



Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

Aline Milan Farias

Influência da composição nas propriedades
termo-ópticas e espectroscópicas de vidros
Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Dissertação de mestrado apresentada
ao Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá
para a obtenção do título de Mestre em
Física.

Maringá-PR, Fevereiro de 2010



Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

Aline Milan Farias

Influência da composição nas propriedades
termo-ópticas e espectroscópicas de vidros
Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá-PR, Fevereiro de 2010

Agradecimentos

- Primeiramente ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto pela sua orientação, atenção, paciência e por todo o conhecimento passado em todos estes anos, tanto na sala de aula como no laboratório;
- À minha família pelo apoio e por sempre me incentivar nos estudos;
- Ao Otávio Augusto Protzek por todo o amor e apoio em todos os momentos;
- Ao Marcio José Barboza por ter me ajudado e acompanhado em todo o desenvolvimento deste trabalho e também pela sua amizade;
- Ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes por ter nos recebido em seu laboratório e pela contribuição efetiva neste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Jurandir H. Rohling pela co-orientação e ajuda com os sustos e problemas de forno.
- Aos colegas e amigos do Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos pela ajuda quando precisei e pelas boas conversas e risadas;
- Aos amigos de graduação Fernando J. Gaiotto e Danilo D. Luders.
- Aos funcionários do DFI, especialmente o Marcio e o Jurandir da oficina e à Akiko da secretaria da pós-graduação.
- Ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Sumário

RESUMO.....	9
ABSTRACT.....	10
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	11
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
2.1 – UM POUCO DA HISTÓRIA DOS VIDROS	13
2.2 – DEFINIÇÃO DE VIDRO	14
2.3 – TEORIAS ESTRUTURAIS	15
2.4 – TEORIAS CINÉTICAS	17
2.5 – O VIDRO CAO - Al_2O_3 - SiO_2	17
2.6 – VIDROS DOPADOS COM TERRAS-RARAS.....	19
2.7 – CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	20
2.8 – NOTAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TEORIA QUÂNTICA.....	20
2.9 – TRANSIÇÕES RADIATIVAS E NÃO-RADIATIVAS.....	21
2.10 – INTERAÇÕES ÍON-ÍON.....	22
2.11 – ÉRBIO.....	24
2.12 – ITÉRBIO.....	26
2.13 – A CO-DOPAGEM COM Er^{3+} E Yb^{3+}	27
CAPÍTULO 3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	28
CAPÍTULO 4 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	31
4.1 – ESPALHAMENTO ÓPTICO.....	31

4.2 – DENSIDADE DE MASSA VOLUMÉTRICA (P)	31
4.3 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO (N).....	32
4.4 – COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ÓPTICO (DS/DT).....	33
4.5 – CALOR ESPECÍFICO (C _P).....	35
4.6 – ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	37
4.7 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA.....	38
4.8 – LUMINESCÊNCIA E TEMPO DE VIDA.....	39
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Representação da estrutura bi-dimensional: (a) do cristal de A_2O_3 ; (b) da forma vítrea do mesmo composto.....	16
Figura 2.2 – Diagrama de fase do sistema aluminossilicato de cálcio mostrando as composições que vitrificaram e as composições que apresentaram a formação de cristais. As linhas azuis indicam a temperatura de 1600°C, na qual as composições se encontram no estado líquido.....	18
Figura 2.3 – Representação do processo de relaxação cruzada. (a) Um íon excitado em um estado metaestável e outro no estado fundamental. (b) Os dois íons interagindo.....	23
Figura 2.4 – Representação do processo de up-conversion entre íons Er^{3+} . (a) Ambos os íons excitados em um estado metaestável. (b) Os dois íons interagindo.....	24
Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia para íons do Er^{3+}	25
Figura 2.6 – Diagrama de níveis de energia para íons do Yb^{3+}	26
Figura 2.7 – Diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+}	27
Figura 3.1 – À esquerda temos a foto do forno utilizado e à direita temos o desenho esquemático com detalhes do forno.....	28
Figura 3.2 – Fotos das amostras após corte e polimento.....	30
Figura 3.3 – Fotos das amostras mostrando os cristalites.....	30
Figura 4.1 – Esquema da montagem utilizada para as medidas de espalhamento óptico.....	31
Figura 4.2 – Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração.....	32
Figura 4.3 – Esquema da montagem do interferômetro de reflexões múltiplas.....	34
Figura 4.4 – Esquema da montagem do calorímetro de relaxação térmica.....	35
Figura 4.5 – Esquema da montagem experimental da espectroscopia de lente térmica.....	37
Figura 4.6 – Esquema da montagem experimental para as medidas fotoacústicas.....	39
Figura 4.7 – Esquema da montagem experimental para as medidas de luminescência.....	40
Figura 5.1 – Sinal do fotodiodo normalizado pela espessura nas medidas de espalhamento óptico em função da porcentagem em massa de sílica.....	41
Figura 5.2 – Fotos da luz espalhada sobre o anteparo nas medidas de espalhamento óptico para as diferentes amostras.....	42
Figura 5.3 – Densidade dos vidros em função da porcentagem em massa de sílica.....	42
Figura 5.4 – Comparação entre os valores de densidade calculados pela média ponderada das densidades dos reagentes e os obtidos experimentalmente, para os vidros em função da concentração em massa de sílica,. Detalhe: diferença entre os valores calculados e medidos. As linhas são apenas guias visuais.....	43
Figura 5.5 – Razão entre o número de oxigênios não-ligados e o número de tetraedros AlO_4 , (NBO/T) em função da diferença dos valores da densidade calculados e medidos ($\rho_{calc} - \rho_{exp}$). A linha representa um ajuste linear.....	44

Figura 5.6 – Índice de refração dos vidros Aluminosilicato de Cálcio em função da porcentagem em massa de sílica.....	45
Figura 5.7: Refratividade molar em função da porcentagem em massa de sílica.....	46
Figura 5.8 – Valores de dS/dT em função da temperatura para as diferentes concentrações de SiO_2 . Detalhe: Valores de dS/dT em temperatura ambiente em função da concentração de sílica. Linha: ajuste linear aos dados.....	46
Figura 5.9 – Coeficiente de expansão térmica em função da porcentagem em massa de sílica na composição das matrizes dos vidros aluminosilicato de cálcio medido por interferometria óptica.....	47
Figura 5.10 – dn/dT , em temperatura ambiente, em função da porcentagem em massa de sílica na composição dos vidros.....	48
Figura 5.11 – Calor específico, em temperatura ambiente, em função da porcentagem de peso de sílica.....	49
Figura 5.12 – Difusividade térmica em função da concentração de sílica.....	50
Figura 5.13 – Condutividade térmica em função da porcentagem de peso de sílica.....	51
Figura 5.14 – Coeficiente de absorção óptica para os vidros Aluminosilicato de Cálcio com diferentes composições.....	52
Figura 5.15 – Espectro do coeficiente de absorção óptica da amostra CAS.32, da matriz não dopada e da matriz dopada com 0,5% Er.....	53
Figura 5.16 – Espectro de emissão no visível para as amostras com diferentes composições, excitando em 488nm.....	55
Figura 5.17 – Detalhe do espectro de emissão da figura 5.16 atribuído ao Er^{3+}	55
Figura 5.18 – Áreas das bandas de emissão centradas nos picos em 550 e 660nm em função da proporção de SiO_2	56
Figura 5.19 – Espectro de emissão no infravermelho, com excitação em 488nm.....	57
Figura 5.20 – Detalhe dos picos do espectro de emissão da figura 5.19.....	57
Figura 5.21 – Evolução das áreas dos picos do espectro de emissão detalhados na figura 5.20. As linhas são apenas guias visuais.....	58
Figura 5.22 – Esquema dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , indicando as transições radiativas observadas com a excitação em 488nm. À direita, mostramos o espectro da amostra CAS.32 em função da energia do fóton emitido.....	59
Figura 5.23 – Espectro de emissão no infravermelho, excitando as amostras em 980nm.....	60
Figura 5.24 – Áreas dos picos do espectro de emissão observados na figura 5.23.....	61
Figura 5.25 – Esquema dos níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+} , com as transições observadas com a excitação em 980nm.....	62
Figura 5.26 – Espectro de up-conversion no visível, excitando as amostras em 980nm.....	63
Figura 5.27 – Áreas dos picos de up-conversion, excitando as amostras em 980nm.....	63
Figura 5.28 – Esquema dos níveis de energia dos dopantes, mostrando as transições para a ocorrência do up-conversion.....	64
Figura 5.29 – Espectro da absorção óptica obtido por FTIR.....	65

Figura 5.30 – Espectro Raman para as matrizes dos vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes quantidades de SiO ₂ . Figura reproduzida da referencia [23].....	66
Figura 5.31 – Energia absorvida convertida em calor multiplicada pelo coeficiente de absorção óptica em função da porcentagem em massa de sílica.....	67
Figura 5.32 – Sinal fotoacústico em função da potência do laser de excitação ($\lambda = 980\text{nm}$) para as amostras com diferentes concentrações de sílica dopadas e para as matrizes LSCAS e CAS (34% SiO ₂).....	68
Figura 5.33: Curvas de decaimento da emissão observada em 980nm para as amostras com diferentes quantidades de SiO ₂ excitadas em 355nm.....	69
Figura 5.34: Curvas de decaimento da emissão observada em 1600nm para as amostras com diferentes quantidades de SiO ₂ excitadas em 1535nm.....	69

Resumo

Neste trabalho estudamos propriedades ópticas, térmicas, termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminosilicatos de cálcio com diferentes concentrações de SiO_2 co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . As amostras foram preparadas em vácuo para eliminar a presença de radicais OH^- e utilizamos o aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) como referência, aumentando a quantidade de sílica e mantendo constante a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Foram analisadas propriedades como densidade, índice de refração, coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT), calor específico, difusividade térmica, condutividade térmica, coeficiente de absorção óptica e luminescência no visível e no infravermelho com excitação em 488nm e 980nm. De modo geral, observamos que as amostras com maiores concentrações de sílica (CAS) mantiveram as boas propriedades térmicas da LSCAS, apresentando menores valores para os parâmetros termo-ópticos como o dS/dT e o dn/dT . As variações nas propriedades termo-ópticas foram relacionadas ao número de oxigênios não-ligados (NBO). Verificamos também variações significativas nas propriedades espectroscópicas provocadas pelo aumento da energia de fônons, com a adição de sílica. Em alguns casos isto pode ser considerado um resultado ruim, pois devem ocorrer mais perdas de energia por transições não-radiativas, porém em nosso caso, isto possibilita um aumento na população do estado correspondente à emissão em 1500nm, que é a principal emissão do érbio, sendo interessante para aplicações em lasers e nas telecomunicações.

Abstract

In this work we study the optical, thermal, thermo-optical and spectroscopic properties of calcium aluminosilicate glasses with different concentrations of SiO₂ co-doped with Er³⁺ e Yb³⁺. Samples were prepared under vacuum to eliminate the presence of OH⁻ radicals and we used the low silica (LSCAS) for reference, increasing the amount of silica and keeping constant the ratio CaO/Al₂O₃. We analyzed properties such as density, refractive index, temperature coefficient of the optical path length (dS / dT), specific heat, thermal diffusivity, thermal conductivity, coefficient of optical absorption and luminescence in the visible and infrared with excitation at 488nm and 980nm. In general, we observed that samples with higher concentrations of silica (CAS) had good thermal properties of LSCAS, with lower values for the thermo-optical parameters such as dS/dT and dn/dT . Changes in thermo-optical properties were related to the number of non-bridging oxygens (NBO). We also found significant variations in the spectroscopic properties caused by increasing of the energy phonons, with the addition of silica. In some cases this can be considered a bad result, because it should occur most energy loss by non-radiative transitions, but in our case, this allows an increase in the population of the state corresponding to the 1500nm emission, which is the main emission of the erbium, it is interesting for applications in lasers and telecommunications.

Capítulo 1 – Introdução

Os vidros são materiais que sempre despertaram interesse aos olhos humanos e suas aplicações na ciência e tecnologia têm aumentado este interesse nos últimos anos. Vidros constituem grande parte dos dispositivos ópticos, dentre eles destacam-se lentes, prismas, filtros, etc. Recentemente os vidros também têm sido desenvolvidos para outras aplicações, como meio ativo para laser de estado sólido^[1-5], guias de onda^[6], chaves ópticas e amplificadores^[7-10], por exemplo.

O estudo de vidros dopados com terras-raras e metais de transição tem sido uma das principais linhas de pesquisa no desenvolvimento de materiais para as aplicações acima citadas. Neste contexto o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) tem trabalhado há alguns anos principalmente com o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS : **Low Silica Calcium Aluminosilicate**), que apresenta um conjunto de propriedades físicas que o torna um bom candidato a meio ativo em lasers de estado sólido, dentre estas propriedades podemos citar a janela de transparência óptica do ultravioleta ao infravermelho ($\sim 5\mu m$) quando preparado em vácuo, alta condutividade térmica, resistência a variações de temperatura e alta temperatura de transição vítrea^[11-12]

Estudos realizados no GEFF obtiveram bons resultados para o vidro LSCAS, como a emissão laser em 1077nm quando dopado com Nd^{3+} ^[13], a larga banda de emissão, entre 500 e 800nm, com tempo de vida de fluorescência da ordem de milisegundos na dopagem com Ti^{3+} ^[14], a obtenção de luz branca utilizando a dopagem com Ce^{3+} ^[15] e também a emissão em 1,5 e em 2,8 μm na co-dopagem de Er^{3+} e Yb^{3+} ^[16, 17].

Depois do Nd^{3+} , o íon terra-rara mais estudado para utilização em laser é o Er^{3+} , por este possuir duas emissões de grande interesse que são em aproximadamente 1,5 e 2,8 μm . Estas duas emissões têm chamado muita atenção, especialmente a banda em 1,5 μm , pois nesta região temos a terceira janela das comunicações ópticas^[10]. Fibras amplificadoras dopadas com érbio (EDFAs) que operam nesta banda exibem um alto ganho, utilizam baixa potência de bombeamento e têm baixos níveis de ruído e diafonia^[10]. A emissão em 2,8 μm também tem se destacado por suas aplicações na área médica, devido à forte absorção da água nesta região do espectro, permitindo cortes extremamente

precisos e ablação de tecidos que contém água, reduzir a queima da pele em cirurgias, diminuição no uso da anestesia, encurtamento no tempo de recuperação, especialmente em cirurgias de pele e remoção de tecidos duros^[17].

Apesar dos bons resultados obtidos, o vidro LSCAS apresenta algumas propriedades indesejáveis para dispositivos ópticos, como meio ativo de laser, por exemplo, o alto valor do coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT)^[13, 18], pois a cavidade laser opera em altas temperaturas e a refrigeração ocorre principalmente na superfície, gerando gradientes de temperatura que podem causar desvios, despolarização, auto-focalização e aberrações no feixe laser. Outra propriedade indesejável é o espalhamento óptico, sendo que sua redução pode ampliar o limite da potência de bombeamento^[13].

O material ideal deveria apresentar a melhor combinação de propriedades térmicas, ópticas, termo-ópticas e espectroscópicas possível. Também é importante que o material tenha baixo custo e sua produção seja relativamente fácil. Sabemos que a sílica vítrea apresenta excelentes propriedades ópticas e baixo valor de dS/dT .

Com o objetivo de manter as boas propriedades térmicas, ópticas e de transmissão na região do infravermelho, apresentadas pelo LSCAS, mas obter melhores propriedades ópticas e termo-ópticas em uma composição estável como as da sílica vítrea, um estudo com novas composições vítreas de aluminossilicatos de cálcio (CAS) foi realizado em nosso grupo^[19]. Neste estudo diversas propriedades térmicas, ópticas e termo-ópticas foram analisadas para as matrizes puras e dopadas com Nd.

Para o presente trabalho produzimos amostras com diferentes composições de aluminossilicatos de cálcio co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , com o objetivo de analisar as alterações nas propriedades físicas verificadas para as matrizes puras, e principalmente as alterações nas propriedades espectroscópicas com a adição de sílica.

A influência da quantidade de sílica foi verificada em propriedades como densidade, índice de refração, coeficiente térmico do caminho óptico, calor específico, difusividade térmica e também propriedades espectroscópicas como absorção óptica e luminescência, sempre comparando os vidros CAS com os LSCAS.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

2.1 – Um pouco da história dos vidros

A presença dos vidros no nosso dia-a-dia é mais comum do que se imagina e na maioria das vezes não nos damos conta disso, embora para isso basta olharmos ao nosso redor e verificamos quanto vidro há em nossa casa, como nas janelas, nas lâmpadas, nos espelhos, objetos de decoração, televisores, copos, pratos, garrafas, frascos de perfumes e muitos outros objetos, sendo que poderíamos passar muito tempo enumerando-os.

Os vidros são conhecidos pelos humanos há milhares de anos. Habitantes das cavernas utilizavam lascas de vidro vulcânico como ferramentas e armas, tais como facas, machados e pontas de flecha. Plínio, naturalista romano nascido no ano 23 da nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* atribui a obtenção dos vidros aos fenícios há cerca de 7000 anos a.C.^[20]. Shelby em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology*^[21] apresenta um cenário sugerindo que a combinação de sal marinho (NaCl) e talvez ossos (CaO) presentes nas brasas para fazer fogo sobre a areia (SiO₂) na beira do mar Mediterrâneo reduziria suficientemente seu ponto de fusão de modo que vidro bruto de baixa qualidade poderia ser formado. Os antigos egípcios consideravam os vidros como material precioso, como evidenciado pelas contas de vidro encontradas nas tumbas e nas máscaras de ouro dos antigos faraós^[20].

Por volta do ano 200 a.C. artesãos sírios desenvolveram a técnica de sopragem para fazer objetos de vidro. Também nesta época foram utilizados moldes de madeira para a produção de peças de vidro padronizadas. Os primeiros vidros incolores foram obtidos por volta do ano 100 em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão^[20].

As técnicas de produção dos vidros eram guardadas como segredos de família e eram passadas de geração em geração. O método para produzir vidros vermelhos pela adição de ouro na fusão, por exemplo, foi descoberta, e então se perdeu, sendo redescoberta somente centenas de anos mais tarde.

A idade de luxo do vidro foi o período do Império Romano, nesta época além da utilização em vasos e utensílios de decoração, também era utilizado como imitação de pedras preciosas. No século XV vidros coloridos foram utilizados na produção de vitrais, encontrados em catedrais, palácios e igrejas européias. A arte da fabricação de vidros foi resumida por Neri em 1612, em uma famosa publicação denominada *L'Arte Vetraria*^[22]. Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importante desenvolvimento na fabricação e aplicação dos vidros, sendo que a revolução industrial e o desenvolvimento da química e da física foram essenciais para isso. Eletrônicos modernos tornaram-se realidade na utilização dos tubos de vidro que se encontram no interior de monitores e televisões, por exemplo. Recentemente, o desenvolvimento de fibras ópticas de vidro tem revolucionado a indústria das telecomunicações, com fibras substituindo fios de cobre e expandindo radicalmente nossa habilidade de transmitir informação livre de falhas para todo o mundo^[21].

2.2 – Definição de vidro

Mesmo sendo um material tão antigo e comum, podemos nos perguntar o que é vidro? Para responder esta questão muitas definições já foram formuladas. Em 1830 Michael Faraday definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”^[20]. Os vidros já foram descritos como líquidos super-resfriados, pela ausência de ordem e periodicidade atômica. Também foram considerados sólidos, pois segundo o conceito de viscosidade, um sólido é um material rígido que não escoia quando submetido a forças moderadas^[20].

Em 1921, Lebedev propôs a Hipótese do Cristalito que considerava um vidro como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”. Esta hipótese levava em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros. Atualmente, com os métodos de análises estruturais baseados na difração de raios-X, a Hipótese do Cristalito foi descartada como definição, ficando apenas como curiosidade histórica^[20].

No livro *Introduction to Glass Science and Technology*, Shelby define um vidro como um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e

periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro^[20, 21].

Uma das definições mais completas encontradas na literatura é a proposta pelo comitê do U.S. National Research Council: "O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exhibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exhibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalinas e líquida"^[23].

2.3 – Teorias estruturais

Os materiais utilizados neste trabalho são vidros óxidos, assim discutiremos apenas as teorias estruturais para esta classe de vidros. A mais simples e antiga teoria de formação de vidros baseou-se na observação de Goldshmidt de que vidros com fórmula geral R_nO_m formam-se mais facilmente quando as razões iônicas do cátion R e do oxigênio se encontram na faixa de 0,2 e 0,4. Uma vez que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio em uma configuração tetraédrica. Goldshmidt acreditava que somente vidros com esta configuração poderiam ser formados durante o resfriamento^[21].

Em 1932, Zachariasen^[24] publicou um trabalho no qual estendia as idéias de Goldshmidt e tentou explicar porque o número de oxigênios ao redor do cátion R favorecia a formação de vidros. Zachariasen assumiu que os átomos nos vidros são mantidos juntos pelas mesmas forças que em um cristal, oscilando em torno de posições de equilíbrio, que se estendem numa estrutura de rede tridimensional, porém com ausência de periodicidade e simetria.

Considerando que a formação dos vidros óxidos simples gera uma rede aleatória, Zachariasen estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede, sendo que estes são descritos abaixo^[24]:

1. Um átomo de oxigênio está ligado a não mais do que dois cátions;

2. O número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions deve ser pequeno;
3. O poliedro de oxigênios compartilha vértices, mas não faces e arestas;
4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (tornando a rede tridimensional).

Para descrever vidro óxidos em geral, Zachariasen adicionou novas regras às estabelecidas para vidros óxidos simples, assim, segundo ele um vidro óxido pode ser formado se:

5. A amostra tiver alta porcentagem de cátions rodeados por oxigênios formando tetraedros ou triângulos;
6. Estes tetraedros ou triângulos compartilhem apenas vértices entre si;
7. Alguns átomos de oxigênio forem ligados à apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com quaisquer outros cátions.

Na figura 2.1 temos à esquerda a representação esquemática da estrutura bi-dimensional do cristal de A_2O_3 e à direita temos a estrutura bi-dimensional da forma vítrea do mesmo composto.

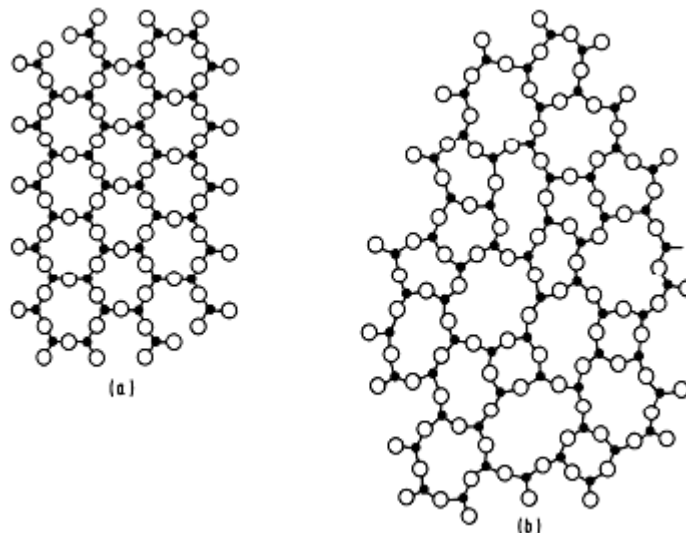


Figura 2.1 – Representação da estrutura bi-dimensional: (a) do cristal de A_2O_3 ; (b) da forma vítrea do mesmo composto ^[24].

Em seu trabalho Zachariasen também observa que além das condições acima citadas, é necessário que o fundido seja resfriado de maneira adequada, antecipando as teorias de formação vítrea baseadas na cinética do processo.

2.4 – Teorias cinéticas

Do ponto de vista cinético, pode-se encarar a habilidade para formação de vidros como uma medida da relutância do sistema de sofrer cristalização durante o resfriamento. Assim, a formação de vidros pode ser considerada como uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. A taxa de resfriamento mais lenta a qual produz um vidro é definida como a taxa de resfriamento crítico. Pode-se determinar a taxa de resfriamento crítico observando-se o espectro do calor específico do material, pois havendo cristalização ocorre um pico no espectro térmico devido ao calor da cristalização, de forma que a ausência do pico evidencia a formação vítrea^[21].

2.5 – O vidro CaO - Al₂O₃ - SiO₂

O aluminato de cálcio foi descoberto há um século, quando Shepherd e colaboradores^[40] obtiveram pequenas quantidades de vidro enquanto estudavam o diagrama de fase do sistema MgO-CaO-Al₂O₃. Somente no final da década de 40 descobriu-se que a adição de pequenas quantidades de sílica aumentava o intervalo de vitrificação. O aluminato de cálcio apresentava transmitância na região do infravermelho (até aproximadamente 5 μm) e verificou-se que a adição de grandes quantidades de sílica deslocava este corte para comprimentos de onda menores. Outro problema era a forte absorção entre 3 e 4 μm devido aos radicais OH^- . Em 1978, Davy publicou um trabalho sobre vidros aluminatos de cálcio nos quais ele adicionou outros elementos e introduziu a preparação a vácuo, eliminando assim o problema com a banda de absorção da água. Neste trabalho ele reportou uma curva de transmitância óptica que chegava até 6 μm . Dentre os vidros estudados por Davy, temos a composição do atual vidro LSCAS, o qual ele apontou como sendo uma das mais estáveis^[19, 24, 26].

Outros estudos foram realizados sobre o diagrama de fase do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂. Em 1985, Shelby^[27] apresentou um trabalho no qual investigou amostras de aluminossilicatos de cálcio com diversas concentrações de sílica preparadas em ar, discutindo as alterações provocadas pela adição de sílica. Ele também construiu um diagrama de fase ternário para o sistema, este é apresentado na figura 2.2.

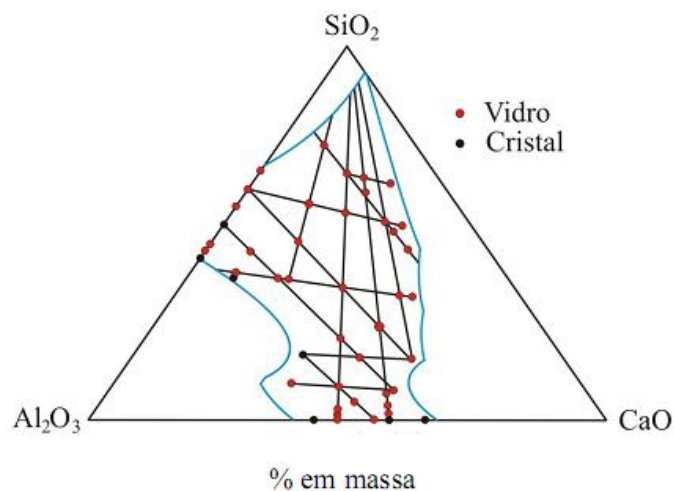


Figura 2.2 – Diagrama de fase do sistema aluminossilicato de cálcio mostrando as composições que vitrificaram e as composições que apresentaram a formação de cristais. As linhas azuis indicam a temperatura de 1600°C, na qual as composições se encontram no estado líquido^[19,27].

Diversos trabalhos foram desenvolvidos sobre o vidro LSCAS, dentre eles um trabalho muito completo e detalhado foi realizado por Juraci Sampaio em sua tese de doutorado, na qual preparou e caracterizou vidros LSCAS dopados com neodímio e érbio^[19]. Nosso grupo trabalha com este material há algum tempo e outros trabalhos podem ser citados, como as teses de doutorado de Jurandir Hillmann Rohling^[28], Paulo Toshio Udo^[26], e Andressa Novatski^[23].

Após estes e outros estudos que possibilitaram a caracterização completa do LSCAS, muitas propriedades se mostraram excelentes para este material, como a janela de transmissão óptica do ultravioleta até o infravermelho ($\sim 5\mu\text{m}$), altas condutividade térmica e temperatura de transição vítrea e grande resistência a variações na temperatura^[11-12]. Porém o LSCAS ainda apresenta um alto valor para o dS/dT e grande espalhamento óptico. Sabemos que a sílica vítrea possui excelentes propriedades ópticas e baixo valor de dS/dT . Com o objetivo de tentar reunir as boas qualidades do LSCAS e da sílica vítrea, um estudo com novas composições de aluminossilicatos de cálcio foi desenvolvido na tese de doutorado de Alysso Steimacher^[19]. Neste trabalho ele produziu amostras de aluminossilicatos de cálcio (CAS) em diferentes concentrações dos componentes e então analisou diversas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e termo-ópticas destas amostras, após a caracterização ele escolheu uma das composições que apresentava uma melhor combinação entre as propriedades estudadas e realizou a dopagem com Nd^{3+} . Estas amostras foram estudadas de acordo com as

propriedades citadas acima e propriedades espectroscópicas em função da temperatura e concentração do dopante. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados apresentados pelo LSCAS. Excelentes resultados foram obtidos para as amostras CAS, dentre as quais podemos destacar o aumento da janela de transmitância óptica para o ultravioleta, boa qualidade óptica e menor valor de dS/dT ^[19].

Com o objetivo de estudar as propriedades destas matrizes quando dopadas com outros terras-raras, iniciamos este trabalho para caracterizar estas matrizes co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} e analisar as alterações que a quantidade de sílica pode provocar nas propriedades espectroscópicas destes materiais.

2.6 – Vidros dopados com terras-raras

Há décadas diversos tipos de vidro têm sido dopados com diferentes terras-raras, sendo os mais estudados os dopados com Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} . O grande interesse se deve ao fato de que os vidros geralmente apresentam grande transmitância óptica na região do visível e em parte do infravermelho, que são as regiões de absorção e emissão dos íons terras-raras, possibilitando uma grande diversidade em aplicações.

O GEFF há algum tempo tem trabalhado com vidros LSCAS dopados com terras-raras e metais de transição. Atualmente nosso grupo está desenvolvendo trabalhos com vidros CAS dopados e co-dopados com outros óxidos de terras-raras como Er_2O_3 e Yb_2O_3 . Neste trabalho utilizamos aluminosilicatos de cálcio com diferentes concentrações de sílica, co-dopados com Er_2O_3 e Yb_2O_3 . Materiais dopados com Yb têm se mostrado muito eficientes na produção de laser de alta potência podendo ser “bombeados” por diodos de InGaAs/GaAs (900 a 980 nm)^[4,29-30]. Materiais dopados com Er possuem duas emissões na região do infravermelho, uma em 1,5 μm e outra em 2,8 μm que são de grande interesse na comunicação óptica e na medicina, respectivamente, além de emissões na região visível do espectro eletromagnético, porém a absorção em comprimentos de onda próximos ao infravermelho é baixa. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando a dopagem com Er e também a co-dopagem com Er e Yb, pois resultados promissores estão sendo obtidos com relação à emissão em 1,5 μm para aplicação na área das

telecomunicações como amplificadores ópticos na chamada banda-C [7-10,31]. A co-dopagem utilizando Yb^{3+} aumenta a absorção no material, tornando-o mais eficiente^[16-17].

2.7 – Características espectroscópicas

O espectro dos íons terras-raras e metais de transição nos vidros são espectros eletrônicos, ou seja, a absorção e a emissão ocorrem devido às transições entre os níveis de energia dos elétrons^[32].

Os terras-raras têm características importantes que os distingue de outros íons opticamente ativos: eles emitem e absorvem sobre intervalos estreitos de comprimentos de onda, as intensidades das bandas de absorção e emissão são relativamente grandes nas matrizes vítreas^[10]. Os elétrons das camadas fechadas (gases nobres) não contribuem para o espectro eletrônico da região do infravermelho até a região do ultravioleta, e os elétrons 4f são apenas fracamente afetados pelo campo ligante dos vidros. A mudança relativa das posições dos níveis de energia dos íons livres, causada pelo campo ligante, são da ordem de 100 cm^{-1} , isto é, muito menor do que a separação dos níveis ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). O espectro dos elétrons 4f será, portanto, essencialmente o mesmo em todas as matrizes.

2.8 – Notação espectroscópica e teoria quântica

O estado de um elétron em um átomo é caracterizado por três números quânticos orbitais n , l , m e por um número quântico de spin, s . O inteiro n trata-se da distribuição radial de probabilidade de encontrar um elétron naquele raio e é o principal determinante da energia do elétron. O número l é um inteiro que varia de 0 a $n-1$ e determina o momento angular orbital pela relação $|L| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$. O número quântico orbital m descreve a orientação do momento angular com respeito a um campo externo e pode assumir valores inteiros entre $-l$ e l . O número quântico de spin s indica a orientação do elétron ao redor do seu próprio eixo assumindo os valores $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ de acordo com o sentido da rotação e relaciona-se ao momento angular do spin do elétron pela relação $|S| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$.

Cada elétron em um átomo multi-eletrônico está em um estado diferente. Este é o princípio de exclusão de Pauli. Porém diferentes estados podem ter a mesma energia, estes estados são chamados de estados degenerados. Se um campo externo é aplicado, elétrons em diferentes estados interagem de formas diferentes com o campo e a energia corresponde é altera, assim dizemos que o campo remove a degenerescência^[32].

O momento angular total de um átomo multi-eletrônico, simbolizado por **J** é obtido pela soma vetorial de **L**, que corresponde ao momento angular orbital, e **S** o momento angular de spin.

Os níveis de energia de átomos multi-eletrônicos são descritos por um símbolo usando letras maiúsculas tais como ${}^4F_{3/2}$ onde o pré-sobrescrito 4 é o valor de $2S+1$, F representa o momento orbital total **L** de acordo com a sequencia:

S, P, D, F, G, H, I...

$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$

e o pós-subescrito é o valor de J.

2.9 – Transições radiativas e não-radiativas

Cargas ligadas, em particular elétrons confinados em átomos, constituem o principal mecanismo responsável pela absorção e emissão de luz. O estado natural de um átomo é o que corresponde à configuração eletrônica de energia mínima. Quando cada elétron ocupa o estado de menor energia possível dizemos que o átomo encontra-se no estado fundamental e assim permanece enquanto não for perturbado. De acordo com a mecânica quântica, a energia dos elétrons num átomo não é arbitrária, apenas alguns valores, correspondentes a certas configurações, são admissíveis. As configurações diferentes do estado fundamental é o que chamamos de estados excitados^[33].

Quando se fornece energia suficiente para um átomo (geralmente ao elétron de valência), este pode responder passando para um estado de energia mais elevado. Para que este processo ocorra, a energia do fóton deve ser igual à diferença de energia entre os níveis eletrônicos, ou seja, $h\nu = E_2 - E_1$. Uma vez que os estados excitados possíveis são bem definidos, a energia que pode ser absorvida por um átomo é quantificada. Este estado de excitação pode ser considerado como

uma ressonância de curta duração. Em geral, decorridos 10^{-8} ou 10^{-9} s, um átomo excitado decai espontaneamente, para um estado mais estável. Essa alteração de energia do átomo manifesta-se pela emissão de luz ou por conversão em energia térmica. Quando a transição ocorre com a emissão de luz, a energia do fóton emitido deve ser exatamente igual à energia perdida pelo átomo^[33]. A absorção e a emissão de luz são chamadas de transições radiativas.

As transições não-radiativas ocorrem como um resultado da interação dos íons com as vibrações da rede. Em cristais isso corresponde à absorção e emissão de fônons. Isto leva à ocupação térmica dos níveis acima do estado fundamental ou estados excitados metaestáveis se as separações são da ordem da energia térmica. As diferenças de energia entre os multipletos J são geralmente muito maiores do que kT , e o processo ocorre predominantemente na perda de energia pelo íon, ocorrendo com a emissão de múltiplos fônons.

A teoria de relaxação de multifônon para íons terras-raras foi primeiramente formulada por Kiel e entendida por Riseberg e Moos^[50,51]. Embora processos eletromagnéticos de altas ordens, isto é, multifótons, sejam extremamente fracos, processos de multifônons podem ser significantes por que a interação elétron-fônon é forte e os fônons têm uma densidade de estados que são tipicamente 11 ordens de magnitude maior do que de fótons^[10].

A teoria de decaimento não-radiativo foi estendida para matrizes vítreas por Layne e colaboradores^[52,53] que também realizaram medidas extensivas em vidros óxidos e fluoretos. Óxidos têm maiores taxas de processos não-radiativos porque suas fortes ligações covalentes resultam em altas frequências de fônons^[10].

2.10 – Interações íon-íon

Transferência de energia

A transferência de energia pode ocorrer entre terras-raras da mesma ou de diferentes espécies.

Um exemplo clássico de transferência de energia entre íons são os materiais dopantes de nossas amostras, que são Er^{3+} e Yb^{3+} . Técnicas com a transferência de energia $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ têm sido usadas em lasers de estado sólido para um bombeamento mais eficiente, usando grandes concentrações do íon doador

(em geral o Yb^{3+}) para absorver a excitação óptica e transferi-la para o íon emissor (em geral Er^{3+}) quando o último tem sua banda de absorção fraca ou mal posicionada para bombeamento^[16-17,34,35].

Relaxação cruzada

Um processo no qual um íon em um estado excitado transfere parte da sua energia de excitação para um íon vizinho (não necessariamente sendo da mesma espécie). A figura 2.3 apresenta um exemplo de relaxação cruzada.

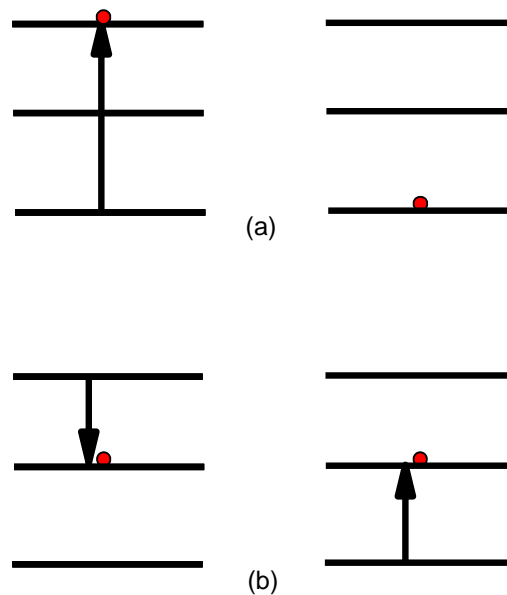


Figura 2.3 – Representação do processo de relaxação cruzada. (a) Um íon excitado em um estado metaestável e outro no estado fundamental. (b) Os dois íons interagindo^[10].

Se um íon excitado no nível de maior energia interage com um vizinho no estado fundamental, o primeiro íon transfere parte de sua energia para o segundo, de forma que ambos fiquem em um estado excitado de menor energia .

A relaxação cruzada pode ser benéfica se deseja-se que os íons estejam no estado excitado resultante da interação.

Up-conversion

Um processo no qual os fótons emitidos têm energia maior do que a energia dos fótons utilizados na excitação. Isto é possível por mecanismos de excitação os quais envolvem mais de um fóton absorvido para cada fóton emitido.

Um tipo de mecanismo é a absorção sequencial de fótons por absorção no estado excitado. Este processo requer alta taxa de bombeamento, mas não

necessariamente altas concentrações de dopante. Outro tipo de mecanismo envolve a transferência de energia entre diferentes íons. Quando dois íons excitados interagem, um pode transferir sua energia para o outro, voltando ao estado fundamental, enquanto o segundo passa para um nível de energia ainda maior, este processo é conhecido como up-conversion cooperativo^[10,36]. A figura 2.4 apresenta uma ilustração do processo de up-conversion para o Er^{3+} .

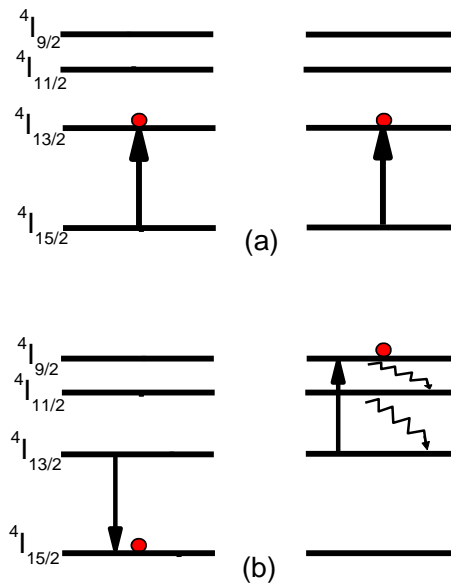


Figura 2.4 – Representação do processo de up-conversion entre íons Er^{3+} . (a) Ambos os íons excitados em um estado metaestável. (b) Os dois íons interagindo^[10].

2.11 – Érbio

O érbio é um elemento químico de símbolo Er pertencente ao grupo dos lantanídeos. É um elemento que possui bandas de absorção espectral no visível, ultravioleta e infravermelho. A figura 2.5 mostra o diagrama de níveis de energia correspondentes ao érbio. O número à direita de cada estado excitado é o comprimento de onda em nanômetros da absorção do estado fundamental até ele. As setas indicam as transições radiativas reportadas para matrizes vítreas^[10].

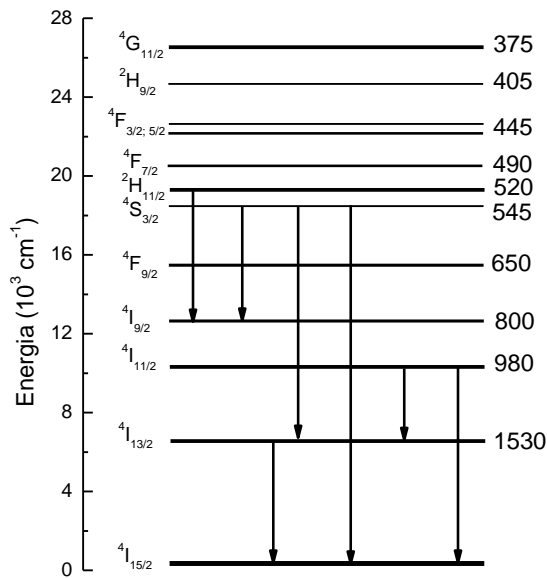


Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia para íons do Er³⁺ [10].

Lasers e amplificadores têm sido demonstrados para diversas transições do Er³⁺ usando matrizes cristalinas e vidros fluoretos, mas a emissão mais estudada é a de 1,5 µm. O primeiro laser de vidro dopado com Er³⁺ foi demonstrado por Snitzer and Woodcock^[54] usando a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em 1500nm, que é a emissão mais forte do érbio. Por volta dos anos 80 verificou-se que esta luminescência também alcança a terceira janela das comunicações ópticas, conhecida como banda-C^[31,37]. O tempo de vida neste nível é relativamente longo, cerca de 8ms, o que permite a grande inversão de população necessária para um ganho alto e baixo nível de ruído para ser alcançado usando baixa potencia de bombeamento, isto também leva a ausência de distorção e diafonia para frequências de modulação acima de 100 kHz em amplificadores saturados, despertando-se assim um grande interesse em vidros dopados com Er³⁺ [10,38].

Para lasers sintonizáveis é desejável uma ampla gama de comprimentos de onda sobre os quais devem entregar uma potência relativamente constante. Similarmente, amplificadores ópticos são mais úteis se eles fornecem ganho que é relativamente independente do comprimento de onda do sinal. Isto relaxa a tolerância a comprimentos de onda em transmissores em um sistema de canal único, aumenta o número de canais ópticos que podem ser multiplexados sem técnicas de compensação de ganho, e reduz distorção devido ao “chirp”, que é a variação da frequência do sinal com o tempo, em sistemas de transmissão AM [10].

As bandas de absorção do Er^{3+} são relativamente fracas para comprimentos de onda superiores a 550nm. Historicamente isto apresentava um problema na produção de lasers que eram bombeados usando *flashlamps*, a solução original foi aumentar a absorção fazendo a co-dopagem com altas concentrações de Yb^{3+} , o qual transferiria a energia absorvida para o Er^{3+} [10].

Outra emissão do érbio que tem sido bastante estudada é em $2.8 \mu\text{m}$, tratando-se da transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Este comprimento de onda se encontra dentro de um intervalo de alta absorção da água, de forma que para que se consiga tal emissão é necessária a eliminação de radicais OH^- na estrutura vítrea, isto pode ser obtido utilizando a preparação das amostras em vácuo. Outro fator importante para se obter tal emissão é a energia de fônons da matriz que contém os íons de érbio, esta deve ser baixa, pois em matrizes com altas energias de fônons a probabilidade de esta transição ser radiativa diminui [24,39].

2.12 – Itérbio

O itérbio é um elemento químico de símbolo Yb pertencente ao grupo dos lantanídeos. Ele tem uma estrutura de níveis eletrônicos muito simples, com apenas uma possibilidade de estado excitado. A figura 2.6 apresenta seus níveis de energia.

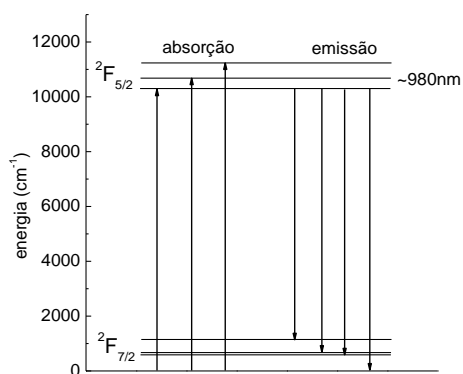


Figura 2.6 – Diagrama de níveis de energia para íons do Yb^{3+} .

O íon Yb^{3+} é usado como dopante em meios ativos para laser de estado sólido, tanto em matrizes cristalinas como em matrizes vítreas, exibindo alta eficiência de emissão quando bombeados com laser de diodo em 980nm, possibilitando a obtenção de lasers de alta potência e lasers de femtosegundos [4,29,30,37].

2.13 – A co-dopagem com Er³⁺ e Yb³⁺

A banda de absorção do Yb³⁺ para a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ sobrepõe a banda de absorção do Er³⁺ para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, quando excitamos os íons com um laser de diodo de 975nm, ocorre uma transferência de energia entre o Yb³⁺ e o Er³⁺ no sistema co-dopado. Isto é, o uso de vidros co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺ aproveita a existência de uma banda de absorção adequada para o bombeamento, bem como uma transferência de energia $Yb \rightarrow Er$ eficiente^[17]. A figura 2.7 apresenta um esquema com os níveis de energia do érbio e do itérbio, representando a absorção do Yb³⁺, a transferência de energia do Yb³⁺ para o Er³⁺ e as possíveis emissões do Er³⁺.

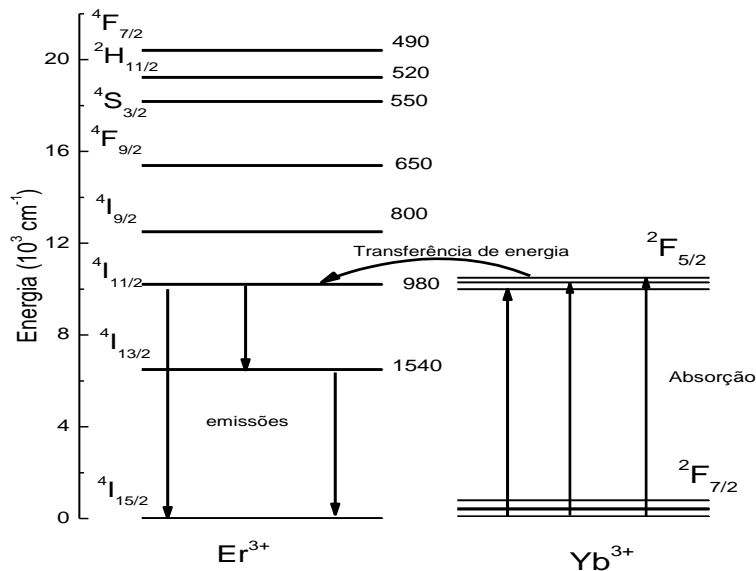


Figura 2.7 – Diagrama de níveis de energia para íons de Er³⁺ e Yb³⁺ esquematizando a transferência de energia do Yb³⁺ para o Er³⁺.

A taxa de transferência de energia do íon doador para o aceitador é dada

por:

$$\frac{1}{\tau_{DA}} = \frac{1}{\tau_{M(DA)}} - \frac{1}{\tau_{M(D)}} \quad (2.1)$$

na qual $\tau_{M(DA)}$ e $\tau_{M(D)}$ são os tempos de vida medidos para o íon doador com e sem a presença do íon aceitador, respectivamente. A eficiência da transferência de energia é dada por:

$$\eta = \frac{\tau_{M(DA)}}{\tau_{DA}} = 1 - \frac{\tau_{M(D)}}{\tau_{M(DA)}} \quad (2.2)$$

Capítulo 3 – Preparação das Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas em um forno a vácuo construído no nosso grupo com a colaboração do Prof. Dr. Juraci A. Sampaio durante o seu doutorado^[25]. A figura 3.1 mostra uma foto e o esquema de construção do forno com alguns detalhes.

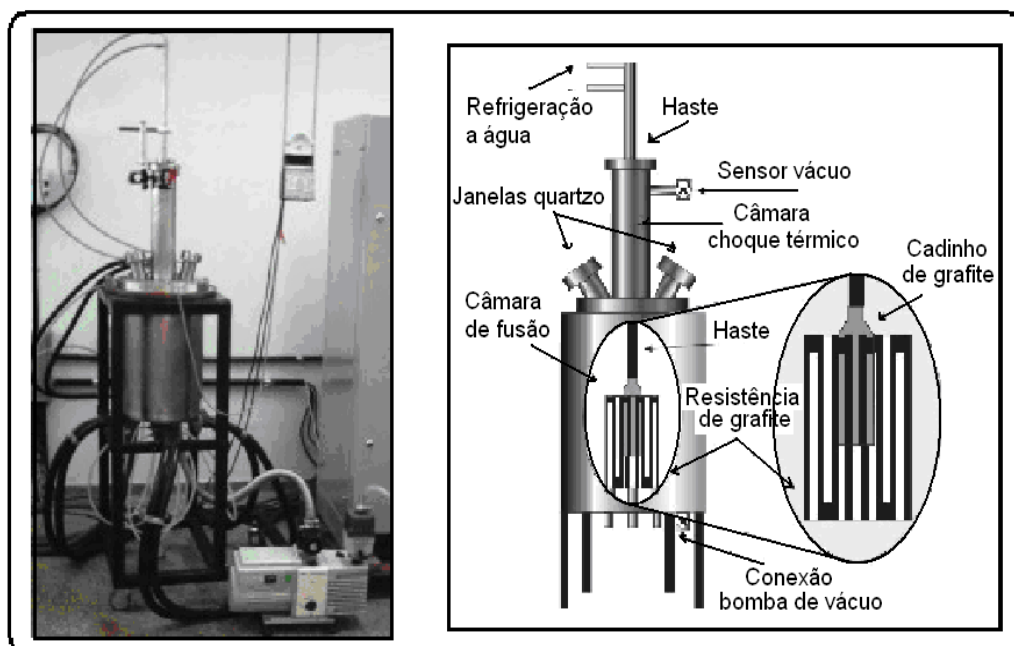


Figura 3.1 – À esquerda temos a foto do forno utilizado e à direita temos o desenho esquemático com detalhes do forno.

O forno possui dois compartimentos, um inferior a tampa, no qual fica a resistência de grafite e uma blindagem térmica feita com dois cilindros concêntricos de grafite, o outro compartimento é sobre a tampa e possui uma haste móvel que mantém o cadinho no centro da resistência, quando esta haste é movida rapidamente para cima, o cadinho sobe para o compartimento superior acontecendo assim o choque térmico. Ambos os compartimentos possuem paredes duplas em aço inox, com sistema de resfriamento por meio da circulação de água a alta pressão. Para isto o sistema possui uma bomba d'água, Schneider, modelo ME BR2230 responsável pela circulação e resfriamento da água do reservatório ao forno com a pressão sendo mantida em 50 PSI. O forno também possui uma saída para a bomba de vácuo no compartimento inferior, sendo que utilizamos uma bomba de vácuo, Edwards, modelo RV8 e um manômetro HPS Division, modelo Pirani 917, para controlar a pressão interna do forno durante a preparação das amostras. A

tampa do forno possui duas janelas de quartzo que permitem a observação do compartimento inferior e do cadinho durante a preparação das amostras e por elas também medimos a temperatura da amostra com um pirômetro óptico.

Uma fonte elétrica (Faraday Equipamentos Elétricos Ltda) de 30 KVA com painel de controle de corrente e tensão alimenta a resistência do forno.

Os cadinhos usados na preparação dos vidros são de grafite pirolítico, pois estes possuem alta temperatura de fusão, porém devem ser utilizados somente em vácuo ou atmosferas inertes.

A preparação das amostras em vácuo nos permite eliminar os radicais OH^- que absorvem na região entre 2,8 e 3,5 μm , fazendo com que os vidros sejam transparentes nesta região.

As amostras de aluminossilicatos de cálcio foram preparadas de modo a se obter 6 gramas de vidro. Os reagentes utilizados são de alta pureza (igual ou melhores que 99,99%) e foram pesados em uma balança analítica (com precisão de 0.01mg) com as composições mostradas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição das amostras em porcentagem de massa.

Amostras	Composição (% em massa)					
	CaO	Al₂O₃	SiO₂	MgO	Yb₂O₃	Er₂O₃
LSCAS	44,65	38,75	7	4,1	5	0,5
CAS.28	34,07	28,16	28,17	4,1	5	0,5
CAS.32	32,17	26,06	32,17	4,1	5	0,5
CAS.37	29,57	23,67	37,16	4,1	5	0,5

Amostras com concentrações entre 10 e 27% de sílica foram produzidas, porém para estas composições não ocorre vitrificação, de forma que consideramos neste trabalho apenas as quatro composições descritas na tabela acima.

As composições das amostras utilizadas neste trabalho foram escolhidas considerando o aumento da concentração de sílica no vidro LSCAS, que já tem sido desenvolvido no nosso grupo há bastante tempo. Um trabalho similar foi desenvolvido pelo Dr. Alysson Steimacher em seu trabalho de doutorado^[19], porém ele trabalhou com as matrizes puras e então selecionou a que apresentava a melhor combinação dentre as características estudadas para a dopagem com Nd₂O₃.

Neste trabalho o objetivo é verificar as alterações devido à quantidade de sílica, nas propriedades espectroscópicas incluindo a luminescência, nas amostras co-dopadas com Er:Yb.

Durante a preparação das amostras verificamos que a quantidade de sílica influencia diretamente nas condições de preparação das mesmas, como a temperatura de fusão que diminui com o aumento da concentração de sílica.

As amostras apresentam alta transparência na região do visível, sendo que a LSCAS tem uma coloração rosada enquanto as amostras com maior concentração de sílica possuem uma coloração pêssego. A figura 3.2 apresenta as fotos das amostras após o corte e polimento.

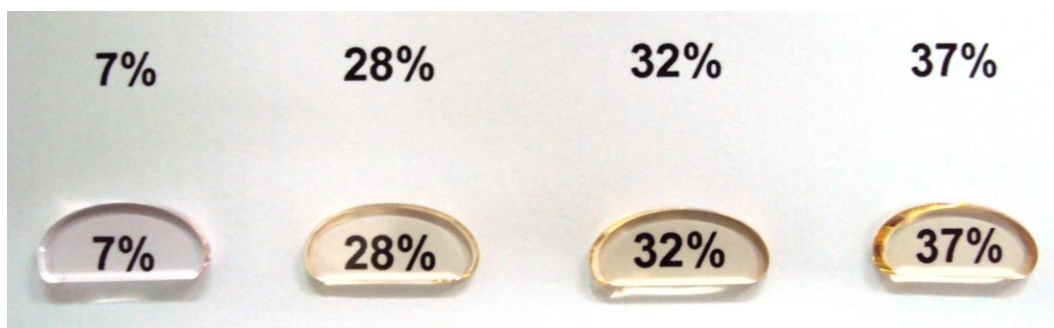


Figura 3.2 – Fotos das amostras após corte e polimento.

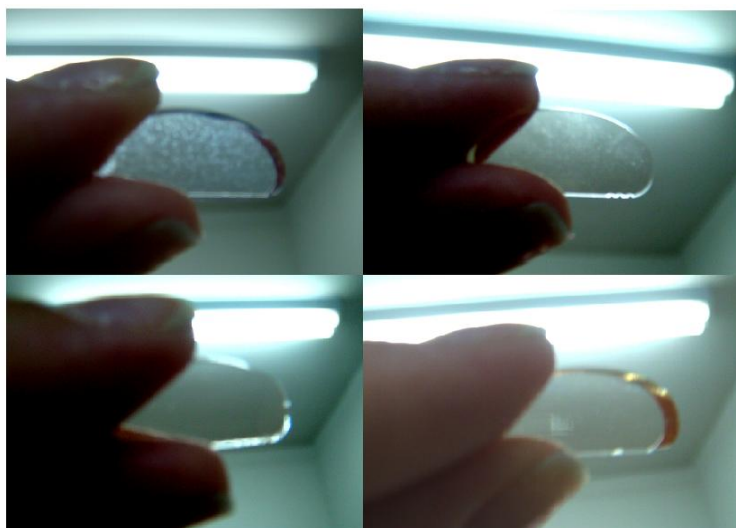


Figura 3.3 – Fotos das amostras mostrando os cristalites.

A amostra LSCAS apresenta uma grande quantidade de cristalites visíveis, já entre as amostras com maior concentração de sílica, a amostra com 28% de peso de sílica também apresenta cristalites visíveis, embora em menor quantidade do que a LSCAS, as demais não apresentam cristalites visíveis.

Capítulo 4 – Métodos Experimentais

Com o objetivo de estudar a influência da sílica nas propriedades dos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er:Yb foram utilizadas diversas técnicas que serão apresentadas sucintamente neste capítulo.

4.1 – Espalhamento óptico

Para realizar as medidas de espalhamento óptico utilizamos um laser He-Ne com comprimento de onda de 632,8nm, o feixe incide na amostra, polida opticamente, e é espalhado. A radiação espalhada passa por uma lente e é focalizada sobre um fotodiodo, que por sua vez está conectado a um microvôltemetro. Um dispositivo é posicionado entre a amostra e a lente, bloqueando a passagem do feixe laser, de modo que somente radiação espalhada chegue ao sensor. O esquema da montagem utilizada encontra-se na figura 4.1.

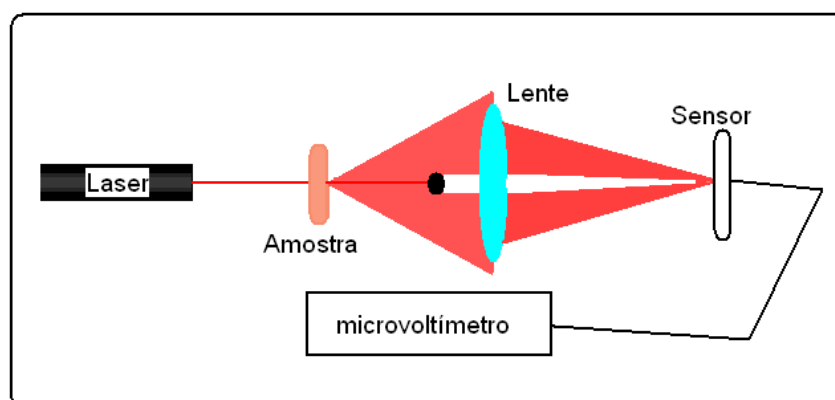


Figura 4.1 – Esquema da montagem utilizada para as medidas de espalhamento óptico.

Para mostrar a visível diferença no espalhamento óptico das amostras retiramos a lente e o sensor, de modo que o espalhamento pudesse ser observado sobre um anteparo e então fotografamos a imagem observada.

4.2 – Densidade de massa volumétrica (ρ)

As medidas de densidade foram realizadas utilizando o método de Arquimedes^[19,21]. Para isto foi utilizada uma balança analítica da marca AND, modelo GH-202, com precisão de 0,01mg, e água como líquido de imersão.

Para realizar as medidas de densidade primeiramente medimos a massa da amostra no ar (m_{ar}) e na sequencia fixamos a amostra em um fio (de massa desprezível comparada com a massa da amostra) na parte inferior da balança e então medimos a massa aparente da amostra quando imersa em água destilada (m_{agua}), com estes valores a densidade foi determinada, de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{agua}} \rho_{agua} \quad (4.1)$$

Na qual ρ_{agua} é a densidade da água na temperatura em que foi realizada o experimento, a qual foi determinada através de um densímetro Anton Paar, DMA 5000 , com precisão de $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$.

Este procedimento foi realizado três vezes para cada amostra. A incerteza estimada no valor da densidade é de $0,01 \text{ g/cm}^3$.

4.3 – Índice de Refração (n)

O índice de refração foi determinado utilizando o método de Brewster, para o qual o índice de refração é dado por

$$\tan \theta_i = n \quad (4.2)$$

sendo θ_i o ângulo de Brewster, ou ângulo de polarização, que corresponde ao ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização π é nula^[41].

O esquema da montagem utilizada neste trabalho é mostrado na figura 4.2.

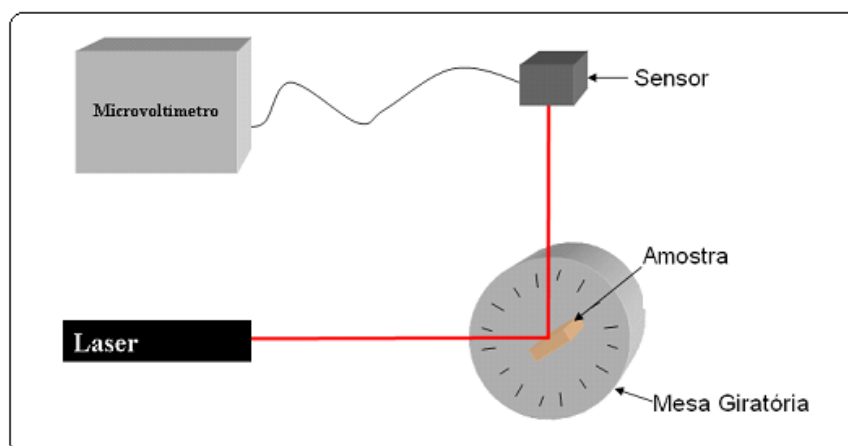


Figura 4.2 – Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração.

As medidas foram realizadas utilizando um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8nm. Quando o feixe laser incide em um material no ângulo de Brewster, o feixe refletido tem um mínimo em sua intensidade, logo monitorando a intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra, podemos verificar o ângulo de menor intensidade da reflexão e assim determinar o índice de refração da amostra.

4.4 – Coeficiente Térmico do Caminho Óptico (dS/dT)

As medidas do coeficiente térmico do caminho óptico foram realizadas utilizando um interferômetro de reflexões múltiplas cujo esquema é apresentado na figura 4.3.

Nesta montagem utilizamos um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8nm$) não polarizado com potência de 3mW, este é expandido por uma lente convergente com foco de 10cm que é colocada a 15 cm do laser. A amostra é posicionada dentro de um forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30cm da lente, o feixe incide quase perpendicularmente à amostra ($\theta \approx 0,8^\circ$), de modo que as reflexões da primeira e da segunda superfície se interfiram. As reflexões são expandidas por uma lente convergente cuja distância focal é de 3cm, chegando a um fotodiodo que se encontra a uma distância de aproximadamente 20cm da segunda lente. A temperatura do forno é controlada por um controlador de temperatura (Lakeshore – mod. 340) e ao variarmos a temperatura do forno, e conseqüentemente da amostra, ocorre um deslocamento dos máximos e mínimos de interferência, que é detectado pelo fotodiodo, este gera um sinal que é captado por um microvoltímetro (Agilent, modelo 34401A) e enviado ao microcomputador para a análise.

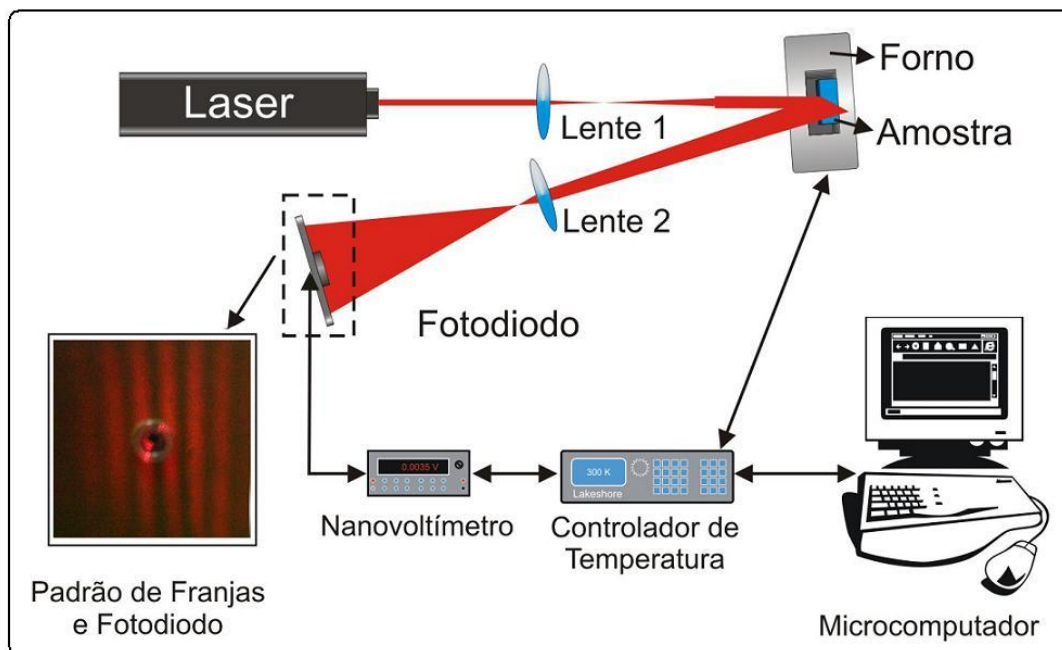


Figura 4.3 – Esquema da montagem do interferômetro de reflexões múltiplas.

Neste método as superfícies da amostra sólida se comportam como semi-espelhos, de forma que quando incidimos o feixe laser praticamente perpendicular a superfície da amostra, temos a interferência da luz refletida nas duas superfícies da mesma. Para que isto ocorra, a amostra deve ter suas superfícies paralelas, portanto as amostras foram cortadas e polidas opticamente de modo que suas superfícies ficassem paralelas.

Um máximo de interferência é formado quando a diferença de caminho óptico é um múltiplo do comprimento de onda, ou seja:

$$2nl = m\lambda \quad \text{ou} \quad s = nl = \frac{m\lambda}{2} \quad (4.3)$$

sendo n o índice de refração, l a espessura da amostra e λ o comprimento de onda do feixe laser. Derivando a equação acima com relação à temperatura, temos o coeficiente térmico do caminho óptico

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{l} \frac{ds}{dT} = n\alpha + \frac{\partial n}{\partial T} = \frac{\lambda}{2l} \frac{\partial m}{\partial T} \quad (4.4)$$

na qual n é o índice de refração, α é o coeficiente de expansão térmica, $\frac{dn}{dT}$ é o coeficiente térmico do índice de refração, λ é o comprimento de onda da radiação, l

é a espessura da amostra e $\frac{dm}{dT}$ é a variação no número de máximos e mínimos em função da temperatura.

Assim medindo a diferença de temperatura entre dois máximos sucessivos $\left(\frac{dm}{dT}\right)$ e conhecendo-se a espessura da amostra e o comprimento de onda do laser, pode-se obter o dS/dT de acordo com a equação 4.4.

4.5 – Calor Específico (c_p)

As medidas de calor específico em temperatura ambiente foram realizadas utilizando um calorímetro de relaxação térmica desenvolvido no GEF^[19].

O sistema consiste em um reservatório térmico de cobre no qual é acoplado um substrato de prata, onde a amostra é fixada com pasta térmica, para garantir o contato térmico da amostra com o substrato. O esquema da montagem do calorímetro está apresentado da figura 4.4.

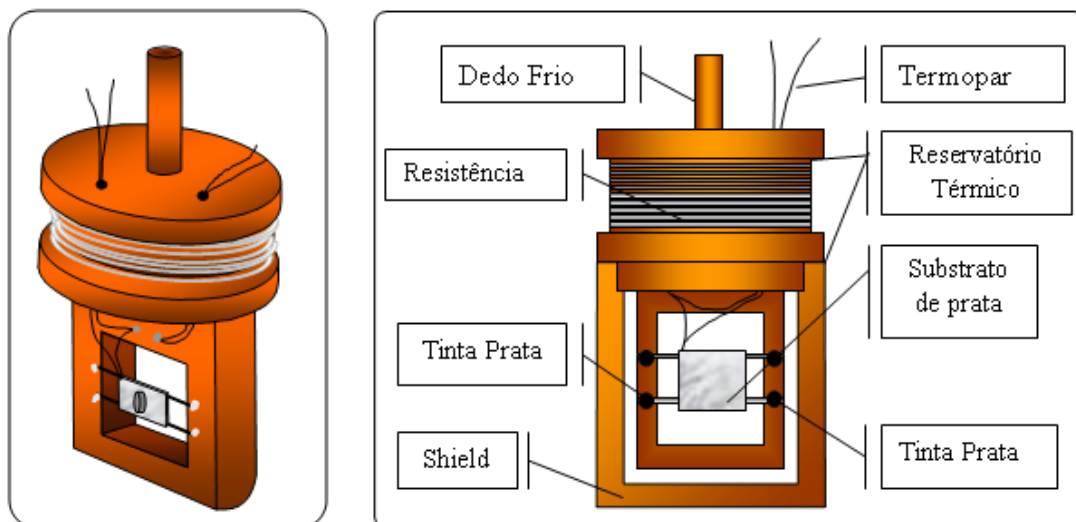


Figura 4.4 – Esquema da montagem do calorímetro de relaxação térmica.

O método consiste em provocar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato mais amostra) e o reservatório térmico e analisar a variação da temperatura da amostra em função do tempo.

A temperatura do reservatório térmico é controlada por um controlador de temperatura (Lakeshore, 340). Para provocar esta variação de temperatura utilizamos um laser de diodo (Coherent, modelo 31-1050) cuja potência pode ser controlada. O substrato absorve o feixe laser convertendo a energia em calor. A diferença de temperatura entre o sistema e o substrato é medida utilizando um termopar na configuração diferencial que é ligado a um nanovoltímetro (Keithley, modelo 2182). O controlador de temperatura e o nanovoltímetro são conectados a um microcomputador. Para evitar troca de calor com o ambiente, um “shield” de cobre envolve o substrato e outro “shield” externo, de aço inox, blinda todo o calorímetro, deixando apenas um orifício para a entrada do feixe laser.

Os dados da aquisição apresentam a curva de relaxação térmica em função do tempo. Conforme os fios que fixam o substrato no reservatório conduzem calor, a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui de acordo com a equação:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \quad (4.5)$$

sendo ΔT a diferença de temperatura, t o tempo e τ o tempo de relaxação. A

capacidade térmica é dada por $C = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}}$.

Inicialmente realizamos a medida apenas com o substrato (sem amostra), através do ajuste da curva de decaimento de temperatura do sistema obtemos os parâmetros $\Delta T_{\text{substrato}}$ e $\tau_{\text{substrato}}$ de forma que conhecemos a capacidade térmica do substrato. Em uma segunda etapa realizamos a medida com o substrato + amostra e através do ajuste da curva de decaimento de temperatura obtemos os parâmetros $\Delta T_{\text{sistema}}$ e τ_{sistema} . Assim, determinamos o calor específico da amostra de acordo com a seguinte equação

$$c_{\text{amostra}} = \frac{C_{\text{sistema}} - C_{\text{substrato}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}} = \frac{\frac{P\tau_{\text{sistema}}}{\Delta T_{\text{sistema}}} - \frac{P\tau_{\text{substrato}}}{\Delta T_{\text{substrato}}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}} \quad (4.6)$$

4.6 – Espectroscopia de Lente Térmica

Para a realização das medidas de difusividade térmica utilizamos a técnica de Lente Térmica de dois feixes (modo descasado), cuja montagem encontra-se na figura 4.5.

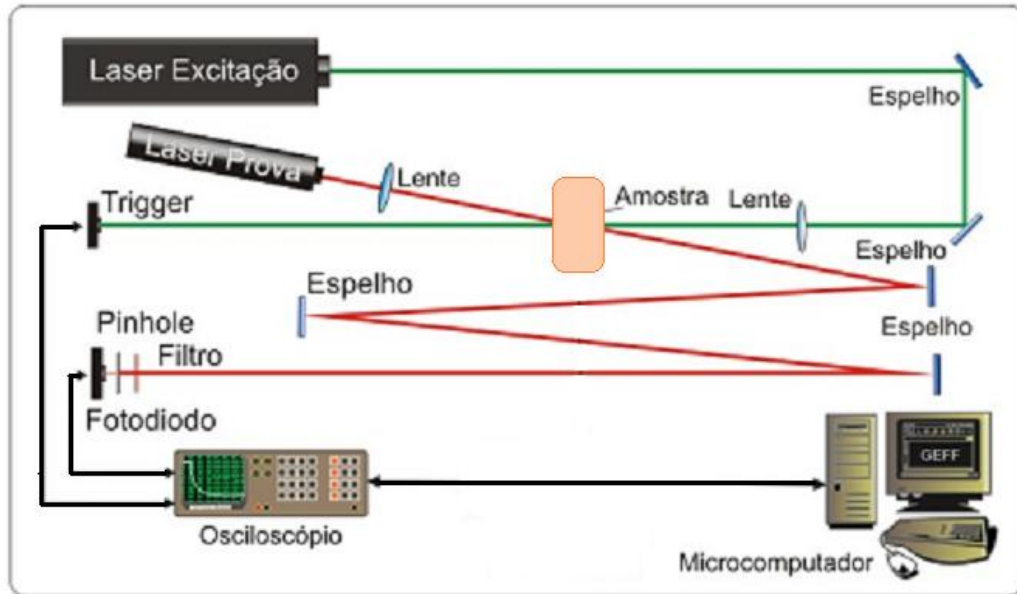


Figura 4.5 – Esquema da montagem experimental da espectroscopia de lente térmica^[19].

Nesta montagem a amostra é posicionada na cintura de um laser de excitação com perfil gaussiano, que provoca um gradiente de temperatura na amostra. Este gradiente de temperatura provoca uma mudança no índice de refração da amostra, fazendo com que a mesma se comporte como uma lente para um laser de prova. Monitorando a intensidade no centro do laser de prova podemos analisar a formação da lente térmica. Segundo o modelo teórico para este esquema experimental a intensidade do centro do laser de prova deve ser expressa por:

$$I_t = I_0 \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{\left[1 + 2m^2 + V^2 \right] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (4.7)$$

na qual

$$\theta = - \frac{PAL}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \phi \quad (4.8)$$

$$e \quad t_c = \frac{\varpi^2}{4D} \quad (4.9)$$

sendo m e V parâmetros geométricos do sistema, P é a potência do laser de excitação, A é o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do laser de excitação, K é a condutividade térmica, λ_p é o comprimento de onda do laser de prova, $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT}$ é o coeficiente térmico do caminho óptico, ϕ é a parte da energia absorvida que é convertida em calor, ϖ é o raio do laser de excitação e D é a difusividade térmica. Textos mais completos sobre a teoria de espectroscopia de lente térmica podem ser encontrados nas referências [27, 42-44].

Determinada a difusividade térmica, a densidade e o calor específico, calculamos a condutividade térmica de acordo com a equação:

$$K = D\rho c_p \quad (4.10)$$

Com o objetivo de calcular a quantidade de energia absorvida pela amostra que foi convertida em calor, podemos isolar ϕ na equação 4.8, porém não foi possível determinar com boa precisão o valor do coeficiente de absorção óptica para nossas amostras, de forma que para efeito de comparação calculamos ϕA de acordo com a equação:

$$\phi A = -\frac{K\lambda_p\theta}{PL \left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT}} \quad (4.11)$$

4.7 – Espectroscopia de Absorção Óptica

Os espectros de absorção óptica no intervalo de comprimento de onda entre 180 e 1800nm foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 900, no Laboratório de Lasers e Aplicações, no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) – USP.

Também foram realizadas medidas utilizando espectroscopia fotoacústica para um estudo da quantidade de energia absorvida que é convertida em calor. Para este estudo utilizamos um laser de diodo com comprimento de onda de 980nm, o qual corresponde a região de máxima absorção do Yb^{3+} .

A figura 4.6 apresenta um esquema da montagem utilizada.

Neste método a amostra é colocada no interior de uma célula fotoacústica que contém um gás (geralmente ar) a pressão atmosférica P_0 . Ao incidirmos um feixe de luz modulada na amostra esta absorve a radiação e devido aos decaimentos não-radiativos gera calor, aquecendo a região iluminada da amostra. Este aquecimento provoca o aquecimento da camada de gás adjacente à superfície e sua consequente expansão, o que gera uma onda de pressão no gás. Acoplado à câmara fotoacústica, há um microfone que detecta esta variação na pressão. O sinal do microfone é enviado para o lock-in, onde os dados numéricos podem ser obtidos.

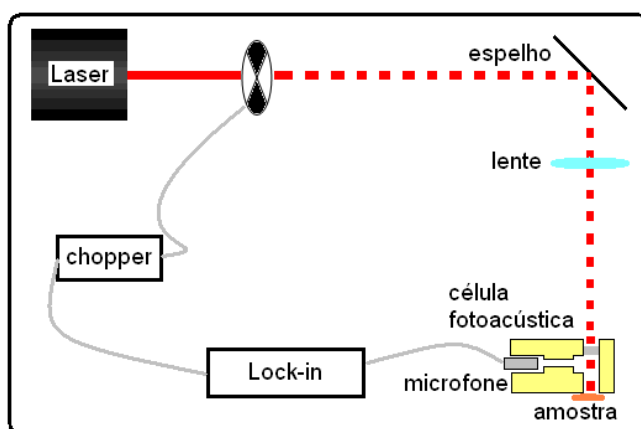


Figura 4.6 – Esquema da montagem experimental para as medidas fotoacústicas.

As medidas foram realizadas utilizando potências entre 100 e 1000 mW e a frequência de modulação de 22 Hz.

Medidas de absorção no infravermelho foram realizadas utilizando um espectrômetro Infra-vermelho de transformada de Fourier - FTIR (Varian, 7000), no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP).

4.8 – Luminescência e tempo de vida

As medidas de luminescência e tempo de vida foram realizadas no Laboratório de Laser e Aplicações, no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) – USP. O esquema da montagem experimental utilizada é mostrado na figura 4.7.

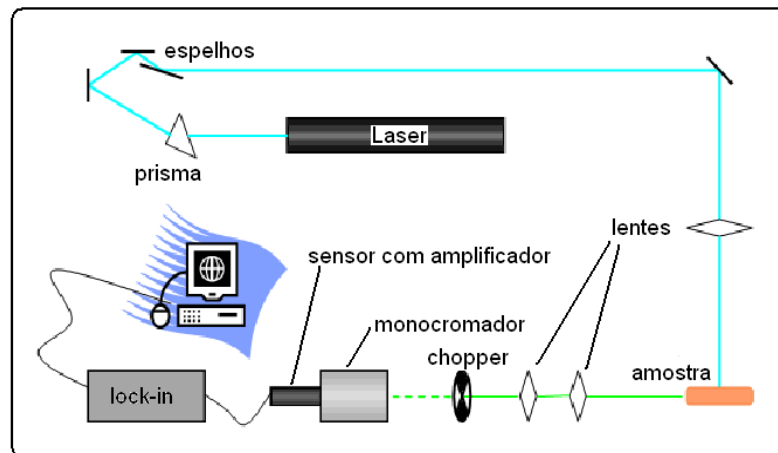


Figura 4.7 – Esquema da montagem experimental para as medidas de luminescência.

O método para medida de luminescência consiste em fazer com que um feixe laser incida sobre a amostra, esta absorve parte da radiação e decai radiativamente, ou seja, emite luz. A radiação emitida pela amostra é modulada por um chopper e focalizada em um monocromador que separa os diferentes comprimentos de onda emitidos, na saída do monocromador temos acoplado um sensor com um amplificador, o sensor, por sua vez, está conectado a um lock-in e este envia o sinal ao microcomputador.

As medidas foram realizadas excitando as amostras em dois comprimentos de onda, primeiramente em 488nm que é uma das bandas de absorção do érbio, e nos permite verificar as emissões no visível e no infravermelho, e posteriormente em 980nm que encontra-se na banda de absorção do itérbio, e nos permite analisar a transferência de energia entre os íons por meio da luminescência no infravermelho e também no visível através do efeito de conversão ascendente (up-conversion) que ocorre nestas amostras.

As medidas de tempo de vida foram realizadas utilizando como excitação lasers de diodo pulsados, nos comprimentos de onda de 355nm e 1535nm, e o sinal foi monitorado em um osciloscópio digital.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Para a caracterização dos vidros foram utilizadas as técnicas descritas no capítulo anterior, neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados obtidos para as propriedades analisadas.

Como mencionado anteriormente para as amostras de vidro aluminossilicato de cálcio co-dopadas com Yb(5%):Er(0,5%) observamos que com o aumento da quantidade de sílica houve uma diminuição na quantidade de cristalitos visíveis. Como consequência espera-se uma redução no espalhamento de luz, para checar esta hipótese realizamos a medida do espalhamento como descrito na secção 4.1.

Na figura 5.1 mostramos o resultado do sinal do fotodiodo normalizado pela espessura das amostras, para as diferentes quantidades de sílica. Como podemos observar o sinal mostra uma redução com o aumento da quantidade de sílica, principalmente para a amostra CAS.32, refletindo a diminuição do espalhamento.

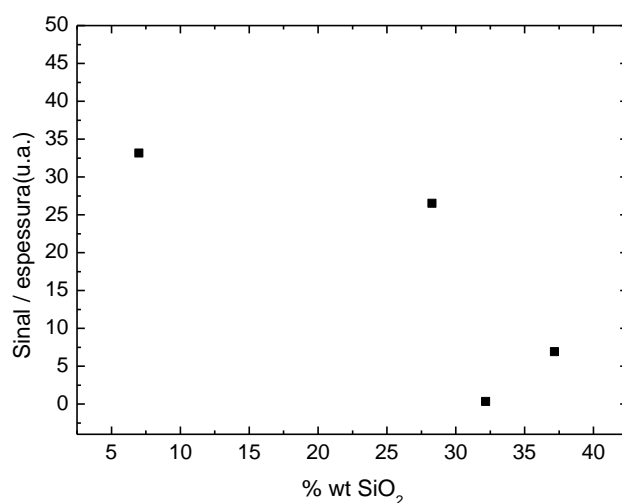


Figura 5.1 – Sinal do fotodiodo normalizado pela espessura nas medidas de espalhamento óptico em função da porcentagem em massa de sílica.

Este fato pode ser observado projetando a luz transmitida através das amostras em um anteparo, no qual podemos observar que para a amostra com menor concentração da sílica a quantidade de luz espalhada (fora da região central) é muito maior que para as amostras com concentrações maiores que 30% de SiO₂. Este efeito é ilustrado nas fotos mostradas na figura 5.2.

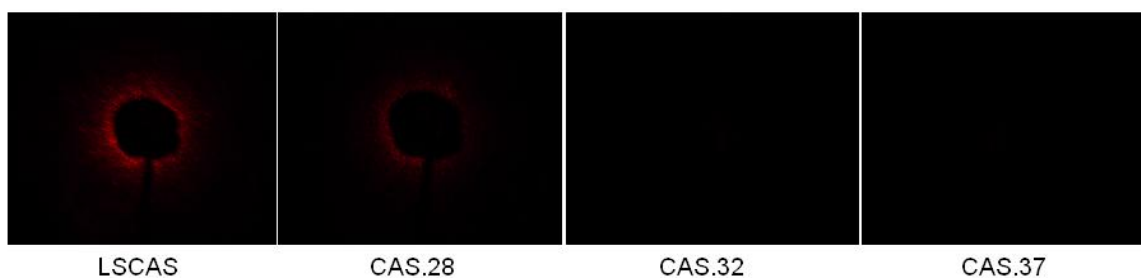


Figura 5.2 – Fotos da luz espalhada sobre o anteparo nas medidas de espalhamento óptico para as diferentes amostras.

O gráfico da figura 5.3 apresenta os valores medidos para a densidade dos vidros em função da concentração de sílica nas amostras, na qual verificamos a redução da densidade com o aumento da quantidade da sílica.

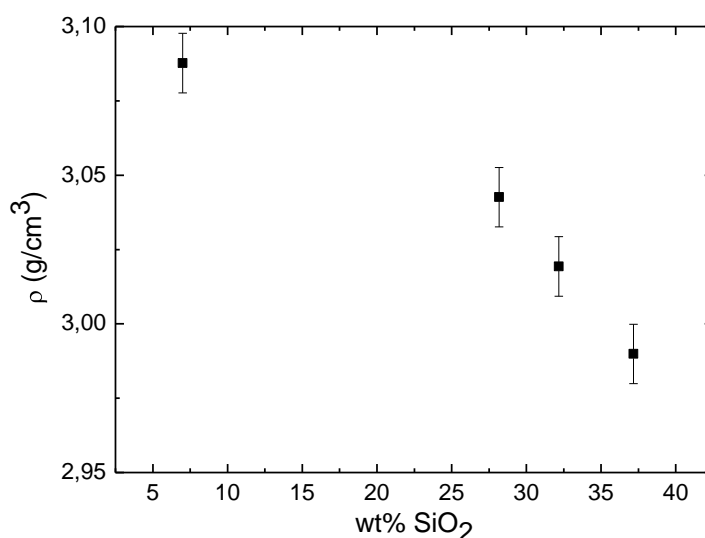


Figura 5.3 – Densidade dos vidros em função da porcentagem em massa de sílica.

De acordo com a tabela 3.1, o aumento da quantidade de sílica na composição ocorre com a diminuição da quantidade de alumina e de óxido de cálcio. A massa molar do CaO é de 56,08g/mol, a do Al₂O₃ é de 101,96g/mol e a do SiO₂ é de 60,08g/mol; como a substituição é feita por peso, teremos um aumento no número de átomos nos vidros com o aumento da concentração de sílica, sendo que este aumento no número de átomos deve aumentar o volume ocupado pelos mesmos, sugerindo uma diminuição na densidade. Para efeito de comparação calculamos a média ponderada das densidades dos reagentes que formam os

vidros, considerando suas densidades na fase cristalina, e verificamos que nesta situação uma diminuição é realmente esperada.

A figura 5.4 apresenta os valores calculados (ρ_{calc}) e os valores medidos (ρ_{exp}) para a densidade, também comparamos os valores da densidade da sílica vítrea e cristalina (quartzo) obtidos na literatura^[21].

Como esperado, a densidade para a fase vítrea é menor que a da fase cristalina, devido a presença de vacâncias e defeitos característica da “desordem” estrutural de sistemas amorfos. No entanto, podemos observar que a diferença entre os valores da densidade (detalhe da figura 5.4) é reduzido quando aumentamos a quantidade de sílica.

Este fato está em concordância com os resultados reportados recentemente por A. Novatski et al^[55], no qual mostrou-se que a quantidade de sílica influencia diretamente os processos de formação de centros de cores, efeito decorrente da variação da quantidade de “defeitos” e vacâncias presentes na matriz.

A maior quantidade destes defeitos na matriz com baixa concentração de sílica (LSCAS) tem sido apontada como responsável pelo longo tempo de vida de luminescência observado para este sistema quando dopado com Ti^{3+} ^[56].

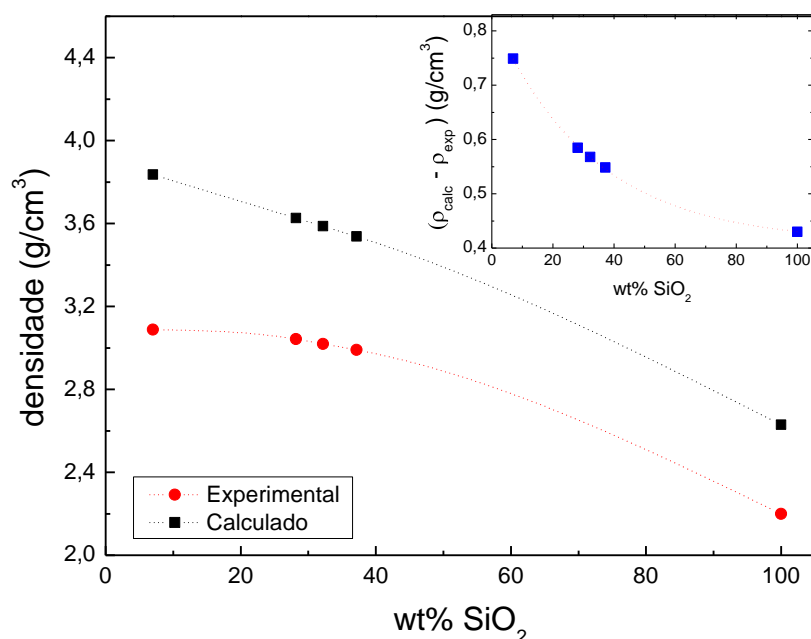


Figura 5.4 – Comparação entre os valores de densidade calculados pela média ponderada das densidades dos reagentes e os obtidos experimentalmente, para os vidros em função da concentração em massa de sílica,. Detalhe: diferença entre os valores calculados e medidos. As linhas são apenas guias visuais.

Com o aumento de defeitos aumenta-se também o número de oxigênios ligados^[45,46]. Dutt et al^[57] reportaram um modelo estrutural para o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e sugeriram que a adição de SiO₂ diminui o número de oxigênios não ligados (NBO : nonbridging oxygen) por tetraedro – AlO₄ (T), utilizando o modelo proposto pelos autores, podemos estimar a razão NBO/T dado por:

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2[Ca] - [Al]}{[Si] + [Al]}$$

na qual as quantidades entre colchetes representam as concentrações dos constituintes.

Na figura 5.5 mostramos a razão NBO / T em função da diferença ($\rho_{calc} - \rho_{exp}$), na qual podemos observar a boa correlação entre estas duas quantidades.

A partir desta análise, podemos concluir então que o comportamento da densidade em função da quantidade de sílica pode ser atribuído a dois fatores: (i) a diferença dos volumes específicos (ou densidades) dos constituintes e (ii) variação do número de oxigênios não ligados.

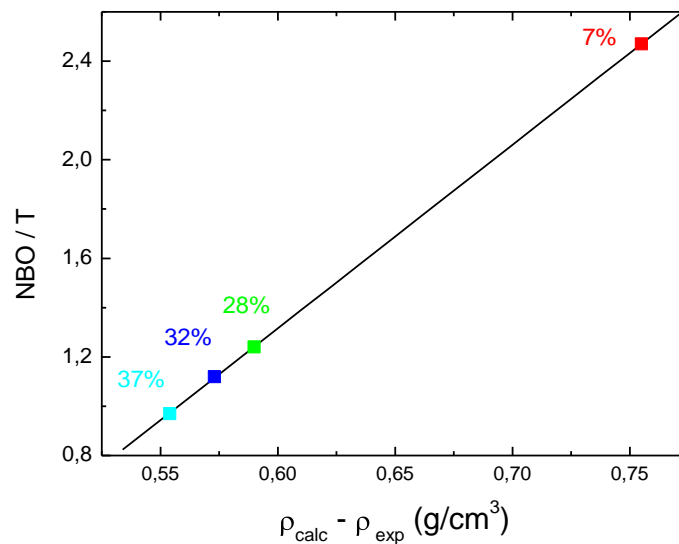


Figura 5.5 – Razão entre o número de oxigênios não-ligados e o número de tetraedros AlO₄, (NBO/T) em função da diferença dos valores da densidade calculados e medidos ($\rho_{calc} - \rho_{exp}$). A linha representa um ajuste linear.

Oxigênios não-ligados são mais polarizáveis do que oxigênios ligados, de modo que alterações na composição que resultem na redução de oxigênios não-ligados podem reduzir o índice de refração^[21]. A polarizabilidade eletrônica (γ) pode

ser relacionada com o índice de refração (n) por meio da equação de Lorentz-Lorenz:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (5.1)$$

na qual N é o número de átomos por unidade de volume.

Esta equação pode ser reescrita em termos da refatividade molar ($A = 4\pi\gamma/3N_a$), massa molar do composto (M) densidade e índice de refração^[47]:

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{\rho} = A \quad \text{ou} \quad \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = A \frac{\rho}{M} \quad (5.2)$$

Portanto, como verificamos uma diminuição na densidade com o aumento da concentração de sílica, esperamos um comportamento semelhante para o índice de refração.

A figura 5.6 apresenta os valores do índice de refração para nossas amostras em função da porcentagem em massa de sílica, na qual verificamos que o índice de refração é maior para a amostra LSCAS, diminuindo com o aumento da concentração de sílica, conforme o esperado.

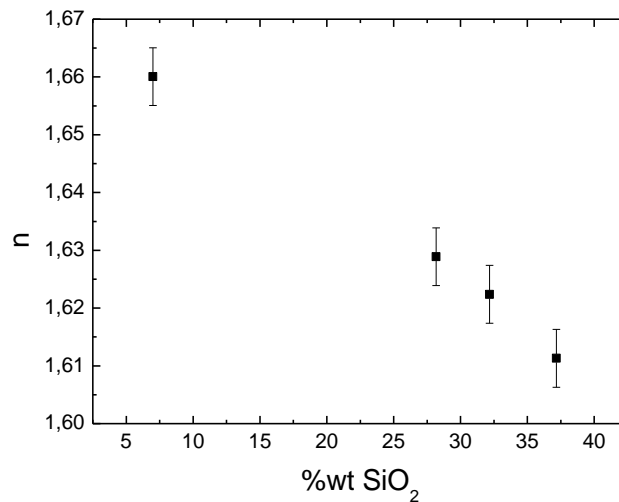


Figura 5.6 – Índice de refração dos vidros Aluminossilicato de Cálcio em função da porcentagem em massa de sílica.

Utilizando a eq. (5.2) calculamos a refatividade molar (A) em função da quantidade de sílica, cujo resultado é mostrado na figura 5.7.

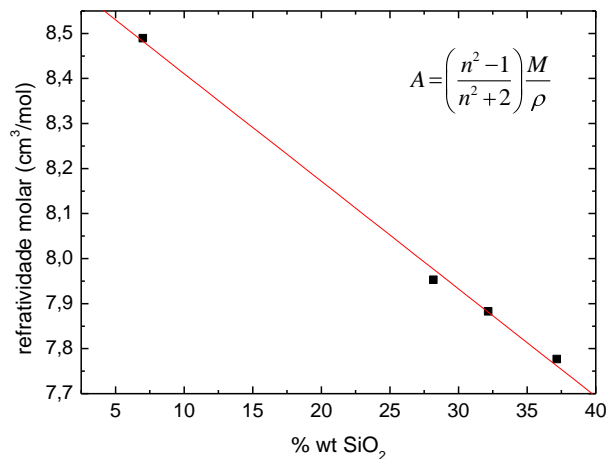


Figura 5.7: Refratividade molar em função da porcentagem em massa de sílica.

Como podemos observar, a refratividade molar decresce com a quantidade de sílica, refletindo a redução na polarizabilidade eletrônica, consequência da variação do número de oxigênios não-ligados da matriz.

Conhecendo o comportamento do índice de refração em temperatura ambiente, o próximo passo é verificar o comportamento da variação do índice de refração com a variação da temperatura (dn/dT). Como vimos no capítulo anterior, o dn/dT está relacionado com o coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) por meio da equação 4.4, assim conhecendo o dS/dT , o índice de refração e o coeficiente de expansão térmica (α), podemos estimar os valores de dn/dT .

Os valores de dS/dT medidos por interferometria óptica de múltiplas reflexões, entre a temperatura ambiente e 580K, estão apresentados na figura 5.8.

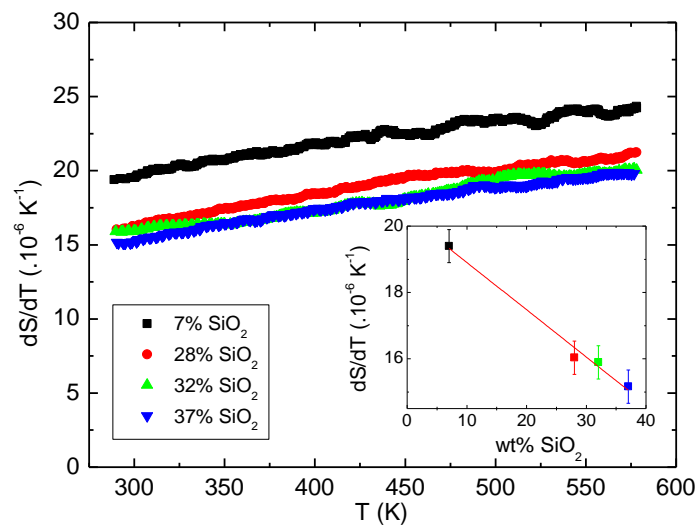


Figura 5.8 – Valores de dS/dT em função da temperatura para as diferentes concentrações de SiO₂. Detalhe: Valores de dS/dT em temperatura ambiente em função da concentração de sílica. Linha: ajuste linear aos dados.

Este parâmetro, dS/dT , descreve a defasagem da frente de onda da radiação eletromagnética ao passar por um meio submetido a uma variação térmica^[19]. Para que seja utilizado, por exemplo, como meio ativo em lasers de estado sólido, é desejável que o material apresente o menor dS/dT possível, pois a temperatura de operação no interior da cavidade laser é muito maior que a temperatura ambiente, e o processo de refrigeração ocorre principalmente na superfície, isto provoca gradientes de temperatura na direção radial, podendo ocorrer desvios, autofocalização, despolarização ou aberrações no feixe.

De acordo com a figura 5.8, os valores do dS/dT apresentam um aumento em função da temperatura da ordem de 20% para todas as amostras. Verificamos também que as amostras CAS apresentaram uma redução da ordem de 20% com relação à amostra LSCAS, o que é importante para que um material seja utilizado como meio ativo em lasers de estado sólido. No detalhe da figura 5.8 mostramos o comportamento de dS/dT em temperatura ambiente em função da porcentagem em massa de sílica.

O coeficiente de expansão térmica para as matrizes dos vidros utilizados neste trabalho foi medido por Marcio José Barboza em sua dissertação de mestrado^[47] e os valores são mostrados na figura 5.9.

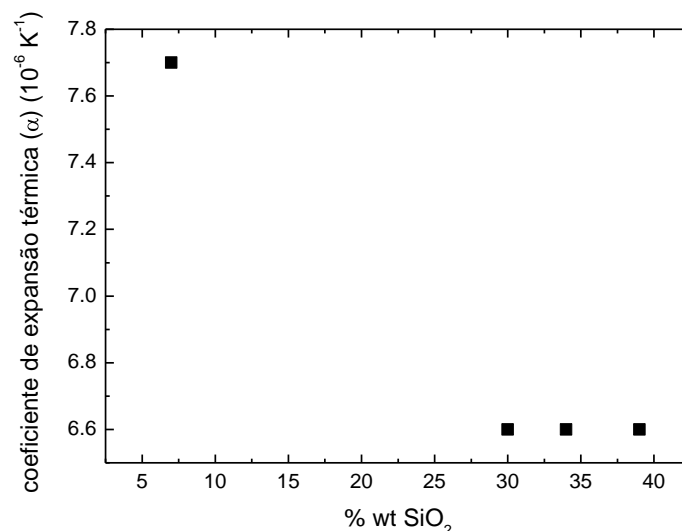


Figura 5.9 – Coeficiente de expansão térmica em função da porcentagem em massa de sílica na composição das matrizes dos vidros aluminossilicato de cálcio medido por interferometria óptica^[47].

Como podemos verificar na figura 5.9, os coeficientes de expansão térmica das amostras CAS apresentaram uma redução de cerca de 15% com relação a amostra LSCAS, o que está de acordo com estudos anteriores reportados por J.E. Shelby^[45] mostrando que o aumento da concentração de sílica leva à diminuição de α .

Com os resultados de dS/dT , n e α podemos estimar o dn/dT de acordo com a equação 4.4. A figura 5.10 apresenta os resultados de dn/dT em temperatura ambiente para os vidros aluminosilicato de cálcio em função da concentração de sílica.

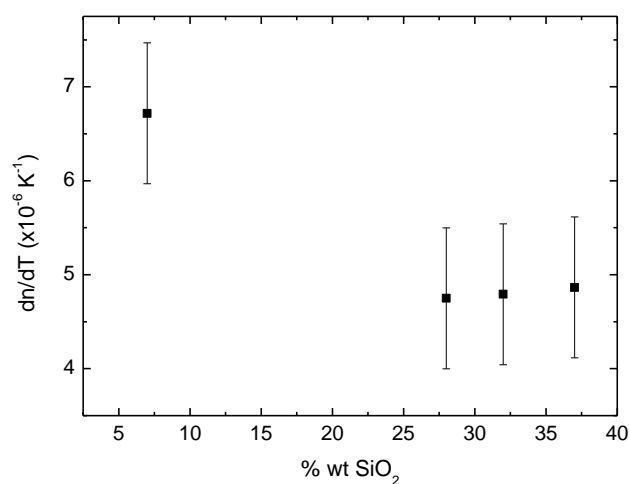


Figura 5.10 – dn/dT , em temperatura ambiente, em função da porcentagem em massa de sílica na composição dos vidros.

Os resultados para o dn/dT apresentaram um comportamento semelhante ao do coeficiente de expansão térmica, no entanto a redução para as amostras com maior concentração de sílica com relação a LSCAS é praticamente o dobro (da ordem de 30%) da observada para o α . Este comportamento é análogo ao observado para as amostras base (não dopadas)^[19], e foi atribuída à variação do coeficiente térmico da polarizabilidade em função da concentração de SiO₂.

Concluimos, portanto, que os comportamentos dos parâmetros termo-ópticos (coeficiente de expansão térmica, coeficiente térmico do índice de refração e coeficiente térmico do caminho óptico) são governados pelas propriedades do vidro base (matriz) e que a co-dopagem com Er:Yb não produz mudanças significativas nestes parâmetros.

Um dos principais fatores que tem atraído a atenção para o estudo do sistema LSCAS são suas propriedades térmicas, principalmente sua alta condutividade térmica, a qual é aproximadamente 50% maior que os vidros fosfatos comerciais utilizados como meio ativo de lasers de estado sólido.

Estudos anteriores mostraram que as propriedades térmicas dos vidros CAS bases e dopados com Nd apresentam pouca variação quando comparadas com o LSCAS [5,58], no entanto, na dopagem com íons de terra-rara estes podem comportar-se como barreiras térmicas, diminuindo as propriedades de transporte. Este efeito, depende tanto do tipo de íon, quanto dos elementos formadores de rede que constituem o vidro, assim o estudo das propriedades térmicas é de grande relevância quando se deseja otimizar um sistema para utilização em dispositivos ópticos, como meio ativo de lasers ou amplificadores óticos.

Dentro deste contexto, realizamos medidas de calor específico em temperatura ambiente (300K) para as amostras com diferentes quantidades de sílica na matriz, cujos resultados obtidos são mostrados na figura 5.11, na qual podemos verificar que não ocorrem variações significativas no calor específico com o aumento da concentração de sílica.

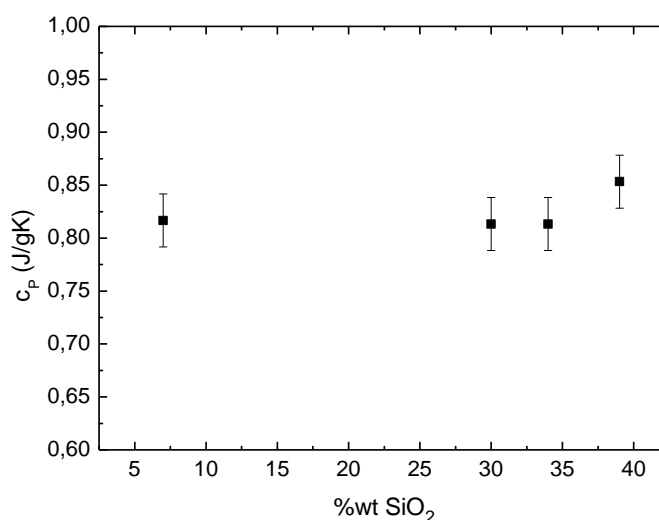


Figura 5.11 – Calor específico, em temperatura ambiente, em função da porcentagem de peso de sílica.

A partir das medidas de Espectroscopia de Lente Térmica, foram obtidos os valores da difusividade térmica para as amostras com diferentes composições, cujos resultados são mostrados na figura 5.12.

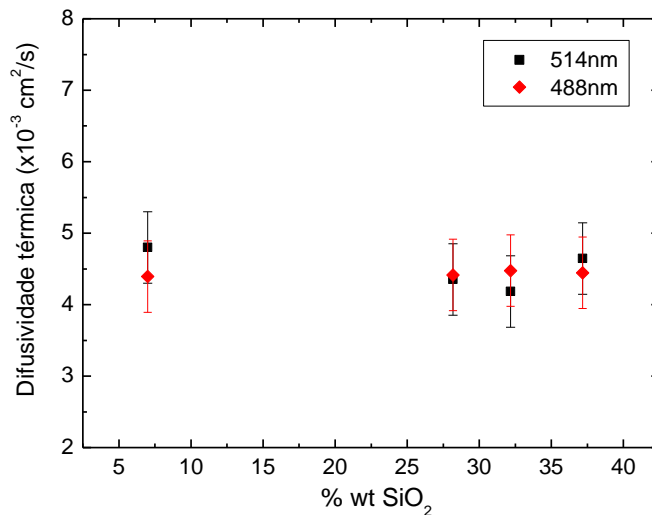


Figura 5.12 – Difusividade térmica em função da concentração de sílica.

As medidas de ELT foram realizadas utilizando dois comprimentos de onda diferentes para o laser de excitação: 488nm e 514nm. No primeiro caso excitamos a amostra em uma banda de absorção do Er^{3+} (absorção ressonante) e no segundo a absorção é predominantemente devido à matriz. Este procedimento foi utilizado para o estudo da conversão de energia, como o processo de difusão não depende do mecanismo de geração do calor, mas sim das propriedades de transporte, os valores da difusividade térmica devem ser independentes do comprimento de onda do laser de excitação, em acordo com o observado na figura 5.12.

Podemos observar, também, que com o aumento da sílica ocorre uma tendência de decréscimo nos valores da difusividade térmica, no entanto, a variação é pequena e, dentro de nossa precisão, pode ser considerado constante.

Utilizando os valores médios da difusividade, obtidos para os diferentes comprimentos de onda do laser de excitação, o calor específico e a densidade, determinamos a condutividade térmica das amostras, cujo resultado é apresentado na figura 5.13.

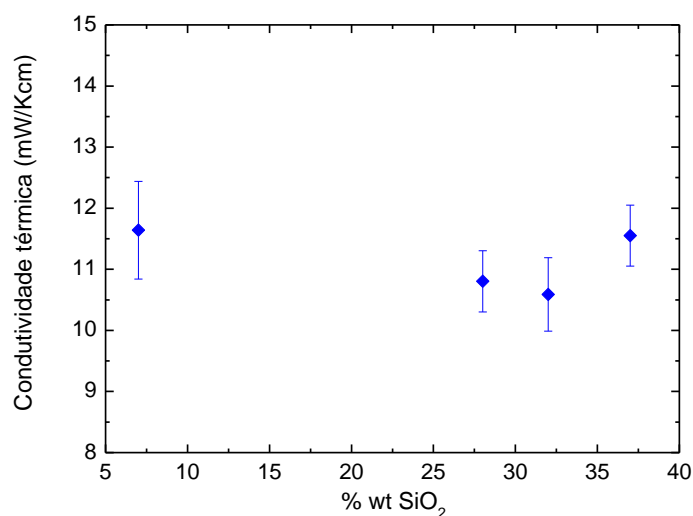


Figura 5.13 – Condutividade térmica em função da porcentagem de peso de sílica.

Analogamente ao obtido para a difusividade térmica, a condutividade térmica apresenta uma tendência de redução com o aumento da sílica, no entanto as variações não são muito significativas, o decréscimo é inferior a 10%, de modo que os valores de condutividade térmica apresentados por todas as amostras é bem superior aos apresentados por vidros fosfato e silicatos comerciais, como por exemplo, o Q-98 ($K = 5 \text{ mW/Kcm}$)^[59].

Apresentamos acima as propriedades ópticas, térmicas e termo-ópticas para as diferentes composições dos vidros, nas quais pudemos verificar a redução nos parâmetros termo-ópticos, resultado da diminuição do número de oxigênios não-ligados quando a quantidade de sílica é aumentada, ocorrendo também uma pequena redução nas propriedades de transporte de calor.

Analogamente ao obtido para as amostras dopadas com Nd^[19,58], estes parâmetros físicos são dominados pela composição da matriz (vidro base), e mostraram-se pouco dependentes dos dopantes (Er e Yb).

Passaremos agora a estudar como a composição da matriz influencia nas propriedades dominadas pelos dopantes, ou seja, as propriedades espectroscópicas. A figura 5.14 apresenta o espectro do coeficiente de absorção óptica para os comprimentos de onda entre 280 e 1800nm, para as amostras com diferentes concentrações de sílica.

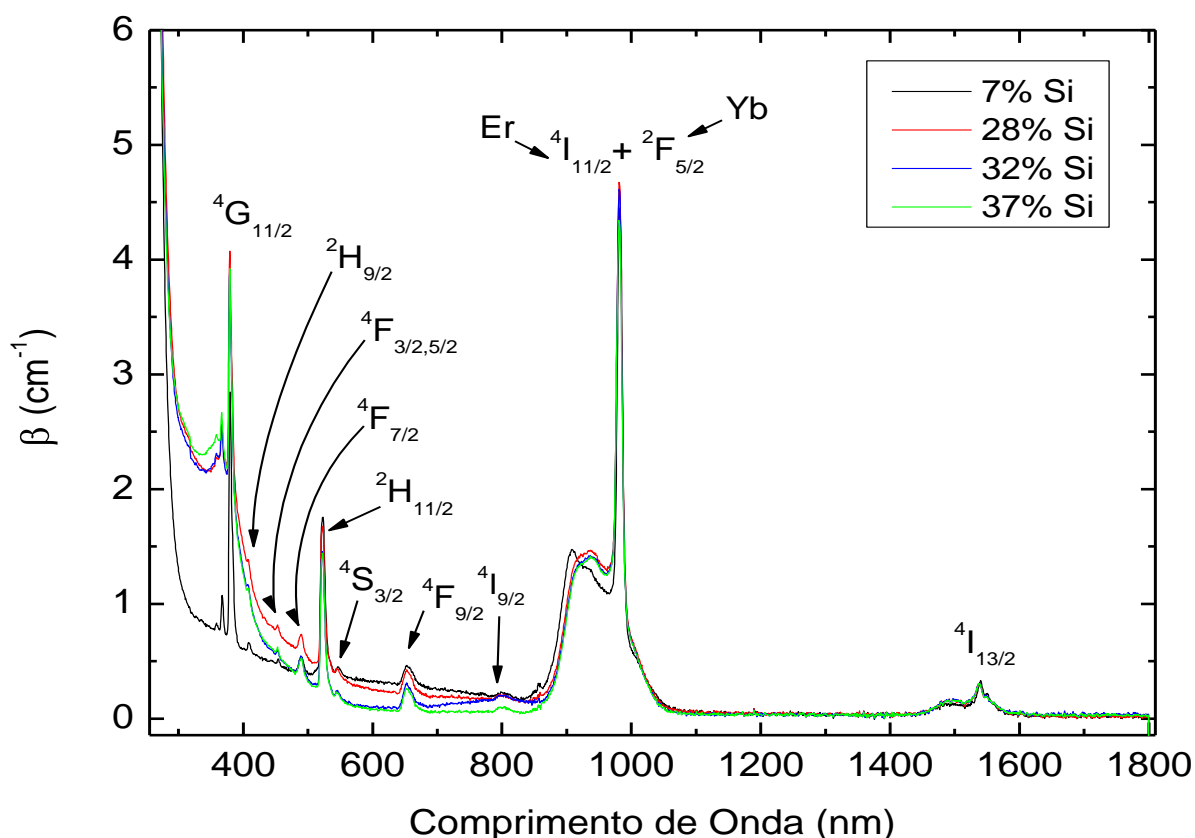


Figura 5.14 – Coeficiente de absorção óptica para os vidros Aluminossilicato de Cálcio com diferentes composições.

Na região entre 850 e 1050nm observamos uma banda de absorção bastante intensa com um pico em torno de 980nm, esta absorção deve-se principalmente aos íons de Yb, que são bons absorvedores nessa região, estando presentes na amostra com uma contribuição de 5% de massa. Este pico também tem uma pequena contribuição dos íons de Er, que também absorvem nessa região, embora não tão bem quanto o Yb, e estão presentes na amostra em uma concentração de 0,5% de massa. Verifica-se também a ocorrência de vários outros picos de absorção na região visível do espectro e a banda ao redor de 1500nm, que são característicos do íon Er^{3+} . Na figura 5.14 cada pico está identificado com o nível de energia correspondente.

Podemos observar que estas bandas (picos) de absorção são praticamente idênticas, independente da composição da matriz. Este comportamento é esperado para os íons de terra-rara, pois, como mencionado na seção 2.7, os elétrons das camadas fechadas não contribuem para o espectro eletrônico da região do infravermelho até a região do ultravioleta, e os elétrons 4f são apenas fracamente

afetados pelo campo ligante dos vidros, de modo que a separação entre os níveis de energia são dominados pela interação spin - órbita.

Para comprimentos de onda abaixo de 500nm verificamos o aparecimento de uma banda larga de absorção, a qual é observada principalmente para as amostras com maior concentração de sílica (CAS). Para efeito de comparação, mostramos na figura 5.15 os espectros de absorção óptica para a amostra CAS.32 e duas amostras com mesma proporção de sílica: a matriz não dopada e a amostra dopada apenas com 0,5wt% de Er_2O_3 .

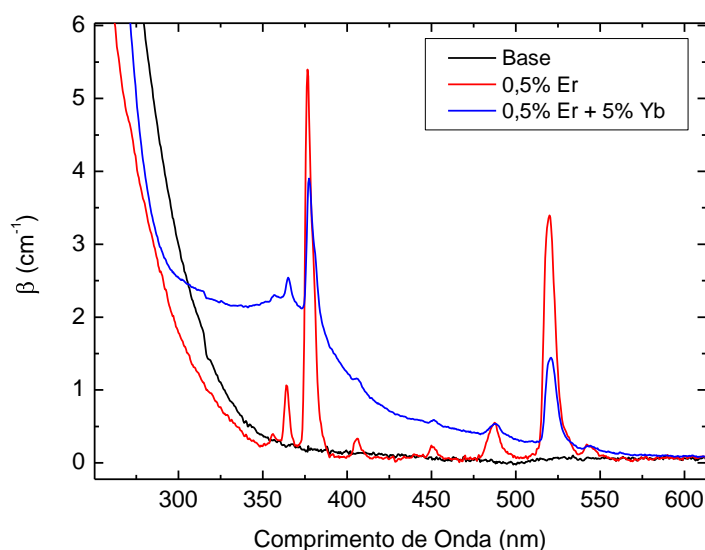


Figura 5.15 – Espectro do coeficiente de absorção óptica da amostra CAS.32, da matriz não dopada e da matriz dopada com 0,5% Er.

Comparando os espectros na figura 5.15, fica evidente que a origem da banda de absorção abaixo de 500nm é devido à dopagem com Yb. As absorções no intervalo de comprimentos de onda entre 280 e 400nm, em amostras dopadas com Yb, tem sido relacionado a íons de Yb^{2+} [49].

Recentemente, M. Engholm et al [60] realizaram estudos em vidros aluminosilicatos preparados em diferentes condições atmosféricas: oxidante e redutora. Estes autores mostram que a banda de transferência de carga para o Yb^{3+} (obtida nas amostras preparadas em atmosfera oxidante) é encontrada para energias maiores que 45.600 cm^{-1} ($\lambda < 220\text{nm}$) e para amostras preparadas em condições redutoras, observaram uma banda larga que se inicia ao redor de 22.000cm^{-1} ($\lambda = 455\text{nm}$), é centrada em torno de 30.000cm^{-1} ($\lambda = 333\text{nm}$) e que se estende para a região do UV. Esta banda foi atribuída a transição $4f \rightarrow 5d$ do Yb^{2+} .

Segundo estes mesmos autores, a transição de dipolo - elétrico 4f-5d para o Yb^{2+} é muito mais intensa que a transição 4f-4f observada para o Yb^{3+} , e estimaram que concentrações de Yb^{2+} da ordem de 10ppm resultam em uma banda de absorção com intensidade comparável à obtida para o Yb^{3+} com concentrações da ordem de 0,2wt%.

Por analogia com o espectro de absorção de nossa amostra, atribuímos a banda observada para comprimentos de onda menores que 500nm ao Yb^{2+} . No entanto, considerando que a estimativa feita por M. Engholm et al é correta, a quantidade de Yb^{2+} em nossas amostras é muito pequena, na ordem de ppm.

É interessante observar que a amostra LSCAS apresenta absorção óptica muito menor nesta região, indicando que a mesma deve apresentar uma quantidade de Yb^{2+} muito menor que as demais, apesar de todas serem preparadas nas mesmas condições atmosféricas (fusão a vácuo). Esta diferença no espectro de absorção é responsável pela diferença de coloração nesta amostra, como pode ser observado na figura 3.2.

Como observamos na figura 5.5, esta amostra apresenta uma razão NBO/T muito maior que as amostras CAS, o que sugere uma correlação entre a quantidade de oxigênios não-ligados e a de Yb^{2+} . No entanto, a partir de nossos resultados não temos subsídios suficientes para confirmar esta hipótese, e futuros estudos utilizando as técnicas de luminescência com excitação no UV e XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) devem ser realizados para elucidar esta questão.

Considerando o exposto acima, podemos assumir que os espectros de absorção óptica podem ser bem descritos considerando o diagrama de níveis de energia para os íons Yb^{3+} e Er^{3+} , assim, com os níveis de absorção das amostras bem definidos, pôde-se escolher quais os níveis mais adequados para a excitação nos experimentos de luminescência.

Primeiramente excitamos os íons de érbio, para isso utilizamos um laser de Argônio com comprimento de onda de 488nm, que corresponde a um dos picos de absorção do érbio ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$), e para detector utilizado foi um fotomultiplicador R928. O gráfico da figura 5.16 apresenta o espectro da emissão dividida pela espessura da amostra, na região visível do espectro eletromagnético, para as diferentes composições.

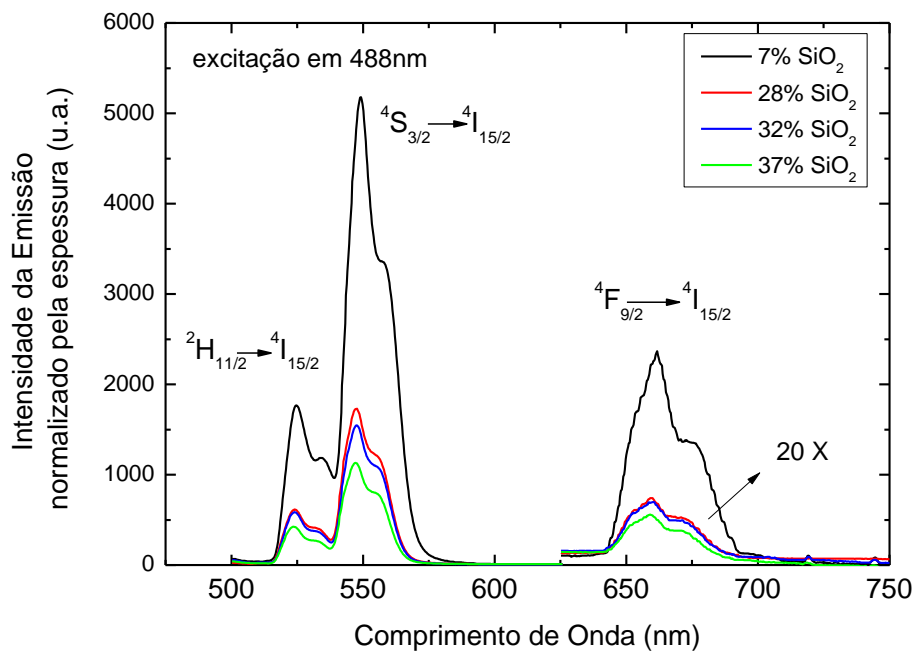


Figura 5.16 – Espectro de emissão no visível para as amostras com diferentes composições, excitando em 488nm.

Para as quatro amostras verificamos a ocorrência da banda de absorção entre 515 e 575nm, com uma estrutura de picos característica do íon Er^{3+} . O pico em 525nm é devido a transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e o pico mais intenso em 550nm é atribuído à transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A banda com o pico por volta dos 660nm, de menor intensidade, é atribuída a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A figura 5.17 apresenta estes picos em maior detalhe.

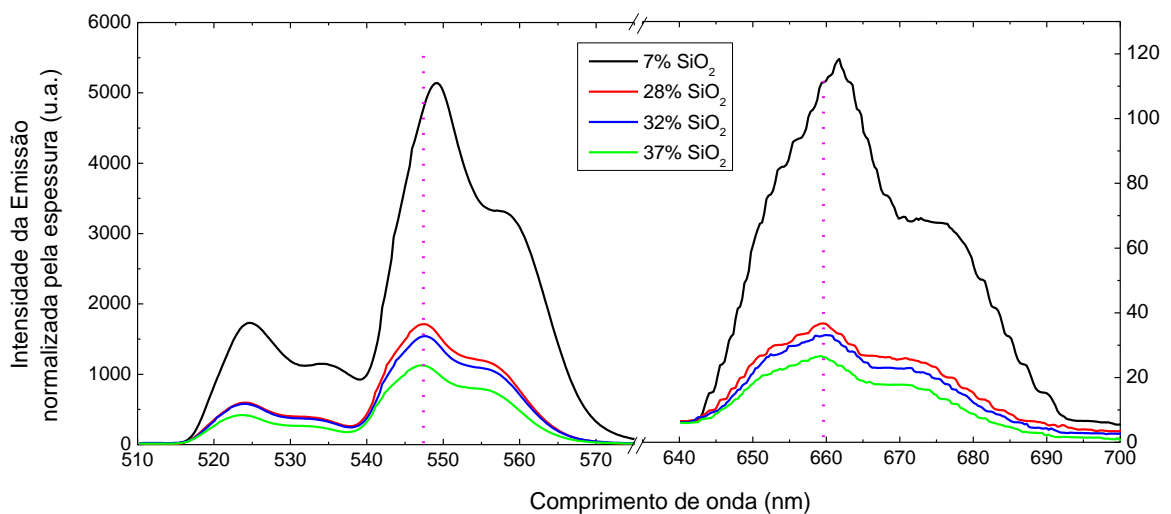


Figura 5.17 – Detalhe do espectro de emissão da figura 5.16 atribuído ao Er^{3+} .

Observando os gráficos verificamos que o máximo das emissões das amostras CAS apresentam um pequeno deslocamento para o ultravioleta, com relação à LSCAS, o qual pode ser atribuído a interação com o campo ligante (ou campo cristalino). No entanto, o fato mais relevante observado na figura 5.17 é que o aumento da concentração de sílica diminui a emissão de ambos os picos, chegando em aproximadamente 70% quando comparamos a LSCAS com as CAS. A figura 5.18 apresenta as áreas integradas sob as curvas de ambos os picos em função da concentração de sílica, onde verificamos claramente a variação destas emissões com o aumento da sílica na composição das amostras.

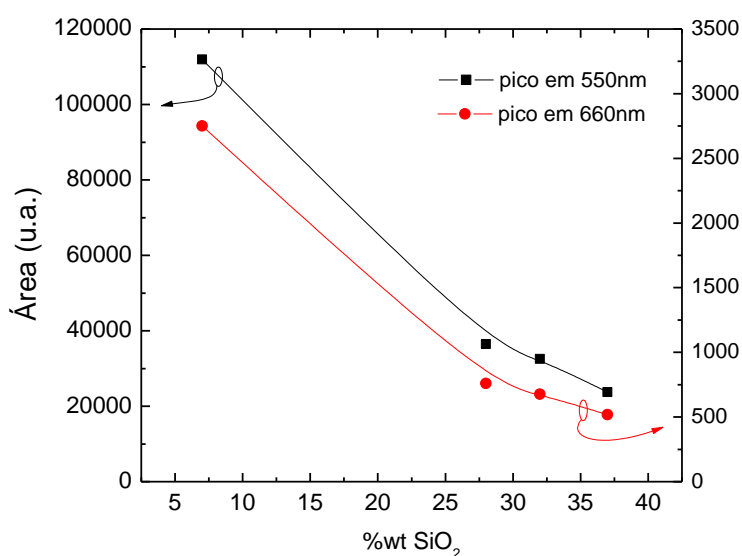


Figura 5.18 – Áreas das bandas de emissão centradas nos picos em 550 e 660nm em função da proporção de SiO₂. As linhas são apenas guias visuais.

Realizamos também as medidas de luminescência no infravermelho excitando as amostras em 488nm. A figura 5.19 mostra o espectro de luminescência obtido nestas medidas. Os resultados mostraram dois picos de luminescência no infravermelho, o primeiro situado entre 900nm e 1150nm, e o segundo entre 1450nm e 1700nm. A figura 5.20 mostra os picos com mais detalhe.

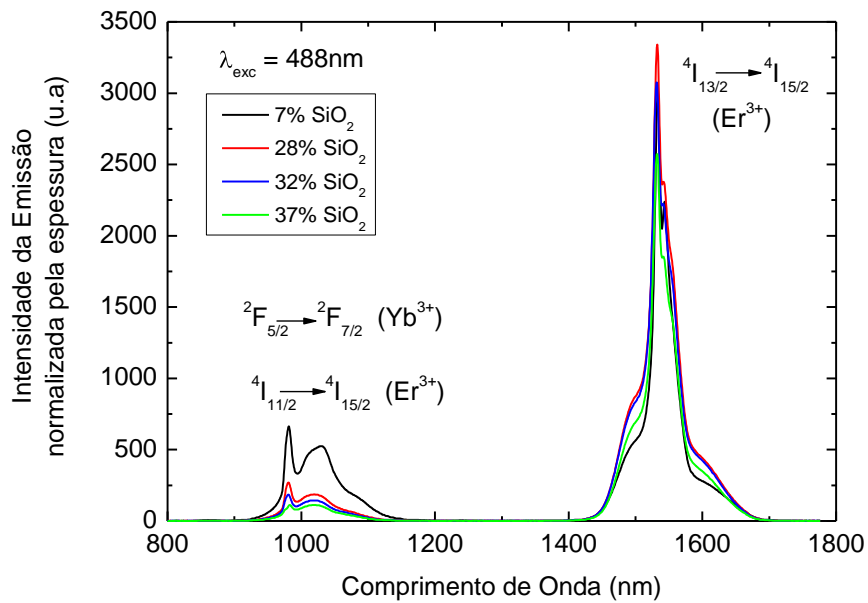


Figura 5.19 – Espectro de emissão no infravermelho, com excitação em 488nm.

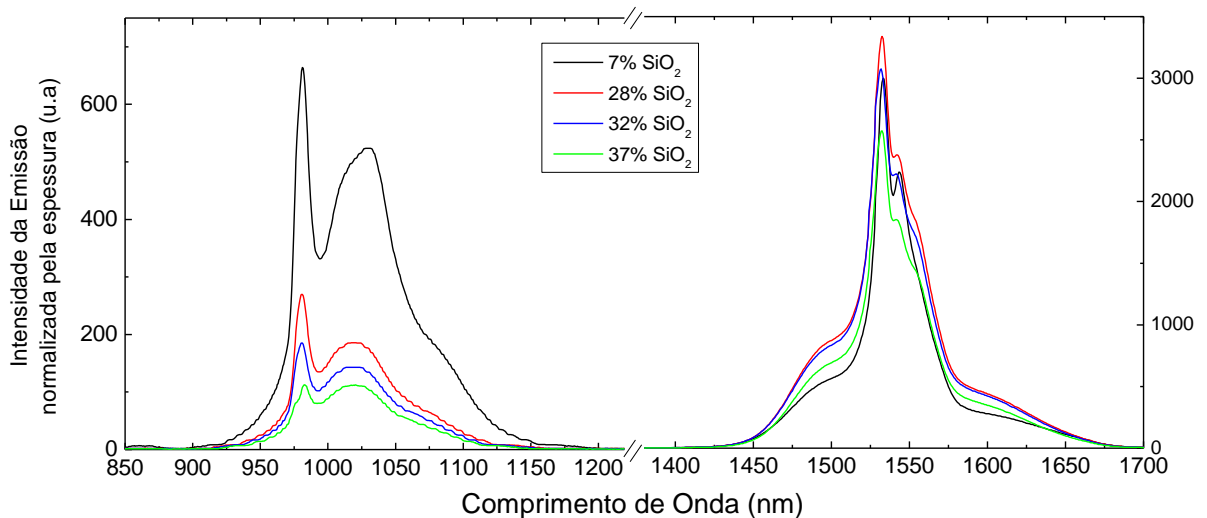


Figura 5.20 – Detalhe dos picos do espectro de emissão da figura 5.19.

A partir destes gráficos verificamos que o aumento da concentração de sílica causa uma redução significativa na intensidade da emissão em torno de 1000nm e um aumento na banda em 1550nm, para melhor visualização na figura 5.21 graficamos as áreas dos picos em função da concentração de sílica, na qual verificamos com maior clareza a redução da emissão em 1000nm que é da ordem de 70% comparando as amostras CAS com a LSCAS. O pico em torno de 1550nm é mais intenso para a amostra com 28% de sílica na composição, diminuindo novamente para maiores concentrações.

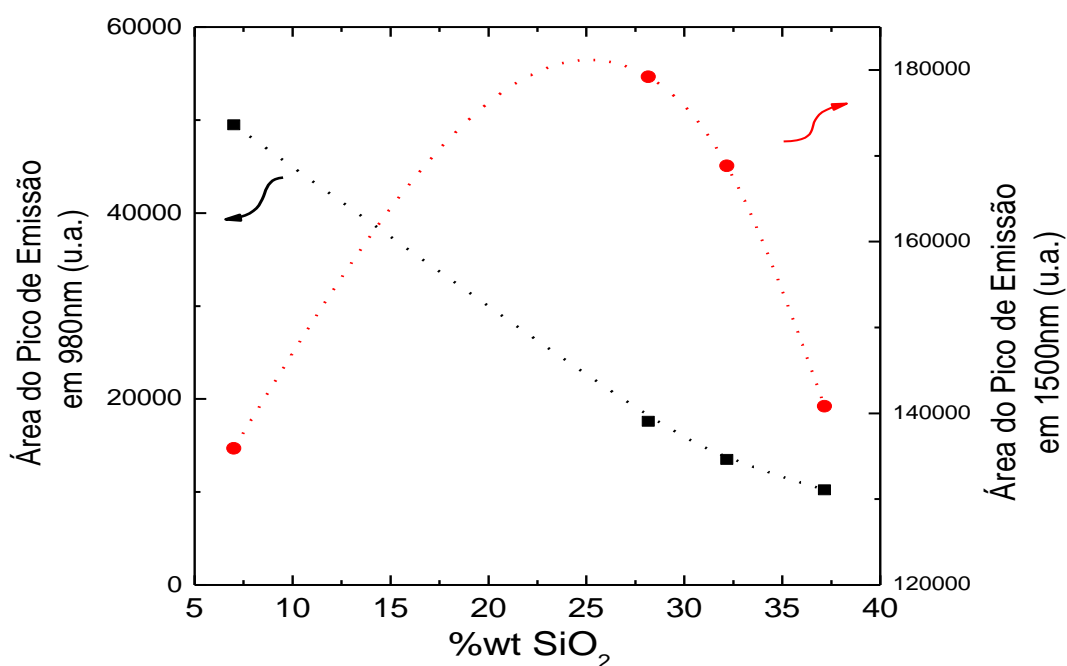


Figura 5.21 – Evolução das áreas dos picos do espectro de emissão detalhados na figura 5.20. As linhas são apenas guias visuais.

Como vimos, com a excitação em 488nm, o aumento da sílica na composição das amostras diminui a intensidade das emissões na região do visível (devido ao Er^{3+}) e na região de 1000nm (devido ao Yb^{3+}), por outro lado há uma tendência de aumento na emissão em 1540nm. Para explicarmos este comportamento é necessário entendermos como se dá o processo de emissão neste sistema.

A figura 5.22 apresenta o esquema de níveis de energia para o Er^{3+} e o Yb^{3+} , mostrando as transições correspondentes às emissões verificadas com a excitação em 488nm. Para facilitar a discussão, mostramos também o espectro de luminescência para a amostra CAS.32 em função da energia do fóton emitido.

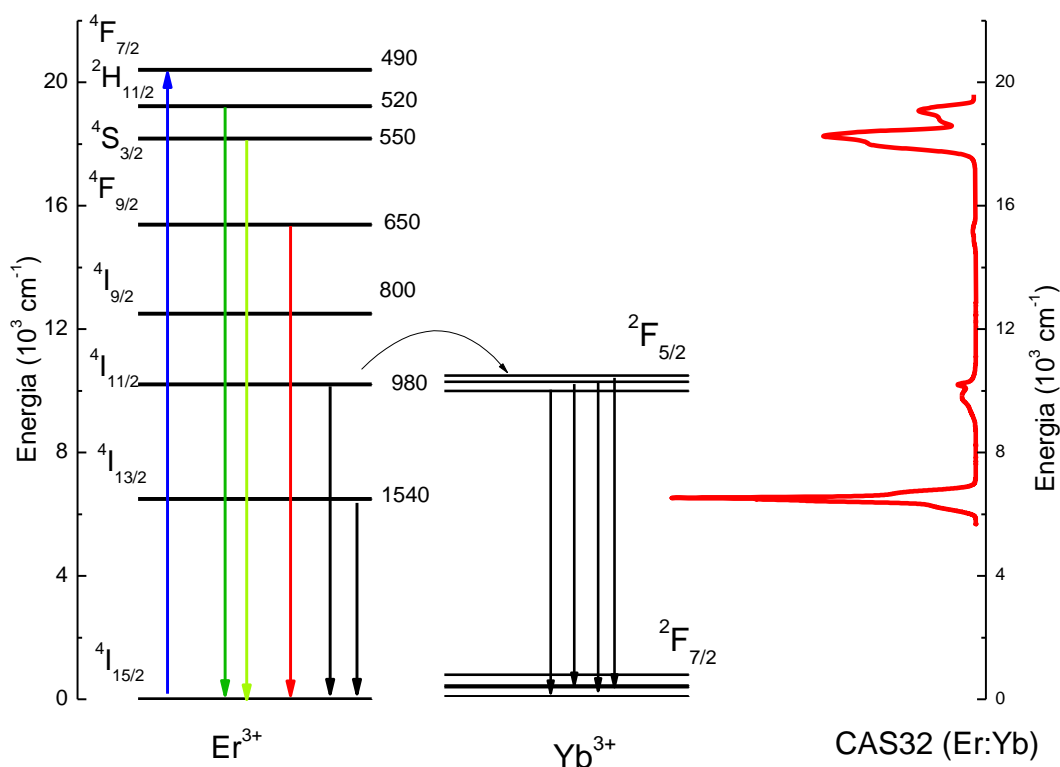


Figura 5.22 – Esquema dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , indicando as transições radiativas observadas com a excitação em 488nm. À direita, mostramos o espectro da amostra CAS.32 em função da energia do fóton emitido.

Com a absorção do fóton em 488nm o Er^{3+} é promovido a um estado excitado ($^4\text{F}_{7/2}$) de onde pode decair por transições não-radiativas para os estados $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ dos quais podem decair radiativamente emitindo fótons na região visível (520, 550 e 650nm). No entanto, podem continuar decaindo por transições não-radiativas até o nível $^4\text{I}_{11/2}$, deste nível pode decair para o estado fundamental emitindo um fóton em 980nm ou ocorrer a transferência de energia para o Yb^{3+} , levando-o ao estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$, o qual decai emitindo fótons na região de 1000nm. Outra possibilidade é a relaxação não-radiativa do Er^{3+} ao estado $^4\text{I}_{13/2}$, do qual decai ao estado fundamental através de processos não radiativos ou através da emissão de um fóton com comprimento de onda na região de 1500nm.

Observe que a separação dos níveis de energia dos estados excitados para o Er^{3+} são da ordem de 1000 a 2000 cm^{-1} , de modo que os processos não-radiativos devem ser dominados por fônons. Com o aumento da sílica, é esperado um aumento na energia máxima dos fônons, resultando em uma maior eficiência neste mecanismo de relaxação, e conseqüentemente diminuindo a intensidade das bandas de luminescência oriundas destes estados excitados.

Por outro lado, a separação de energia entre o nível $4I_{13/2}$ e o estado fundamental é da ordem de 6600cm^{-1} , de modo que a relaxação via multifônons deve envolver no mínimo 6 fônons, de modo que este é um processo com baixa probabilidade. Assim, com o aumento da energia de fônons, devido ao aumento da quantidade de sílica, os íons de Er excitados pelo fóton em 488nm , devem decair mais rapidamente para o nível $4I_{13/2}$ e como a probabilidade de relaxação multifônons deste estado para o estado fundamental é baixa ocorre o aumento da emissão em 1540nm .

Medidas de luminescência também foram realizadas excitando as amostras com um laser de diodo em 980nm . Esta é a região de maior absorção dos íons de itérbio. Espera-se que os íons de itérbio absorvam a radiação e transfiram energia para os íons de érbio, estes por sua vez decaem radiativamente. A figura 5.23 apresenta o espectro de luminescência no infravermelho para as amostras.

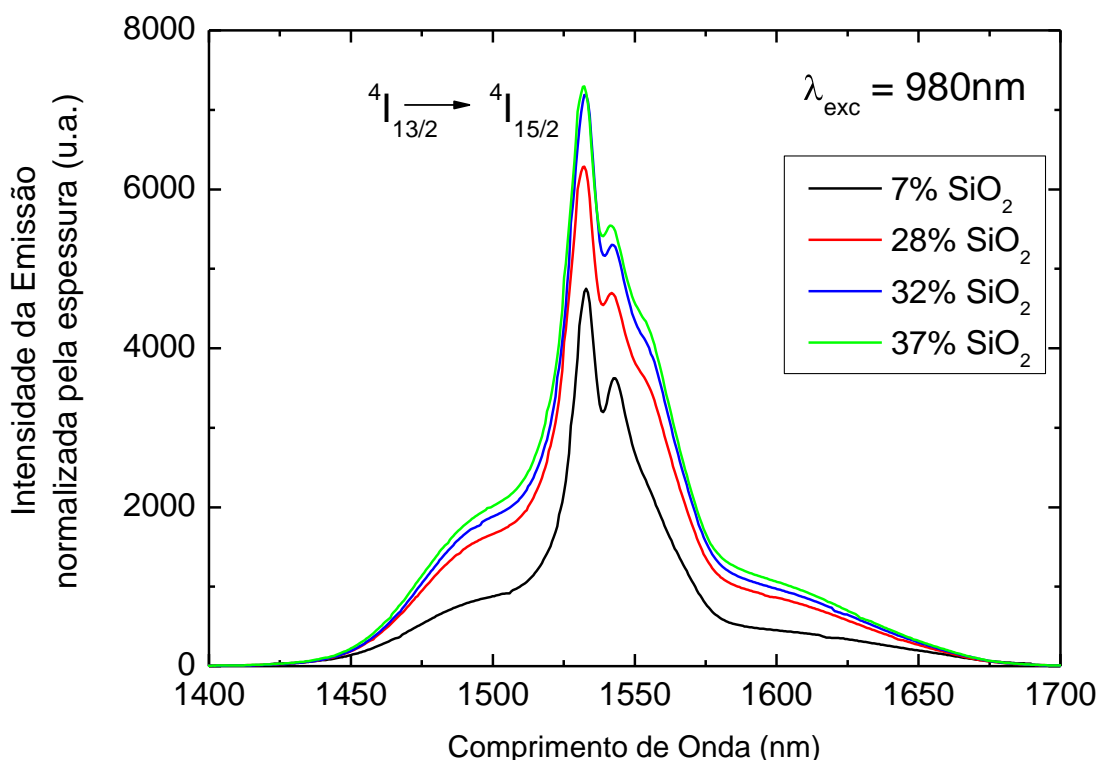


Figura 5.23 – Espectro de emissão no infravermelho, excitando as amostras em 980nm .

De acordo com a figura 5.23 verificamos um aumento na emissão em torno de 1530nm com o aumento da concentração de sílica na composição. Esta variação

pode ser mais bem observada na figura 5.24, na qual apresentamos as áreas dos picos da figura 5.23 em função da concentração de sílica nas amostras.

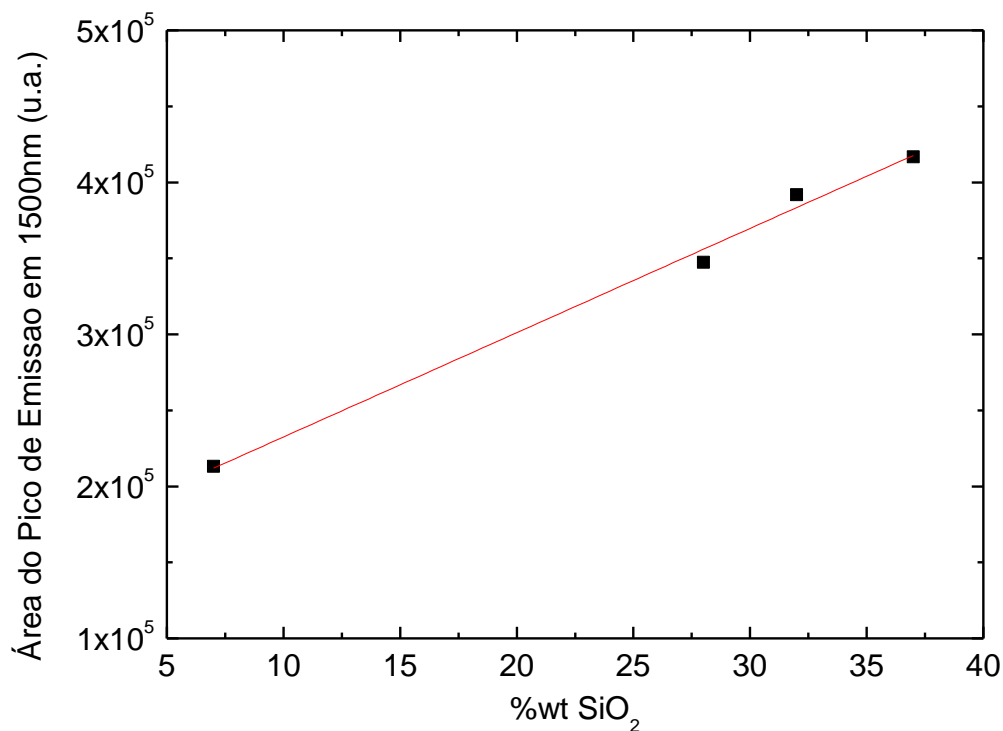


Figura 5.24 – Áreas dos picos do espectro de emissão observados na figura 5.23. Linha : ajuste linear aos dados experimentais.

A figura 5.24 mostra um aumento linear na intensidade da emissão em 1530nm para as amostras CAS. A amostra com 28% de sílica apresentou um aumento na emissão da ordem de 63% com relação à LSCAS, a amostra com 32% de sílica teve um aumento da ordem de 84% e a amostra com 37% de sílica teve um aumento de cerca de 95%. Este aumento pode ser explicado se considerarmos que o aumento da concentração de sílica causa o aumento na energia de fônons da matriz, de modo que a probabilidade de decaimentos não-radiativos do estado $^4I_{11/2}$ para o nível $^4I_{13/2}$ torna-se maior. Uma maior população deste nível deve provocar um aumento na emissão em 1530nm como a observada. A figura 5.25 mostra o esquema dos níveis de energia com as transições observadas.

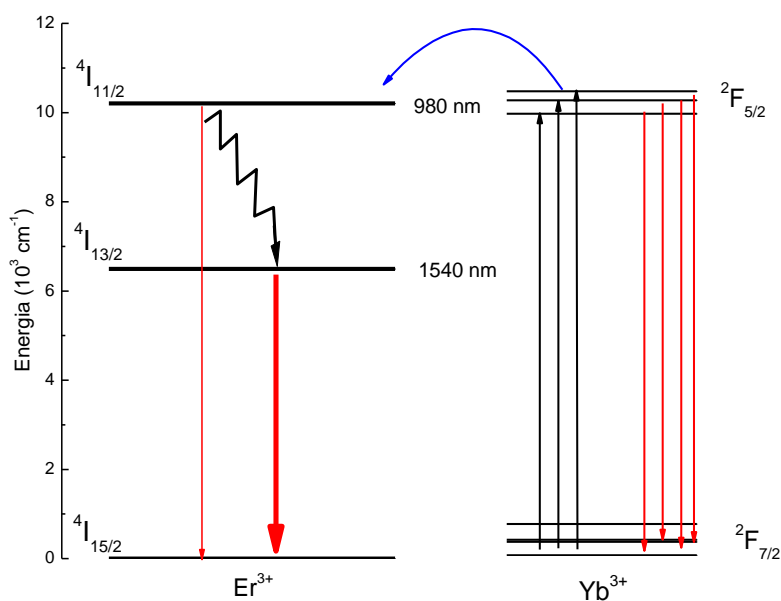


Figura 5.25 – Esquema dos níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+} , com as transições observadas com a excitação em 980nm.

Também medimos a luminescência na região espectral do visível excitando as amostras no infravermelho (980nm) para verificar a ocorrência de *up-conversion*, cujos resultados são mostrados na figura 5.26. Observando o gráfico verificamos que a ocorrência de *up-conversion* é significativa, principalmente para a LSCAS, e diminui com o aumento da concentração de sílica. Para uma melhor comparação entre os espectros das amostras, graficamos as áreas dos picos em função da concentração de sílica, os resultados são mostrados na figura 5.27, na qual definimos como Verde a área referente aos picos em 520 e 550nm, Vermelho é referente ao pico em 660nm e por último temos a razão dos valores das áreas no vermelho e no verde.

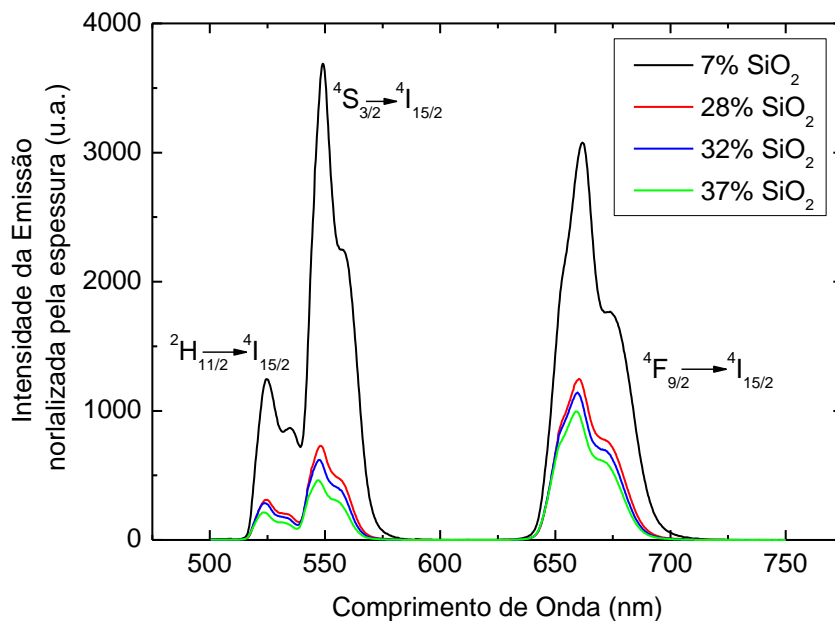


Figura 5.26 – Espectro de up-conversion no visível, excitando as amostras em 980nm.

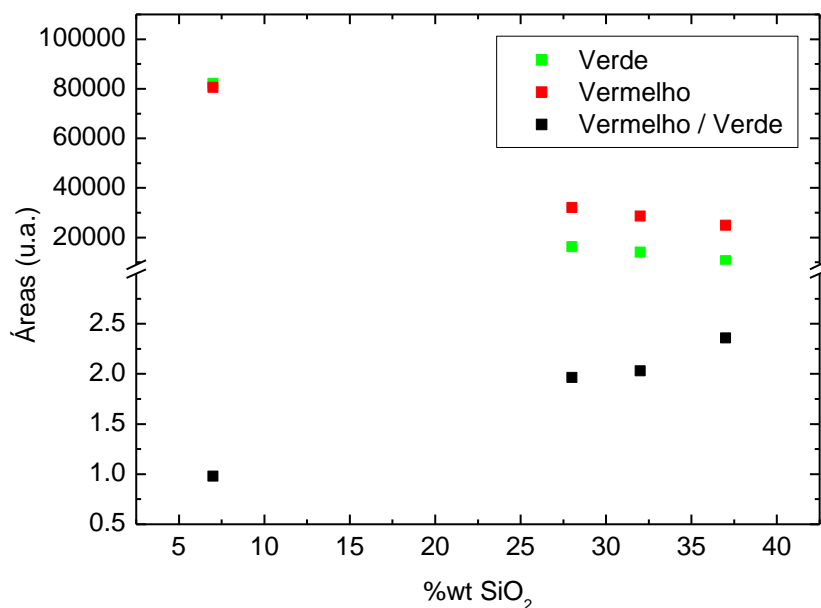


Figura 5.27 – Áreas dos picos de up-conversion, excitando as amostras em 980nm.

Na figura 5.27 verificamos claramente que a área dos picos diminui em até 75% comparando a LSCAS com as CAS, porém a razão entre elas aumenta, mostrando que, enquanto para a LSCAS as emissões no verde e no vermelho são praticamente iguais, para as CAS a emissão no vermelho é maior do que no verde.

A figura 5.28 apresenta o esquema com os níveis de energia que mostra como ocorre o processo de *up-conversion* nestas amostras. As emissões no verde

correspondem às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, de acordo com as energias de cada nível, acreditamos que a ocupação destes níveis ocorra da seguinte maneira: primeiramente temos a ocupação do nível ${}^4I_{11/2}$, ou por absorção do érbio, ou por transferência de energia do itérbio para o érbio. Neste estado pode ocorrer uma nova absorção do érbio, chamada de absorção do estado excitado (ESA), ou uma nova transferência de energia do Yb, de modo que o Er alcança o nível ${}^4F_{7/2}$, neste nível ocorrem transições não-radiativas para os estados ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, e então temos as transições radiativas correspondentes à emissão no verde.

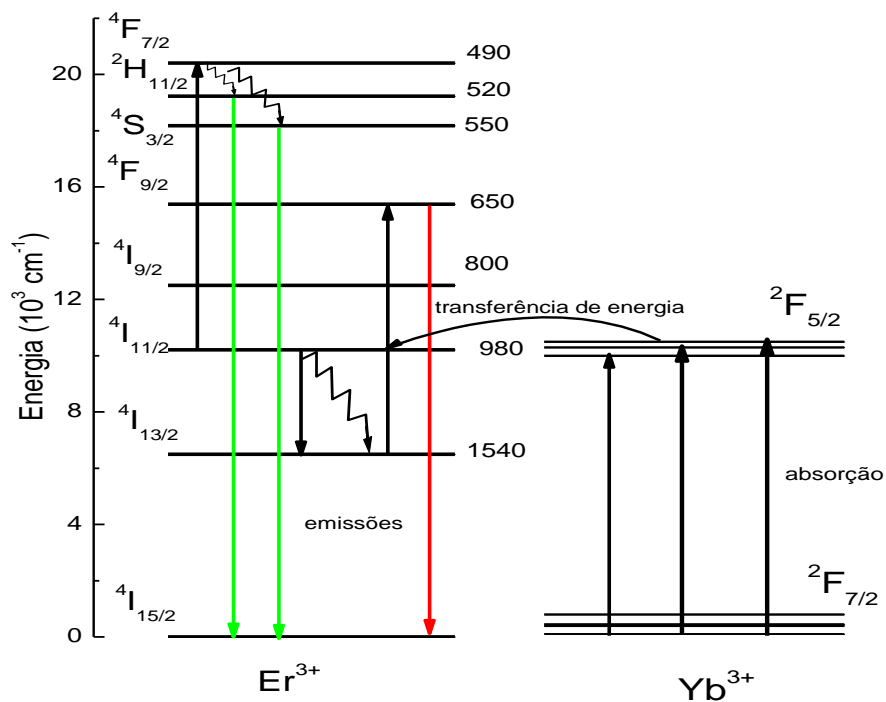


Figura 5.28 – Esquema dos níveis de energia dos dopantes, mostrando as transições para a ocorrência do up-conversion.

A emissão no vermelho corresponde à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, para que tenhamos uma população do nível ${}^4F_{9/2}$ primeiramente devemos ter uma absorção para o estado ${}^4I_{11/2}$, devendo ocorrer uma transição, radiativa ou não, para o estado ${}^4I_{13/2}$, neste nível, através da transferência de energia do Yb ou de uma nova absorção (ESA), o Er é levado ao estado ${}^4F_{9/2}$ que decai para o estado fundamental emitindo radiação no vermelho.

Novamente, neste caso a redução da emissão devido ao processo de *up-conversion* em função da quantidade de sílica, pode ser explicada devido ao aumento da energia de fônons, aumentando a probabilidade de decaimentos não

radiativos. O mesmo raciocínio pode ser aplicado à inversão da relação entre as intensidades (verde/vermelho), pois com o aumento da energia de fônons espera-se uma maior eficiência na relaxação não radiativa do estado $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$, de modo que na segunda transferência de energia do Yb para Er, teremos uma maior probabilidade de encontrar este íon no estado $^4I_{13/2}$, o qual será promovido ao estado $^4F_{9/2}$, podendo decair emitindo no vermelho.

Deste modo, as alterações observadas nos espectros de emissão em função da quantidade de sílica podem ser interpretados se considerarmos um aumento na energia média de fônons.

Para checar esta hipótese realizamos medidas de FTIR nas amostras na região de 400 a 1600 cm^{-1} , cujos resultados são mostrados na figura 5.29.

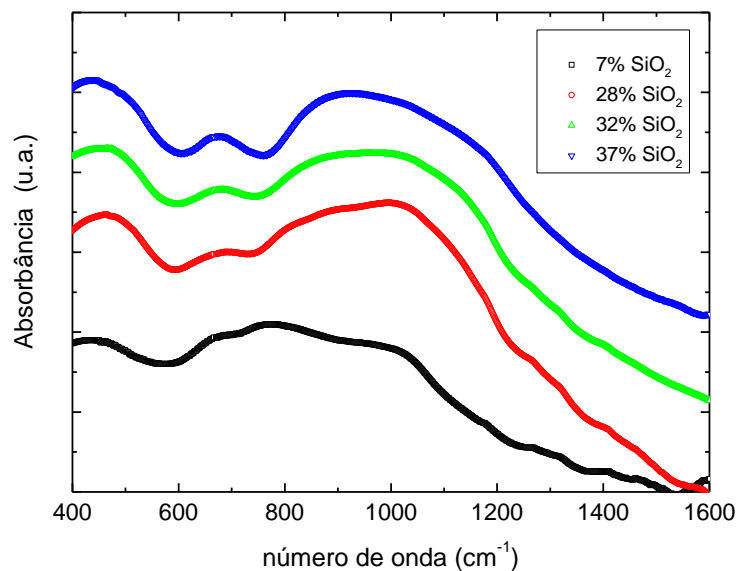


Figura 5.29 – Espectro da absorção óptica obtido por FTIR.

Destas medidas podemos observar um deslocamento da banda de absorção na região próxima 1000 cm^{-1} para maiores energias, este resultado está em acordo com os obtidos por A. Novatski ^[23] a partir da espectroscopia Raman realizadas nas matrizes vítreas, cujos espectros são reproduzidos na figura 5.30.

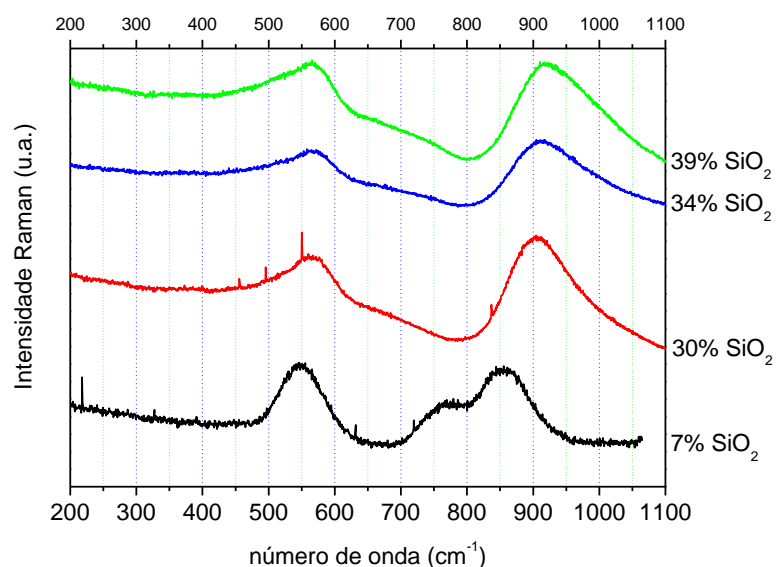


Figura 5.30 – Espectro Raman para as matrizes dos vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes quantidades de SiO_2 . Figura reproduzida da referencia [23]

Tanto o deslocamento na banda de absorção no espectro de FTIR, quanto o deslocamento no pico do espectro Raman, comprovam o aumento da energia de fônons com o aumento da quantidade de sílica, corroborando com a hipótese proposta para explicar as variações observadas nos espectros de luminescência .

Considerando então, que o acréscimo de sílica resulta em um aumento das transições não radiativas, as quais podem ser encaradas como perda de energia, pois ocorre a geração de calor, e não de luz, calculamos a quantidade de energia absorvida que está sendo convertida em calor (ϕ), utilizamos para isto a espectroscopia de lente térmica (ELT).

A partir do parâmetro θ obtido da ELT, da condutividade térmica (K) e do $(dS/dT)_{LT}$ calculado utilizando os parâmetros obtidos pela interferometria óptica, utilizamos a equação 4.11 e estimamos os valores de ϕA , cujos resultados são apresentados na figura 5.31.

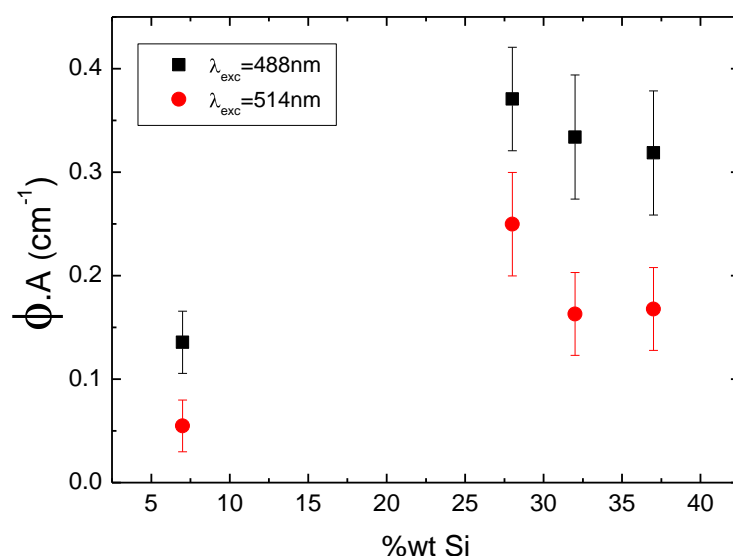


Figura 5.31 – Energia absorvida convertida em calor multiplicada pelo coeficiente de absorção óptica em função da porcentagem em massa de sílica.

Da figura acima verificamos que a fração da energia convertida em calor aumenta com a quantidade de sílica, no entanto o acréscimo não é monotônico, apresentando um máximo para 28wt% . Comparando com a figura 5.21, vemos que este comportamento é semelhante ao observado para a evolução da emissão em 1540nm, quando a amostra é excita em 488nm, indicando uma correlação entre ϕ e a banda de emissão no infra-vermelho.

Para analisar a quantidade de energia absorvida que é convertida em calor quando realizamos a excitação no infravermelho, realizamos medidas fotoacústicas excitando as amostras com um laser de diodo, em 980nm. Como podemos observar na figura 5.32, o sinal fotoacústico para as amostras CAS é significativamente maior do que para a LSCAS, evidenciando a maior geração de calor devido a decaimentos não-radiativos.

As medidas fotoacústicas também foram realizadas para duas matrizes não dopadas, a LSCAS e a CAS com 34% de sílica na composição.

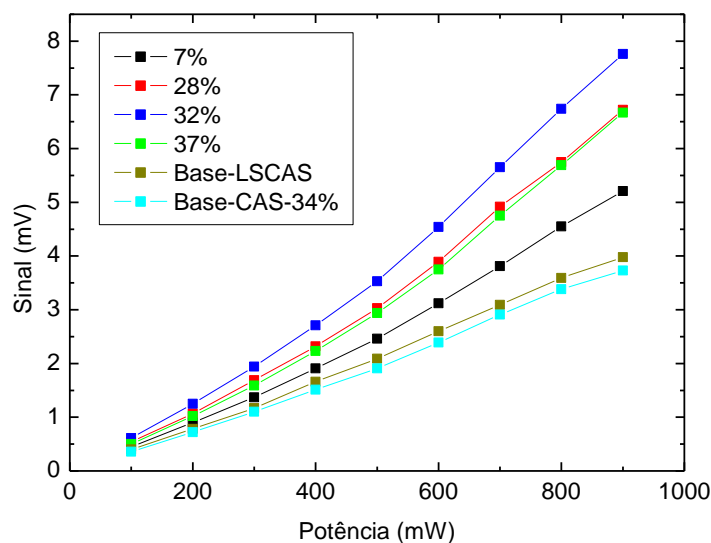


Figura 5.32 – Sinal fotoacústico em função da potência do laser de excitação ($\lambda = 980\text{nm}$) para as amostras com diferentes concentrações de sílica dopadas e para as matrizes LSCAS e CAS (34% SiO_2).

Observando o gráfico da figura 5.32 verificamos que o sinal fotoacústico, para as matrizes (não-dopadas), apresenta um comportamento linear com a potência. Entretanto para as amostras dopadas temos um desvio da linearidade, o qual é mais evidente para potências maiores que 400mW. Este fato indica algum efeito de saturação da emissão radiativa, no entanto, nossos resultados não nos permitem tirar maiores conclusões, futuros estudos devem ser realizados para esclarecer tal comportamento.

Nas figuras 5.33 e 5.34 mostramos as curvas de decaimento da emissão medidas em 980nm e 1600nm respectivamente, medidas pelo Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes, no Laboratório de Laser e Aplicações do Instituto de Física – USP – São Carlos.

Considerando um decaimento exponencial simples, calculou-se os tempos de vida de luminescência (τ), que também estão listados nas figuras.

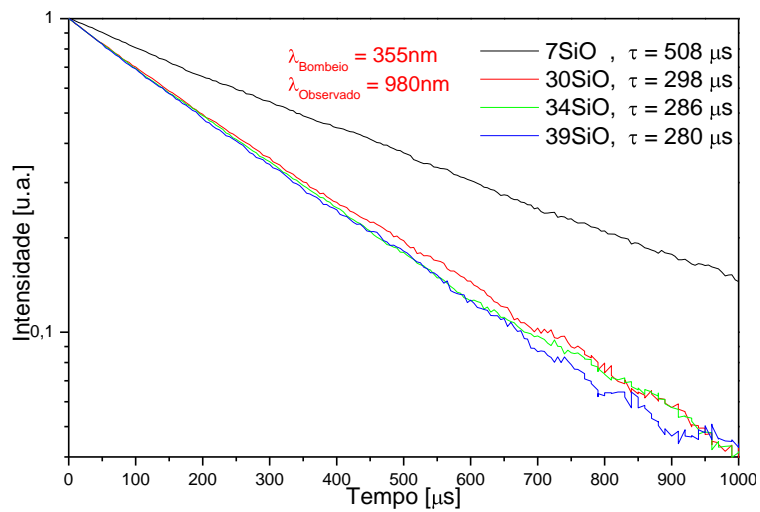


Figura 5.33: Curvas de decaimento da emissão observada em 980nm para as amostras com diferentes quantidades de SiO₂ excitadas em 355nm.

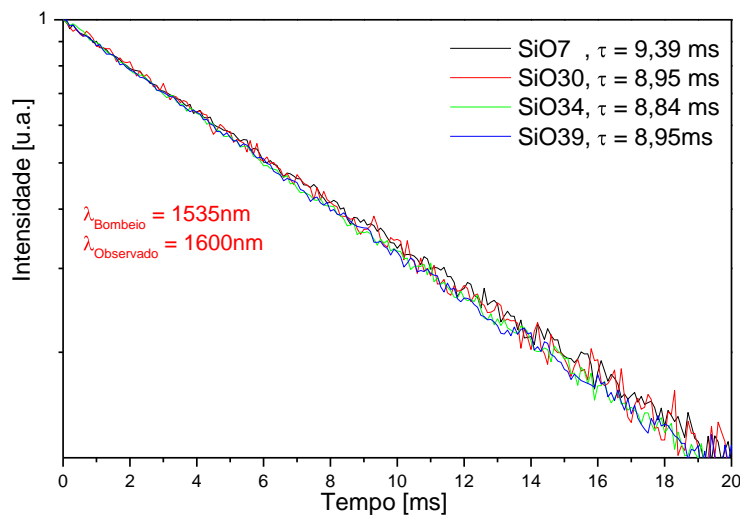


Figura 5.34: Curvas de decaimento da emissão observada em 1600nm para as amostras com diferentes quantidades de SiO₂ excitadas em 1535nm.

Para os tempos de vida medidos em 980nm, observamos uma drástica redução quando comparamos a amostra LSCAS com as CAS. Isto é resultado do aumento da taxa de decaimento não-radiativo, reduzindo a população do nível $^4I_{11/2}$ e conseqüentemente diminuindo a transferência de energia para o Yb.

Por outro lado, os tempos de vida medidos em 1600nm, com excitação em 1535nm, é independente da composição das amostras estudadas, isto deve-se a grande diferença de energia entre o nível $^4I_{13/2}$ e o estado fundamental ($\sim 6700\text{cm}^{-1}$). O decaimento não-radiativo via multifônons deste nível é um processo que envolve no mínimo 6 fônons, ou seja, a probabilidade que este ocorra é muito baixa, e o

aumento da energia dos fônons de maior energia na ordem de 100cm^{-1} não a altera significativamente.

Assim, concluímos que o aumento da quantidade de SiO_2 nas amostras CAS, apresenta um efeito negativo: que é o aumento do calor gerado devido ao processo de relaxação por multifônons. No entanto, este mesmo mecanismo provoca o aumento da ocupação no estado $^4I_{13/2}$ e o conseqüente acréscimo da emissão na região de 1540nm, a qual é de grande interesse principalmente para a área de comunicação. Além disto, como este estado possui um tempo de vida longo ($\sim 10\text{ms}$), podemos aumentar consideravelmente a inversão de população, fazendo deste sistema um excelente candidato para meio ativo de laser de estado sólido de alta potência.

Capítulo 6 – Conclusão

Neste trabalho realizamos o estudos de vidros aluminosilicatos de cálcio com diferentes concentrações de sílica, co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , caracterizando-os de acordo com suas propriedades, térmicas, ópticas, termo-ópticas e espectroscópicas.

Durante o processo de produção das amostras verificamos que o aumento da concentração de sílica nestes vidros diminui sua temperatura de fusão e tempo de preparo. Além disto observamos uma redução na formação de cristalites, diminuindo o espalhamento ótico nestas amostras.

As medidas de densidade e índice de refração apresentaram uma redução com o aumento da concentração de sílica, este comportamento foi relacionado com o número de oxigênios não-ligados (NBO).

Verificamos que as amostras com maiores concentrações de sílica (CAS) apresentaram valores de dS/dT cerca de 20% menores do que a amostra LSCAS, o que era um dos principais objetivos do aumento da concentração de sílica nesta classe de vidros, sendo que também verificamos a diminuição no coeficiente de expansão térmica e do dn/dT .

Não foram observadas variações significativas nas propriedades térmicas analisadas.

Com relação à luminescência, verificamos que o aumento da concentração de sílica provoca a redução da luminescência na região do visível e em 980nm, e aumenta consideravelmente a emissão em 1530nm. Estes resultados estão relacionados com a energia de fônons, que é maior para as amostras com maiores concentrações de sílica, devido a decaimentos não-radiativos, fazendo com que a população do estado $^4I_{13/2}$ seja maior, provocando o aumento na emissão em 1530nm. O aumento na energia de fônons tem como consequência o aumento de energia convertida em calor, o que foi verificado nos experimentos de espectroscopia de lente térmica e espectroscopia fotoacústica.

Estes resultados mostram que o vidro CAS manteve as boas características do LSCAS e apresentou melhores propriedades termo-ópticas. Mesmo com a redução nas várias emissões do érbio, o aumento na emissão em 1500nm é um

resultado importante, visto que esta é a emissão de maior interesse para a produção de lasers e nas aplicações nas telecomunicações.

Perspectivas de trabalhos futuros

As novas composições de vidros aluminosilicatos de cálcio apresentaram bons resultados e poderão ser realizados outros trabalhos com a introdução de outros materiais terras-raras e metais de transição e a montagem da cavidade para a verificação da emissão laser, possibilitando diversas aplicações.

Referências Bibliográficas

1. E. Snitzer, *Optical Maser Action of Nd³⁺ in a Barium Crown Glass*. Physical Review Letters, 1961. **7**: p. 444.
2. R. Lebullenger, L.A.O. Nunes, A.C. Hernandez, *Properties of glasses from fluoride to phosphate composition*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **284**: p. 55-60.
3. J.A. Sampaio, T. Catunda, A.A. Coelho, S. Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, *Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with Er³⁺ and Yb³⁺*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **273**: p. 239-245.
4. C. Jiang, H. Liu, Q. Zeng, X Tang, F Gan, *Yb:phosphate laser glass with high emission cross-section*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. **61**: p. 1217-1223.
5. A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**: p. 3613- 3617.
6. A.J. Barbosa, L.J.Q. Maia, A.M. Nascimento, R.R. Gonçalves, G. Poirier, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *Er³⁺-doped germanate glasses for active waveguides prepared by Ag⁺/K⁺ ↔ Na⁺ ion-exchange*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p. 4733-4748.
7. G. Lakshminarayana, J. Ruan, J. Qiu, *NIR luminescence from Er-Yb, Bi-Yb and Bi-Nd, codoped germanate glasses for optical amplification*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **476**: p. 878-883.
8. F. Ondráček, J. Jagerská, L. Salavcová, M. Míka, J. Spirková, J. Ctyroký, *Er-Yb Waveguide Amplifiers in Novel Silicate Glasses*, Journal of Quantum Electronics, 2008. **44**: p. 536.
9. S.A. Lopez-Rivera, J.Martin, A. Florez, V. Balassone, *Band assignments in absorption and photoluminescence of a new transparent fluorindate glass doped with Er and Yb*. Journal of Luminescence, 2004. **106**: p. 291-299.

10. M.J.F. Digonnet, Rare-earth doped fiber lasers and amplifiers. 1993. New York: Marcel Dekker.
11. M.L. Baesso, A.C. Bento, A.A. Andrade, T. Catunda, J.A. Sampaio, S. Gama, *Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **219**: p. 165-169.
12. M.L. Baesso, A.C. Bento, A.R. Duarte, A.M. Neto, L.C.M. Miranda, J.A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, F.C.G. Gandra, *Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**: p. 8112.
13. D.F. De Sousa, L.A.O. Nunes, J.H. Rohling, M.L. Baesso, *Laser emission at 1077 nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass*. Applied Physics B, 2003. **77**: p. 59-63.
14. L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A. Novatski, P.T. Udo, N.G.C. Astrath, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, Y. Guyot, G. Boulon, *Long Fluorescence Lifetime of Ti³⁺-Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass*. Physical Review Letters, 2008. **100**: 027402.
15. L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A. Novatski, A. Steimacher, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, Y. Guyot, G. Boulon, *A step forward toward smart white lighting: Combination of glass phosphor and light emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2009. **95**: 081104.
16. M.L. Baesso, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, D.F. de Souza, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, *Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **276**: p. 8-18.
17. D.F. de Sousa, L.F.C. Zonetti, M.J.V. Bell, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, L.C.M. Miranda, *On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er³⁺- and Yb³⁺-doped low silica calcium aluminate glass*. Applied Physics Letters, 1999. **74**: p. 908.
18. A. Steimacher, A.N. Medina, A.C. Bento, J.H. Rohling, M.L. Baesso, V.C.S. Reynoso, S.M. Lima, M.N. Petrovich, D.W. Hewak, *The temperature coefficient of the optical path length as a function of the temperature in different optical glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **348**: p. 240-244.
19. A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd³⁺*, Departamento de Física. 2008, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.

20. O.L. Alves, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, *Vidros. Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola*, 2001: p. 13-24.
21. J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. 1997, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
22. C.J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*. 1941, New York: Pitman Publishing Corporation
23. A. Novatski, *Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*, Departamento de Física. 2009, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
24. W.H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass*. J. Am. Chem. Society, 1932. **54**: p. 3841-3851.
25. J.A. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3* , Instituto de Física de São Carlos. 2001, Universidade de São Paulo: São Carlos.
26. P.T. Udo, *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio*, Departamento de Física. 2008, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
27. J.E. Shelby, *Rare-Earths as Major Components in Oxide Glasses*. Rare Elements in Glasses, 1994. **94**: p. 1-41.
28. J.H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, Departamento de Física. 2004, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
29. C. Jiang, F. Gan, J. Zhang, P. Deng, G. Huang, *Yb: Borate Glass with High Emission Cross Section*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **144**: p. 449-453.
30. G. Wang, S. Xu, S. Dai, J. Yang, L. Hu, Z. Jiang, *Thermal stability, spectra and laser properties of Yb: lead-zinc-telluride-oxide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **336**: p. 102-106.
31. J. Chang, Q. Wang, G-D. Peng, X. Zhang, Z. Liu, Z. Liu, *Modeling S and C-band optical amplification in thulium and erbium codoped fluoride fiber*. Optics Communications, 2006. **263**: p. 84-90.
32. K. Pátek, *Glass Lasers*. 1970, Cleveland: Butterworth Group.
33. E. Hecht, *Optics*. 1998, San Francisco: Addison Wesley.

34. J.T. Vega-Durán, O. Barbosa-García, L.A. Diaz-Torres, M.A. Meneses-Nava, D.S. Sumida, *Effects of energy back transfer on the luminescence of Yb and Er ions in YAG*. Applied Physics Letters, 2000. **76**: p. 2032-2034.
35. G. Karlsson, F. Laurell, J. Tellefsen, B. Denker, B. Galagan, V. Osiko, S. Sverchkov, *Development and characterization of Yb-Er laser glass for high average power laser diode pumping*. Applied Physics B, 2002. **75**: p. 41-46.
36. R. Paschotta, *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. 2008, Zurich: Wiley-VCH.
37. R. Osellame, G. Della-Valle, N. Chiodo, S. Taccheo, P. Laporta, O. Svelto, G. Cerullo, *Lasing in femtosecond laser written optical waveguides*. Applied Physics A, 2008. **93**: p. 17-26.
38. R.I. Laming, L. Reekie, P.R. Morkel, D.N. Payne, *Multichannel crosstalk and pump noise characterization of Er³⁺-doped fibre amplifier pumped at 980nm*. Electronics Letters, 1989. **25**: p. 455-456.
39. D.F. de Sousa, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, *Energy transfer and the 2.8- μ m emission of Er³⁺- and Yb³⁺-doped low silica content calcium aluminate glasses*. Physical Review B, 2000. **62**: p. 3176.
40. E.S. Shepherd, G. A. Rankin, F. E. Wright, *The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia*. American Journal Science, 1909. **28**: p. 293-333.
41. M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*. 1975, Braunschweig: Pergamon Press.
42. P.R.B. Pedreira, *Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real*, Departamento de Física. 2005, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
43. M.L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, *Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths*. J. Appl. Phys., 1994. **75**: p.3732.
44. J. Shen, A.J. Soroka, M.L. Baesso, R.D. Snook, *Probe beam image detection for mode-mismatched dual beam thermal lens spectrometry*. Journal de Physique IV, 1994. **4**: p. C7-91-94.
45. J.E. Shelby, *Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**: p. 155-158.
46. J.A. Sampaio, T. Catunda, F.C.G. Gandra, S. Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, *Structure and properties of water free Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **247**: p. 196-202.

47. O.A. Sakai, *Estudo das propriedades termo-ópticas de materiais vítreos e monocristalinos em função da temperatura*, Departamento de Física. 2008, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
48. M.J. Barboza, *Desenvolvimento de um dilatômetro interferométrico e determinação dos parâmetros termo-ópticos de sistemas vítreos em função da temperatura*, Departamento de Física. 2006, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
49. S.M. Kaczmarek, T. Tsuboi, M. Ito, G. Boulon, G. Leniec, *Optical study of Yb^{3+}/Yb^{2+} conversion in CaF_2 crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. **17**: p. 3771-3786.
50. A. Kiel, *Multi-phonon spontaneous emission in paramagnetic crystals*. Third International Conference on Quantum Electronics. 1964, New York: Columbia University Press, p. 765-772.
51. L. A. Riseberg, H. W. Moos, *Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals*, Physical Review, 1968. **174**: p. 429-438.
52. C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber, *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses*, Physical Review B, 1977. **16**: p. 10-20.
53. C. B. Layne, M. J. Weber, *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glasses*, Physical Review B, 1977. **16**: p. 3259-3261.
54. E. Snitzer, R. Woodcock, *$Yb^{3+} - Er^{3+}$ glass laser*, Applied Physics Letters, 1965. **6**: p. 45-46.
55. A. Novatski, A. Steimacher, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, Y. Guyot, G. Boulon, *Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in CaO-MgO aluminosilicate glasses*, Journal of Applied Physics, 2008. **9**: vol. 104, p. 094910-094910-7.
56. L. H. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, P. T. Udo, N. G. Astrath, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, Y. Guyot, G. Boulon, *Long fluorescence lifetime of Ti^{3+} -doped low silica calcium aluminosilicate glass*, Physical Review Letters, 2008. **2**: vol. 100, p. 027402.
57. D. A. Dutt. Chem. Glasses, 1992. **33**: p. 51.
58. A. Steimacher, M. J. Barboza, A. M. Farias, O. A. Sakai, J. H. Rohling, A. C. Bento, M. L. Baesso, A. N. Medina, C. M. Lepienski, *Preparation of Nd_2O_3 -doped*

calcium aluminosilicato glasses and thermo-optical and mechanical characterization, Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p.4749-4754.

59. N. G. C. Astrath, M. J. Barboza, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, W. F. Silva, C. Jacinto, T. Catunda, *Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd³⁺-doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements*, Journal of Applied Physics, 2009. **106**: p. 073511.

60. M. Engholm, L. Norin, D. Aberg, *Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicato glass under UV excitation*, Optics Letters, 2007. **22**: vol.32, p. 3352-3354.