. *J. Appl. Phys.* **75**, 3733 (1994)
55. S. J. Sheldon , L. V. Knight, L. V. Thorme. *J. M. Appl. Opt.*, **21**, 1663 (1982).
56. E. A. Falcão, J. A. Eiras, D. Garcia, A. N. Medina, M. L. Baesso, *Cerâmica* **55**, 337-340 (2009).
57. N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, M. L. Baesso and Shen, *Applied Physics Letters*, **91**.(2007).

58. Jianfu Li, Xiaoali Wang and Zhankui Jiang. *Optics Communications*, **282**, 4249-4251 (2009)
59. M. C Punjol, F. Guell, X. Matéos, Jna. Gavaldà, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, and F. Díaz. *Physical Review B* **66**, 144304 (2002)
60. Jianfeng Tnag, Yujin Chen, Yanfu Lin, Xinghong Gong, Jianhua Huang, Zundu Luo, and Yidong Huang. *J. Opt. Soc. Am. B*, **27**[9], 1769-1777 (2010)
61. Bo Zhou, Hai Lin, and Edwin Yue-Bun Pun. *Optical Society of America C*, **18**[18],18805-18810 (2010)
62. Zhang Xiang-Yu, Zheng Hai-Rong, and Gao Dang-Li. *Chinese Physic B*, **17**[11], 4328-4332 (2008)