



Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS
ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM Nd³⁺

Alysson Steimacher

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Tese apresentada ao Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá, como requisito
para obtenção do título de Doutor em Física.

Maringá – PR, Março de 2008



Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS
ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM Nd³⁺

Alysson Steimacher

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Tese apresentada ao Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá, como requisito
para obtenção do título de Doutor em Física.

Maringá – PR, Março de 2008

Dedicado à minha mãe
(que sempre quis ter
um “doutor” na família...).

Cada ser
tem sonhos
à sua maneira...

*(Noite Severina,
Lula Queiroga/Pedro Luis)*

Agradecimentos

À Fran, amiga, esposa e colega de trabalho, pelas discussões sobre a tese, pelo amor e carinho dedicados durante todo este tempo juntos;

À minha família que, mesmo confusa sobre meu trabalho, sempre me apoiou;

Aos Profs. Mauro Luciano Baesso e Antonio Carlos Bento, pela oportunidade, pelas discussões sobre a tese e pelo apoio durante todo este tempo. Aprendi e tenho aprendido muito com vocês;

Ao Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi, pela disponibilidade e contribuições dadas a este trabalho;

Ao Prof. Dr. Flavio C. G. Gandra, pelas medidas de calor específico, por disponibilizar seu laboratório sempre que necessário, e pelo exemplo de profissionalismo que pude verificar durante minha pequena estadia em seu laboratório;

À Luzeli Moreira Silva, pelas medidas de calor específico realizadas na Unicamp;

Ao Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio, pela amizade, por toda a ajuda com tese, pelas idéias sobre futuros trabalhos e pelas divagações sobre a difícil (e às vezes incompreendida) arte de fazer vidros...;

Ao Prof. Dr. Sandro M. Lima, pela amizade e colaboração nos trabalhos realizados durante esta tese;

Aos professores e amigos Paulo T. Udo, Arlindo A. Savi, Wilson R. Weinand e Renato C. Nery, pela oportunidade de aprender, conviver e trabalhar: devo muito a vocês.

Aos amigos do H-57: Otávio Jakiré Sakai, Márcio “Merci” José Barbosa, Fran Sato (a mestiça mais japonesa que conheço...), Prof. Paulo Roberto B. Pedreira (pela amizade e pelas histórias inesquecíveis), Nelson G. C Astrath e família, (por toda ajuda na tese, pelas discussões e risadas durante todos estes anos...) e Jurandir H. Rohling (por toda ajuda na tese e pela amizade...), NilSinho, Andressa Novatski, Rony Gonçalves e Daniel “Carioca”. Sem vocês este trabalho seria muito mais difícil e muito menos divertido: vocês são especiais.

Aos alunos de iniciação científica Aline M. Farias e Renato Negrão, com quem tive a oportunidade de trabalhar e por me darem à chance de ensinar e aprender com vocês;

A todos os funcionários do DFI, e em especial a Akiko Nisida, pelo profissionalismo impecável e por toda ajuda durante todo este tempo;

Ao Henrique Kremer, cuja dedicação a seu trabalho tornou leve muitos momentos escrevendo esta tese;

Ao CNPq, a CAPES e a Fundação Araucária pelo suporte financeiro durante todo este projeto;

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para este trabalho;

E por último, e em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Medina Neto, por ter acreditado em mim, pelas orientações no trabalho e na vida, e principalmente pela relação de amizade e confiança construída durante todo este tempo.

Sumário

Resumo	XVII
Abstract	XVIII
Capítulo 1 – Introdução	19
Capítulo 2 – Considerações Gerais	22
2.1. Breve história dos vidros	22
2.2 – O que é vidro?	25
2.3 – Princípios de formação dos vidros	27
2.3.1 – Teorias Estruturais	28
2.3.2 – Teorias Cinéticas	30
2.4 - Vidros Ópticos: do UV ao Infravermelho Médio	30
2.5. – O sistema vítreo CaO - Al ₂ O ₃ - SiO ₂	31
2.6. O vidro como meio ativo em lasers de estado sólido	38
Capítulo 3 – Preparação das amostras	41
3.1. Preparação das amostras base	41
Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização	46
4.1 - Densidade de massa volumétrica (ρ)	46
4.2 - Índice de Refração (n)	47
4.3 - Transmitância Óptica (UV-VIS e Infravermelho)	48
4.4 - Espalhamento óptico	48
4.5 - Coeficiente de Absorção Óptica (A_e)	50
4.6 - Análise Térmica	51
4.7 - Dureza, propriedades elásticas e velocidade do som	52
4.8 - Calor Específico (C_p)	53

4.9 - Espectroscopia de Lente Térmica	54
4.10 - Coeficiente térmico da variação do caminho óptico $(dS/dT)_l$	56
4.11 - Expansão Térmica.....	57
4.12 – Luminescência.....	59
4.13 - Tempo de vida.....	60
Capítulo 5 – Resultados e discussão.....	62
5.1 – Vidros Base	62
5.2 – Vidros Dopados com Nd_2O_3	70
5.2.1 – Espectro de Absorção UV-VIS	72
5.2.2 - Coeficiente de Absorção Óptica A_e	73
5.2.3 - Densidade.....	74
5.2.4 – Índice de Refração.....	75
5.2.5 – Coeficiente Térmico da variação do caminho óptico $(dS/dT)_l$	76
5.2.6 - Temperatura de transição vítrea T_g e Temperatura de cristalização T_x ...	79
5.2.7 - Dureza, módulos elásticos e velocidade do som.....	80
5.2.8 - Difusividade Térmica.....	81
5.2.9 – Calor Específico C_p	84
5.2.10 - Condutividade Térmica K	86
5.2.11 – O efeito de auto-focalização (Lente térmica).....	87
5.2.12 - Eficiência Quântica de Fluorescência	91
5.2.13 - Espectros de Luminescência	93
5.2.14 - Tempo de Vida de Fluorescência.....	99
Capítulo 6 – Conclusões e perspectivas	106
Perspectivas de trabalhos futuros	107
Apêndice.....	108
A – Detalhamento do Forno utilizado	108

B - Transição Vítrea ^[9]	110
C - Dureza e propriedades elásticas dos vidros	111
C-1 - Dureza	111
C-2 - Propriedades Elásticas.....	111
D - Calor Específico (C_p)	113
E – Interferometria Óptica.....	119
E-1 - Índice de Refração.....	119
E.2 – Coeficiente térmico da variação do caminho óptico $(dS/dT)_l$	123
E.3 - Expansão Térmica	126
Referências	130

Índice de Tabelas

Tabela 1 : Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos. ^[10]	24
Tabela 2: Definições de vidros publicados recentemente ^[10]	27
Tabela 3 - Nomenclatura, composição em (% em massa) e em (mol%) das amostras preparadas.....	42
Tabela 4 – Detalhes de preparação das amostras	44
Tabela 5 – Código e composição das amostras matriz, índice de refração, dureza, módulo de Young, temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e T_x-T_g	65
Tabela 6 – Densidade, calor específico C_p , difusividade térmica D , condutividade térmica K , $(dS/dT)_I$. Parâmetros b e g_{HG} obtidos através do ajuste da função de Henyey-Greenstein para espalhamento Rayleigh e Mie, respectivamente	66
Tabela 7 – Composição, pureza e concentração das amostras preparadas.....	71
Tabela 8 – Código das amostras e concentração de Nd_2O_3 , coeficiente de absorção óptica, índice de refração, $(dS/dT)_I$, densidade, calor específico, difusividade térmica, condutividade térmica, T_g , T_x , T_x-T_g e T_p	80
Tabela 9 – Dureza H , módulo de Young E , razão de Poisson ν , módulo de elasticidade transversal (G), modulo de elasticidade longitudinal (L), modulo de compressão (B), e velocidade do som (longitudinal (V_L), transversal (V_S) e Media(V_m) para as amostras CAS, LSCAS, SiO2 e vidro fosfato Q-88.	81
Tabela 10 – Posição dos picos de emissão das amostras dopadas com Nd_2O_3	94
Tabela 11 – Tempo de vida para as amostras CAS e LSCAS.....	100
Tabela 12 – Características da amostra de Quartzo QS usada como padrão.....	124

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “ A_2O_3 ” ; (b) a forma vítrea do mesmo composto ^[12]	29
Figura 2 – Transmitância no infravermelho para amostra de $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$. Vidro 2-51 ^[16]	31
Figura 3 - Comparação das curvas de transmitância de vários vidros de 2mm de espessura. a) $45Al_2O_3 - 36.9CaO, 13.4BaO$ (% peso, fundido a vácuo); b) $40.8Al_2O_3 - 49CaO, 6.1SiO_2 - 4.1MgO$ (% peso, fundido a vácuo); c) aluminato fundido ao ar; d) silicato fundido ao ar. Ref. ^[17]	32
Figura 4 – Região de formação do vidro aluminosilicato de cálcio, reportado por Shelby. A temperatura de liquido de $1600^{\circ}C$ é indicada pelas linhas mais escuras, enquanto as linhas retas, mais claras, indicam as séries estudadas. Os pontos claros representam as amostras vítreas e os pontos escuros as amostras que apresentaram cristalização. ^[21]	34
Figura 5- A) Efeito da razão CaO/Al_2O_3 sobre T_g para várias concentrações de sílica. B) Efeito da concentração de sílica sobre T_g para CaO/Al_2O_3 constante. ^[22]	35
Figura 6 – Temperaturas de transição vítrea em função da concentração de SiO_2 . ^[28]	37
Figura 7 – Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Nd^{3+} - Ref. ^[18]	39
Figura 8 – Diagrama de fase do sistema $CaO-Al_2O_3-SiO_2 - 4.1\%$ em massa de MgO . Os círculos abertos representam as amostras vítreas, enquanto os círculos fechados as amostras totalmente cristalizadas. O ◀ é um vidro que apresentou uma parte cerâmica e ▶ é uma amostra cerâmica com uma pequena parte vítrea.....	43
Figura 9 – À esquerda: Cadinho de grafite com amostra Ca.34.30, a qual apresentou problemas no primeiro preparo. À direita: Fotos de amostras preparadas neste trabalho.....	44

Figura 10 - Interferômetro de Michelson-Morley (modificado) utilizado para as medidas do índice de refração em função do comprimento de onda.....	47
Figura 11 – Comparação entre espalhamento Rayleigh e espalhamento Mie. ^[31]	49
Figura 12 – Montagem para medida de espalhamento óptico	49
Figura 13 – Ajuste linear de $\ln(I/I_0)$ em função da espessura.....	50
Figura 14 – Curva de DTA para amostra CA.28.34 mostrando temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de pico da cristalização (T_p). Taxa de aquecimento de 10 K/min.....	51
Figura 15 – Montagem experimental para medidas de C_p , com detalhes do calorímetro.	53
Figura 16 – Diagrama da montagem experimental da espectroscopia de lente térmica.....	54
Figura 17 – Diagrama esquemático da configuração experimental. No detalhe a): Franjas de interferência no sensor.	56
Figura 18 – À esquerda: Amostra perfurada, colocada entre duas lamínulas de microscópio, e as reflexões que ocorrem na superfície das laminas. À direita: Detalhe do suporte da amostra, o qual é colocado no forno.....	58
Figura 19 – Diagrama da montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de luminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3	59
Figura 20 - Diagrama da montagem experimental utilizada para obtenção do tempo de vida de luminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3	60
Figura 21 – Curva de decaimento do tempo de vida para Amostra 1-CAS, dopada com 0,5% em massa de Nd_2O_3 , em 30 °C.....	61
Figura 22 – Transmitância óptica no UV-VIS (a) e no Infravermelho (b). Deslocamento da janela de transmitância com o aumento da SiO_2	63
Figura 23 – Índice de Refração em função da concentração de SiO_2 . Os quadrados referem-se a medidas obtidas por Shelby ^[46] , para amostras preparadas em ar com razão $Al_2O_3/CaO = 0,5$	64
Figura 24 – (a) - Dureza (H) e (b) - Modulo de Young em função da concentração de SiO_2 . As linhas são apenas guias visuais.	64

Figura 25 - – À esquerda: $(dS/dT)_I$ em função da temperatura para as amostras de vidro CAS, LSCAS e sílica fundida. À direita: Comportamento do $(dS/dT)_I$ (em 30 °C) em função da concentração de SiO ₂ . Redução exponencial no valor do $(dS/dT)_I$ com a adição de SiO ₂	67
Figura 26 – Número de oxigênios não-ligados por tetraedro (NBO/T) em função da concentração de SiO ₂ . No detalhe mostramos o comportamento de $(dS/dT)_I$ em função de NBO/T	68
Figura 27 – Medida de espalhamento óptico: sinal do fotodiodo em função do ângulo.....	69
Figura 28 – Amostras dopadas com Nd ₂ O ₃	71
Figura 29 – Espectros de absorção para amostras de vidros dopados com 2% em massa de Nd ₂ O ₃	72
Figura 30 – Coeficiente de Absorção Óptica, em $\lambda=514\text{nm}$, em função da concentração de Nd ₂ O ₃ . A linha tracejada é apenas um guia visual	73
Figura 31 – Densidade em função da concentração de Nd ₂ O ₃ mostrando aumento linear.	74
Figura 32 – À esquerda: Índice de refração em função da concentração de Nd ₂ O ₃ . À direita: Razão molar CaO/Al ₂ O ₃ em função da concentração de Nd ₂ O ₃	75
Figura 33 – Contribuição do índice de refração no dS/dT , $(n-3f(n))$ e $f(n)$, como função da concentração Nd ₂ O ₃	77
Figura 34 – À esquerda: $(dS/dT)_I$ em função da temperatura das amostras dopadas base, 3 e 5% em massa, das séries 1-CAS e 2-CAS. À direita: Coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para as amostras base 1-CAS(0) e 2-CAS(0) e valor médio. Para comparação mostramos também os valores para o vidro LSCA ^[45]	77
Figura 35 – Valores médios do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) e coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica (φ) para as amostras CAS em função da temperatura	78
Figura 36 – Difusividade térmica em função da concentração de Nd ₂ O ₃ . No detalhe: razão molar Al ₂ O ₃ /CaO em função concentração de Nd ₂ O ₃	82

Figura 37 – Difusividade Térmica em função da temperatura para amostras de vidros da série 1-CAS e 2-CAS.	83
Figura 38 – Calor específico em função da concentração de Nd_2O_3	84
Figura 39 – Calor específico para amostras de vidro 1-CAS (à esquerda) e 2-CAS(à direita) em função da temperatura.....	84
Figura 40 – À direita: Valor médio do calor específico de 85K até 580K para as amostras 1-CAS e 2-CAS. À esquerda: Medida de calor específico para a amostra 2-CAS(3), no intervalo de 2K a 580K.....	85
Figura 41 – Comportamento da condutividade térmica em função da temperatura.....	86
Figura 42 – Transiente de lente térmica obtido para amostra 2-CAS(1). A potência nominal utilizada para o laser de excitação foi de 350mW, em 514nm.....	88
Figura 43 – Parâmetro θ/PL função da concentração de Nd_2O_3 . Os valores para o LSCAS foram obtidos na ref. [18, 60], para vidros preparados com material comum. As linhas contínuas correspondem aos ajustes lineares para região de baixa concentração de dopante ($\leq 2\%$ em massa), as linhas pontilhadas são guias visuais.	89
Figura 44 - Comportamento de θ/PL em função da temperatura para amostras dopadas com 0.5, 2 e 5% em massa de Nd_2O_3	90
Figura 45 – Eficiência Quântica de fluorescência obtida através da técnica de LT.....	92
Figura 46 - À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita: Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.	94
Figura 47 - À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita: Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.	95
Figura 48 – À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita: Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.	95
Figura 49 – À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita: Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.	95
Figura 50 - À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita: Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.	96

Figura 51 - À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita: Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.	96
Figura 52 – Redução da área da banda de emissão (%), verificada entre 300 e 580K, em função da concentração.	97
Figura 53 – Porcentagem da área das bandas de emissão em relação a área total, em função da concentração.	98
Figura 54 – Porcentagem da área total das bandas de emissão, em função da temperatura.	98
Figura 55 – À esquerda: Tempo de vida experimental da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1064nm) em função da concentração de Nd_2O_3 . À direita: Tempo de vida em função da temperatura.	99
Figura 56 – Processos de relaxação não-radiativos para o Nd^{3+} Ref. [72]	102
Figura 57 – Taxa de decaimento não-radiativo para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em função da concentração quadrática de Nd_2O_3	104
Figura 58 – À esquerda: Foto do forno utilizado na preparação das amostras. À direita: Desenho esquemático com detalhes do forno.	108
Figura 59 - Desenho em perspectiva e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica ..	113
Figura 60 - Esquema do criostato de nitrogênio.....	114
Figura 61 - Esquema da montagem do calorímetro para alta temperatura.....	115
Figura 62 - Curvas características do decaimento térmico para o substrato e o sistema substrato+alumínio	117
Figura 63 - Interferômetro de Michelson-Morley (modificado) utilizado para as medidas do índice de refração em função do comprimento de onda.....	119
Figura 64 - Caminho óptico do feixe laser (a) que atravessa a amostra e (b) da referência.....	120
Figura 65 - Número de franjas em função do ângulo de rotação para os vidros GLSO e TeLi com espessura de 1,07 mm e 0,847 mm, respectivamente para $\lambda = 514,5$ nm. A linha contínua representa o ajuste da equação (6.16).....	122

Figura 66 - Número de franjas em função do ângulo de rotação para a amostra de quartzo vítreo.....	122
Figura 67 – Diagrama aparato experimental. No detalhe: Padrão das franjas de interferência no fotodiodo.	123
Figura 68 – Interferograma para amostra de Quartzo QS	125
Figura 69 – Pontos de máximos e mínimos de interferência (m) em função da temperatura para amostra de Quartzo QS.....	125
Figura 70 – Gráfico de dS/dT em função da temperatura para amostra de quartzo QS comercial	126
Figura 71 – Amostra perfurada, colocada entre duas lâminas de microscópio, e as reflexões que ocorrem na superfície das laminas.....	127
Figura 72 – Coeficiente de expansão térmica da amostra de PMMA.	128
Figura 73 – Coeficiente de expansão linear em função da temperatura para amostras de alumínio e aço inox comerciais. A linha vermelha corresponde aos dados encontrados na literatura.	129

Resumo

Neste trabalho estudamos a formação de vidros aluminosilicato de cálcio preparados em vácuo, com concentração de SiO_2 variando de 7 a 40% em massa, com o objetivo de obter amostras estáveis e com boas propriedades físicas para utilização como meio ativo em lasers de estado sólido. As amostras foram preparadas utilizando a composição da amostra LSCAS (*Low silica calcium aluminosilicate*) como referência, aumentando a concentração de SiO_2 e mantendo a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. De 12 amostras preparadas, cinco apresentaram vitrificação e tiveram suas propriedades físicas medidas. Foram analisados resultados de propriedades como densidade, índice de refração, transmitância óptica, espalhamento óptico, temperaturas de transição vítrea e cristalização, dureza, propriedades elásticas, calor específico, difusividade térmica, condutividade térmica e coeficiente térmico da variação do caminho óptico $(dS/dT)_l$. Os resultados foram discutidos em termos das concentrações de SiO_2 , e do número de oxigênios não-ligados (*NBO*). As amostras que apresentaram a melhor combinação de resultados foram escolhidas para a dopagem com Nd_2O_3 . Este terra-rara foi escolhido por ser um dos mais estudados e pelo fato deste apresentar um sistema laser de quatro níveis. Duas séries, uma com material comum e outra com material puro, com composições diferentes, foram preparadas com Nd_2O_3 até 5% em massa. Até esta concentração não foi verificada cristalização nas amostras preparadas. Além das propriedades físicas estudadas para as amostras base, também foram estudadas nas amostras dopadas o coeficiente de absorção óptica, coeficiente de expansão térmica, coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) , coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, efeitos de auto-focalização (Lente Térmica), eficiência quântica de fluorescência, espectros de luminescência e tempo de vida. Os resultados foram analisados em função da concentração de dopante e em função da temperatura e mostraram que os vidros CAS estudados possuem uma excelente combinação de propriedades mecânicas, ópticas e termo-ópticas, com grande potencial para aplicações como meio ativo em lasers de estado sólido.

Abstract

In this work several different compositions of $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ were prepared under vacuum to study the glass forming ability of this system as a function of the SiO_2 content. The samples were prepared with SiO_2 concentrations between 7 to 40wt%, in order to obtain stable glasses which presented a good combination of physical properties, for use as active medium in solid state lasers. The LSCAS composition was used as reference to prepare the samples. The concentration of SiO_2 was increased until 40wt%, keeping the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio constant. Among 12 prepared samples, five presented total vitrification and were therefore the ones analyzed in this work. The obtained glasses are colorless, highly transparent, without visible crystallites. The influence of the silica content and of non-bridging oxygen (*NBO*) was discussed in terms of properties such as density, refraction index, optical transmittance, optical scattering, glass transition temperature, glass crystallization temperature, hardness, elastic moduli, specific heat, thermal diffusivity, thermal conductivity and temperature coefficient of the optical path length $(dS/dT)_l$. The samples which presented the best combination of results were chosen for doping with Nd^{3+} . The Nd^{3+} ion has been one of the most studied rare earth element and also one the most efficient candidates for photonic devices. In order to study how the Nd_2O_3 doping affects the properties of CAS glass, two series of CAS glass, doped with Nd_2O_3 up to 5wt%, were prepared under vacuum. Besides the physical properties studied for undoped samples, the coefficient of optical absorption, thermal expansion coefficient, temperature coefficient of refraction index (dn/dT) , thermal coefficient of electronic polarizability, self-focusing effects (Thermal Lens), fluorescence quantum efficiency, photoluminescence and fluorescence lifetime were studied. The influence of the temperature and Nd_2O_3 content were discussed for the results. Overall, this work has determined physical parameters which support the idea that the obtained CAS glasses are strong materials having a useful working range temperature, a good combination of thermal, mechanical and optical properties that could be exploited in many optical applications, in particular, for the use as laser host materials.

Capítulo 1 – Introdução

Esta tese é parte de um trabalho desenvolvido pelo Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF), durante os últimos quatro anos. Dentre as várias linhas de pesquisa do GEFF, o desenvolvimento de vidros ópticos para utilização no visível e no infravermelho médio tem se destacado pelo grande número de aplicações possíveis. Uma das aplicações mais importantes é a possível utilização de tais vidros como meio ativo de lasers de estado sólido, operando na região do infravermelho. Lasers que emitem nesta região do espectro tem ganhado espaço em aplicações tecnológicas, na indústria, em áreas biomédicas, como a fisioterapia, estética, odontologia e no corte ou remoção de tecidos biológicos, além das aplicações em diversas áreas da pesquisa científica.

Desde que o primeiro laser de estado sólido utilizando um vidro como meio ativo foi anunciado em 1961, por Snitzer^[1], novas composições de vidros tem sido estudadas com o objetivo de melhorar suas propriedades físicas. Há aproximadamente 10 anos, após a instalação do forno a vácuo no GEFF, o grupo tem produzido e estudado exaustivamente os vidros LSCAS (*Low Silica Calcium Aluminosilicate*), com o objetivo de obter um vidro que possa ser utilizado como meio ativo para laser de estado sólido. Dentre os diversos tipos de vidros destinados a este propósito, o vidro LSCAS têm se destacado por suas excelentes propriedades térmicas, ópticas, mecânicas, e por sua transmissão (até 5.5 μm) no infravermelho, quando preparado em vácuo.

Dentre os principais avanços obtidos pelo GEFF nos estudos com o vidro LSCAS podemos destacar a emissão em 2.8 μm verificada nas amostras com co-dopagem de Er^{3+} e Yb^{3+} ^[2]; a emissão laser em 1077 nm quando dopado com Nd^{3+} ^[3]; a larga banda de emissão (500 a 800nm) com tempo de vida de fluorescência da ordem de milisegundos, obtida pela dopagem do vidro LSCAS com Ti^{4+} e, mais recentemente a possibilidade de obtenção de luz branca quando dopado com Cério^[5].

Entretanto, o vidro LSCAS ainda apresenta algumas propriedades indesejáveis em um vidro candidato a meio ativo de laser, quando comparado a outros vidros comerciais, tais como alto valor do coeficiente térmico do caminho óptico $(dS/dT)_l$ ^[3, 6] e alto espalhamento óptico^[3]. Minimizar tais parâmetros é um grande desafio, já que isto requer modificações em sua composição e nas condições de preparação da amostra.

Em geral, alterar a composição de um vidro pode ser um trabalho árduo e bastante complexo. É preciso ter em mente que ao alteramos a composição de um vidro, buscando otimizar alguma propriedade de interesse, geralmente o fazemos em prejuízo de outra. Existem atualmente diversas classes de vidros, cada qual com suas características e aplicações. Alguns possuem excelentes propriedades térmicas e mecânicas, mas não apresentam boas propriedades ópticas e termo-ópticas; outros possuem excelentes propriedades ópticas e espectroscópicas, mas apresentam propriedades térmicas e mecânicas que o tornam inadequado para utilização em ambientes que sofrem grandes variações de temperatura, como a cavidade de um laser^[7]. Assim, um vidro perfeito seria o que possuísse a melhor combinação de propriedades térmicas, ópticas e espectroscópicas dos diversos tipos de vidros existentes. Também é necessário que este possua baixo custo e facilidade de produção. Reunir todas estas propriedades em um único vidro é uma tarefa difícil e têm demandado esforços de pesquisadores no mundo todo.

O trabalho de produzir um vidro com o objetivo de utilizá-lo como meio ativo em lasers demanda, no mínimo, três etapas. A primeira, e talvez mais importante, é a produção e caracterização do vidro base. Em geral este é um trabalho minucioso e que demanda tempo, já que todas as propriedades de interesse (mecânicas, térmicas, ópticas e termo-ópticas, por exemplo) devem ser avaliadas. Um outro fator importante que deve ser considerado é a habilidade de formação do vidro (*glass forming ability*), onde é avaliada a facilidade de obtenção do vidro, em termos de sua resistência à cristalização, durante o processo de resfriamento (choque térmico).

A segunda etapa é a de produção do vidro com o dopante, que poderá ser um metal de transição (como o Cr^{3+} , ou Ti^{3+} , por exemplo) ou um elemento terra-rara (como o Nd^{3+} , por exemplo). Nesta fase, além de verificar como o dopante altera as propriedades da matriz, é necessário avaliar suas propriedades espectroscópicas, comparando-as com outros vidros já conhecidos, a fim de avaliar se esse material tem ou não potencial para ser utilizado como meio ativo para laser de estado sólido^[7]. Em caso positivo, deve-se passar ao terceiro passo. Este consiste em avaliar se o material realmente emitirá radiação laser quando colocado em uma cavidade ressonante, onde, mais uma vez, serão avaliadas suas propriedades de emissão e sua eficiência laser.

Os resultados apresentados nesta tese concentraram-se nas duas primeiras etapas; a de produção e caracterização do vidro base, cujo objetivo era minimizar os problemas

apresentados. Desta forma, conhecendo as excelentes propriedades ópticas da sílica vítrea (SiO_2) e seu baixo valor de dS/dT , optamos por preparar novas composições vítreas no diagrama ternário $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, aumentando a concentração de SiO_2 em relação a amostra de vidro LSCAS. O objetivo é o de obter uma composição estável que reunisse as boas propriedades ópticas e termo-ópticas da sílica vítrea, sem perdas significativas das propriedades mecânicas e térmicas apresentadas pelo vidro LSCAS, com o mínimo de perda na transmissão no infravermelho.

A influência da quantidade de sílica nas amostras foi discutida em termos de propriedades mecânicas, temperatura de transição vítrea e de cristalização, espectros de transmitância óptica, índice de refração, densidade, calor específico, condutividade térmica e coeficiente térmico da variação do caminho óptico $(dS/dT)_l$. Dentre as amostras analisadas, as que obtiveram a melhor combinação de propriedades térmicas, mecânicas e termo-ópticas foram escolhidas para a primeira dopagem. A facilidade de produção também foi um fator decisivo nesta escolha.

Na etapa de produção e caracterização do vidro com o elemento dopante, neste caso o Nd_2O_3 , os mesmos estudos foram realizados com o objetivo de avaliar como o Nd_2O_3 alterou as propriedades do vidro base. Além das propriedades anteriormente citadas, também foram analisadas propriedades espectroscópicas como coeficiente de absorção óptica, luminescência e tempo de vida.

Os resultados obtidos para os vidros CAS foram, sempre que possível, comparados com o vidro LSCAS para verificar as alterações de suas propriedades físicas em relação a este.

Capítulo 2 – Considerações Gerais

2.1. Breve história dos vidros

O vidro é um dos materiais mais presentes e mais importantes no nosso dia a dia. Se você nunca se deu conta disso, tente imaginar o mundo atual sem a presença dele e em poucos segundos verá que a vida tal qual conhecemos seria impossível. Quando olhamos ao nosso redor, verificamos que vários objetos de nosso cotidiano são fabricados com vidro. No interior de uma casa podemos ver janelas, lâmpadas, lustres, espelhos, vidros de relógios, objetos de decoração, utensílios de cozinha (copos, taças, xícaras, pratos etc) e diferentes tipos de recipientes (garrafas, frascos de medicamentos, embalagens para produtos alimentícios, etc.). Além deles, os vidros também são utilizados em diversos equipamentos eletro-eletrônicos, tais como televisores, microondas, monitores de vídeo, dentre outros. Caminhando nas ruas podemos ver toda a iluminação pública, vidros usados nos carros, portas e janelas dos bancos, vitrines das lojas e até edifícios, cuja maior parte de sua superfície externa é de vidro. A presença dos vidros no nosso dia a dia é tão comum que raramente percebemos sua importância.

Entretanto, essa indiferença com os vidros nem sempre existiu. Os antigos egípcios consideravam o vidro um material precioso, como evidenciado pelas contas de vidro encontradas nas tumbas e nas máscaras dos antigos faraós. Nossos ancestrais, ainda moradores das cavernas, utilizavam lascas de vidro vulcânico como ferramentas e armas primitivas, como machados, facas e pontas para lança, necessárias à sua sobrevivência.

Como ocorre com grande parte dos materiais ditos antigos, o início de sua fabricação é, geralmente, incerto. Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis História*^[8] atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem na costa da Síria há cerca de 7000 anos a.C., os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passado algum tempo de fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis. Shelby, em seu livro *Introduction to glass science and technology* (Introdução à ciência e tecnologia do vidro)^[9], oferece-nos uma

Capítulo 2 – Considerações Gerais

hipótese em que a combinação de sal do mar (NaCl) e ossos de alguma caça (CaO) presentes nas cinzas de uma fogueira sobre a areia (SiO₂) à beira da água salgada do mar (o Mediterrâneo?) reduziria suficientemente o seu ponto de fusão de tal modo que vidro bruto, de baixa qualidade, poderia ter sido formado. Eventualmente, alguém do mesmo período percebeu que o vidro encontrado sob o que restava da fogueira podia ser produzido pela combinação destes materiais.

Os primeiros vidros produzidos pelo homem foram usados na produção de contas ou na forma de ferramentas cortantes. Eventualmente, métodos para a produção de formas controladas foram desenvolvidos. As primeiras garrafas foram produzidas resfriando tiras de vidros em torno de moldes de areia compactada^[8]. Após o resfriamento a areia era retirada de dentro das garrafas, deixando um recipiente oco com paredes ásperas, translúcidas e, geralmente pouco simétricas. Com o tempo, o método de moldagem de jarras e garrafas foi substituído por métodos mais modernos e a qualidade dos vidros melhorada. Aos poucos tornou-se possível produzir vidros com transparência razoável, embora ainda apresentassem bolhas e outras falhas.

Um desenvolvimento fundamental na arte de fazer objetos de vidro deu-se por volta do ano 200 a.C., quando artesãos sírios da região da Babilônia e Sidon desenvolveram a técnica de sopragem^[8]. Nesta técnica, um tubo de ferro de aproximadamente 100 a 150 cm de comprimento, com uma abertura de 1 cm de diâmetro, era introduzido em um forno contendo a massa de vidro fundida, o que permitia ao vidreiro retirar certa quantidade que, soprada pela extremidade contrária, dava origem a uma peça oca. Surge nesta época também a utilização de moldes de madeira para a produção das primeiras peças de vidro padronizadas, tornando possível a popularização de utensílios de vidro, como copos e garrafas. Entretanto, os primeiros vidros incolores, só foram obtidos por volta do ano 100 d.C, em Alexandria^[9], graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão, os quais tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes.

Os vidros coloridos, por outro lado, ganharam sua importância durante o período Romano, onde eram utilizados como imitação de pedras preciosas e, principalmente durante o século XV, época de ouro dos vitrais encontrados em catedrais e igrejas européias^[9]. As técnicas de produção de vidros coloridos eram mantidas como segredo de família, guardados

Capítulo 2 – Considerações Gerais

por gerações e gerações de artesãos. O método de produzir vidros vermelhos, pela inclusão de ouro no preparo, foi um dos segredos que se perderam no tempo, sendo redescoberto somente centenas de anos depois. A arte da fabricação de vidros foi resumida em 1612 por Neri, em uma famosa publicação denominada *L'Arte Vetraria*^[8], traduzida para o latim e outras línguas vernaculares.

Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros, os quais tiveram a sua popularização enquanto material de produção intensiva. Com o advento da era tecnológica criaram-se muitas novas oportunidades para as aplicações dos vidros. A evolução das práticas secretas de alquimistas, que procuravam pela pedra filosofal, deu origem a uma busca onde milhares de pesquisadores no mundo todo têm se dedicado à pesquisa de novos tipos e aplicações para este material. Na Tabela 1 temos um quadro dos principais estudos e desenvolvimentos sobre vidros dos últimos 300 anos.

Tabela 1 : Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.^[10]

Data	Estudos e Desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro cristal (Silicato de chumbo)
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano
1863	Processo "Solvay" reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto)
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no <i>Journal of American Chemical Society</i>

Capítulo 2 – Considerações Gerais

1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A ciência do vidro torna-se sua maior área de pesquisa
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento
1961	Snitzer verifica a primeira emissão laser utilizando um vidro dopado com Nd^{3+} como meio ativo
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França

Além das aplicações tecnológicas, o vidro ainda possui um papel estético e prático de valor inestimável. Suas aplicações vão desde objetos utilizados no nosso cotidiano, como copos, pratos, garrafas, janelas, quanto a objetos de arte, como esculturas, lustres e vitrais.

2.2 – O que é vidro?

Mesmo sendo um dos materiais mais comuns no nosso dia a dia, como podemos definir o que é vidro? Que parâmetros, propriedades físicas ou químicas definem este material? Do ponto de vista básico, os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday, em 1830,^[10] o qual definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Muitas tentativas de se definir o que é vidro foram feitas em torno das propriedades de viscosidade, num período em que os vidros podiam ser preparados unicamente por fusão/resfriamento. Assim, definiu-se vidro como “um material formado pelo líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido”. Na tentativa de explicar a estrutura dos vidros, Lebedev propôs, em 1921, a Hipótese do Cristalito, a qual considerava os vidros como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”. Tal hipótese levava em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros, sendo proposta muito antes dos primeiros resultados provenientes dos métodos estruturais baseados na difração de raios X. Devido a tais resultados, a Hipótese do Cristalito só é válida hoje como curiosidade histórica.

Uma das definições mais completas encontradas na literatura é a proposta pelo comitê do U. S. National Research Council^[11]: “O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação a suas respectivas fases cristalina e líquida”.

Mais recentemente Shelby^[9] propõe algumas questões cujas respostas nos dão um importante quadro da evolução científica das definições de vidro:

- A sílica é um componente necessário para a formação de um vidro?
- Vidros são obtidos somente a partir de compostos inorgânicos?
- A fusão dos componentes é necessária para a formação de um vidro?

A resposta para todas as perguntas é: não!

Podemos formar um número quase ilimitado de vidros inorgânicos, os quais não contêm sílica. Tradicionalmente, a maioria dos vidros é formada por compostos inorgânicos, porém, atualmente, vidros metálicos e os vidros orgânicos são bastante conhecidos. É importante salientar que a natureza química do material não pode ser usada como critério para definir vidro. Além disso, os vidros podem ser formados por um grande número de processos: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros. O vidro silicato de sódio, por exemplo, pode ser obtido por evaporação de uma solução aquosa de silicato de sódio (conhecido como “vidro líquido”) seguida, posteriormente, de tratamento térmico (eliminação da água residual). O mais interessante desta situação é que o produto obtido por este processo é indistinguível do vidro silicato de sódio, de mesma composição, produzido pelo método clássico de fusão/resfriamento^[10].

As respostas dadas a estas indagações deixaram clara a necessidade de se adequar continuamente a definição de vidros. Assim, novas e diferentes definições têm surgido nos livros-texto e na literatura científica.

Na Tabela 2 temos alguns exemplos publicados de definições encontradas recentemente na literatura.

Tabela 2: Definições de vidros publicados recentemente ^[10]

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.”
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos”. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya	1994	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
Shelby	1997	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

Mesmo com ligeiras diferenças entre as definições acima, todas parecem concordar que “um vidro é um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exibe o fenômeno de transição vítrea (...), podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação”.

2.3 – Princípios de formação dos vidros

Os vidros convencionais são produzidos tradicionalmente através do método de fusão/resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. Quando as matérias-primas de um vidro se encontram fundidas, suas estruturas guardam grandes semelhanças com aquelas de um líquido. Contudo, à medida em que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada.

As primeiras teorias criadas para explicar a formação de vidros foram desenvolvidas no início do século XX, quando a maioria dos vidros conhecidos tinha como componente principal a sílica. Estas teorias são conhecidas como teorias estruturais, e procuram explicar a

formação de vidros a partir do conhecimento do comportamento de silicatos fundidos e da estrutura de cristais silicatos.

Recentemente, com o surgimento de um vasto número de vidros não-silicatos e com a hipótese de que qualquer material pode se tornar vidro, sob condições ideais, tornou-se necessário o desenvolvimento de teorias mais preocupadas com a cinética das transformações vítreas do que com a seleção de materiais para o controle de tais transformações. Estas teorias são conhecidas como teorias cinéticas de formação.

2.3.1 – Teorias Estruturais

Um das primeiras e mais simples teorias sobre a formação de vidros foi baseada nas observações de Goldschmidt, que verificou que vidros com a fórmula R_nO_m , formavam-se mais facilmente quando a razão entre o raio iônico do cátion, R , e o íon oxigênio se encontra na faixa entre 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 – característica comum a todos os vidros conhecidos àquela época –, Goldschmidt acreditava que apenas vidros com esta configuração pudessem ser formados durante o resfriamento (choque térmico) [9].

Pouco tempo depois, em 1932, Zachariasen^[12] publicou um trabalho estendendo as idéias de Goldschmidt, no qual procurava explicar porque certas coordenações (número de oxigênios ao redor do cátion R) favoreciam a formação vítrea de vidros óxidos. Em suas considerações Zachariasen assumiu que os átomos nos vidros são mantidos juntos pelas mesmas forças que em um cristal, oscilando sobre posições de equilíbrio definidas e que, como nos cristais, se estendiam numa estrutura de rede tridimensional, porém com ausência de periodicidade e simetria. Na Figura 1 temos uma representação esquemática de um cristal “ A_2O_3 ” e sua representação na forma vítrea.

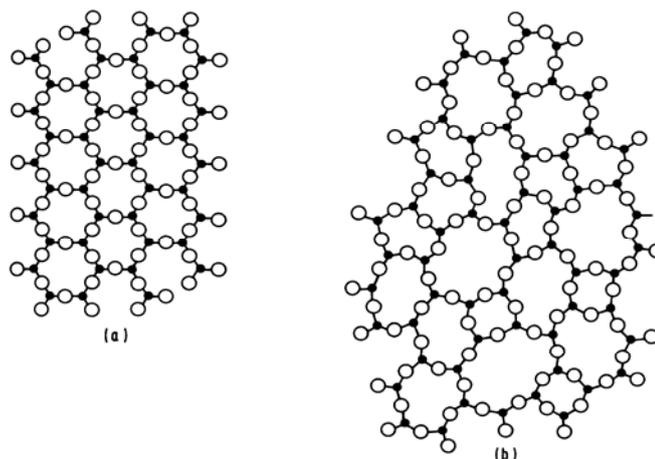


Figura 1 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “ A_2O_3 ” ; (b) a forma vítrea do mesmo composto^[12].

Depois de considerar que uma rede aleatória era necessária à formação dos vidros óxidos simples, Zachariasen estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede, os quais estão sumarizados abaixo^[12]:

- 1 - O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois cátions (Átomos A)
- 2 - O número de átomos de oxigênio em torno dos cátions deve ser pequeno.
- 3 - O poliedro oxigênio compartilha vértices, mas não faces e arestas
- 4 - Pelo menos três vértices em cada poliedro deve ser compartilhado (o que dá um caráter tridimensional à rede).

Zachariasen, ainda neste artigo, generalizou suas regras para vidros óxidos em geral, acrescentando que um vidro óxido (complexo) pode ser formado se:

- 5 - A amostra contiver uma alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios tetraedros ou triângulos
- 6 - Os tetraedros ou triângulos compartilharem apenas vértices entre si
- 7 - Alguns átomos de oxigênio se ligar a apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com outros cátions.

Finalmente, Zachariasen observa que as condições acima citadas são estados para que um vidro possa se formar, mas que ainda é necessário que o fundido seja resfriado de maneira adequada para que isso ocorra, antecipando assim as teorias posteriores baseadas na cinética do processo de formação de vidros.

2.3.2 – Teorias Cinéticas

A habilidade para a formação de vidro, do ponto de vista cinético, pode ser entendida como uma medida da resistência do sistema em sofrer cristalização durante o resfriamento do fundido. Logo, a formação de vidro pode ser considerada em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Formalmente, o termo cristalização se refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação tem lugar quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos. Na verdade, as duas etapas podem ocorrer simultaneamente, mas são distintas com relação à lei de velocidades que obedecem^[9]. A etapa de nucleação é muito importante, pois se não houver núcleos presentes a cristalização jamais ocorreria. Por sua vez, o impedimento do crescimento pode acarretar a existência de núcleos com tamanho muito reduzido, a ponto de não serem detectados, mas o material, em termos práticos, ainda poderá ser considerado um vidro. Neste contexto, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro é ou não formado. Esta abordagem permite considerar os fatores que conduzem a baixas velocidades críticas de resfriamento, e de que forma tais fatores se correlacionam com as teorias estruturais, tratadas anteriormente.

2.4 - Vidros Ópticos: do UV ao Infravermelho Médio

Seja qual for a aplicação dos vidros, o que torna o vidro tão fascinante talvez seja sua capacidade de transmitir luz. Durante a metade do século XX, por volta de 1950 e 1960, transmitir luz somente no visível já não era suficiente. O grande desafio tecnológico da época era obter materiais que transmitissem entre 3-5 μm , com espessura de aproximadamente 3mm. Dentre as possíveis utilizações, a que movia tal busca era a de conseguir um material que pudesse ser utilizado como janelas para sensores infravermelhos, para utilização em aviões, e mísseis guiados por calor. Essa busca por tais materiais se estende até os dias de hoje, (porém com motivos mais nobres...) e tem resultado em diversos tipos de materiais, como os vidros aluminato de cálcio, germanatos, os fluoretos cristalinos, óxidos e óxinitritos como o MgF_2 , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 e $5\text{AlN.9Al}_2\text{O}_3$. Neste trabalho, trataremos dos vidros

aluminato de cálcio, os quais apresentam uma janela de transmitância que pode ir de ~200nm a ~6000nm, dependendo da composição e condições de preparo.

2.5. – O sistema vítreo CaO - Al₂O₃ - SiO₂

Os primeiros passos na obtenção de vidros no sistema CaO:Al₂O₃ foram dados ainda em 1909, quando Sheperd e colaboradores^[13] obtiveram pequenas quantidades de vidro, durante estudos no sistema ternário MgO-CaO-Al₂O₃. Novos registros sobre os estudos de vidros aluminato de cálcio surgiram somente muitos anos depois, quando pesquisadores^[14, 15] descobriram que a adição de pequenas quantidades de SiO₂ (<10% mol) aumentavam a estabilidade do vidro e o intervalo de vitrificação, permitindo assim a obtenção de grandes quantidades de vidro. No entanto, verificou-se que a adição de sílica em grandes quantidades fazia com que a transmissão no infravermelho, cujo corte era de aproximadamente 5 μm, se deslocasse para comprimentos de ondas mais curtos. Outro grande problema era a forte banda de absorção presente entre 2,7 e 3,8 μm, devido a presença da hidroxila (OH⁻), reportado por Florence e colaboradores, em 1955. ^[16]

Neste trabalho foram investigadas várias composições de vidros aluminato de cálcio e vidros germanatos. A composição do vidro 2-51, (48.5CaO, 41.5Al₂O₃, 5SiO₂, 5MgO % em massa), cuja transmitância está exibida na Figura 2, é muito semelhante a utilizada hoje pelo grupo GEF para a produção do vidro LSCAS.

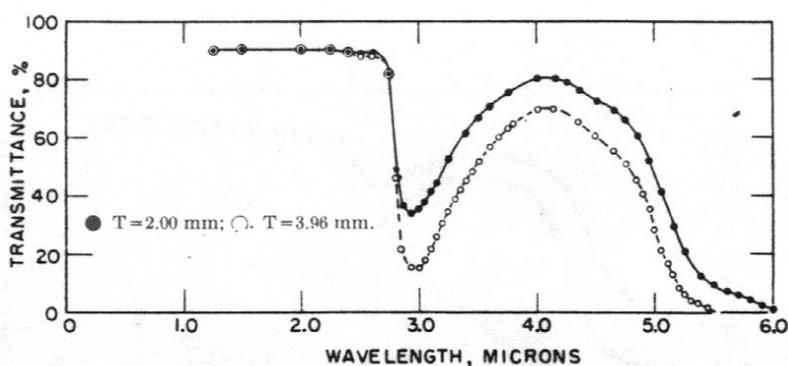


Figura 2 – Transmitância no infravermelho para amostra de CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ Vidro 2-51 ^[16]

Capítulo 2 – Considerações Gerais

Florence mostrou que a adição de BaO e BeO, em substituição a sílica, e a utilização de um processo, chamado por ele de *dry-air treatment*, reduziam a absorção na região em torno de 3 μm , porém sem eliminá-la completamente. Florence ressalta que estes vidros podem ser usados amplamente em aplicações na região do infravermelho, em que a banda de absorção da água entre 2.9 e 4.0 μm seja irrelevante.

Somente em 1978, Davy ^[17] reportou o desenvolvimento das primeiras composições de vidro aluminato de cálcio, cuja preparação em vácuo eliminava a indesejável banda absorção da água (OH⁻). Davy descreve detalhadamente o processo de preparo das amostras, apresentando composições cuja transmissão optica chegava até 6 μm , semelhantes a da safira. A Figura 3 mostra as curvas de transmitância dos vidros aluminato fundidos a vácuo e ao ar, e compara com um vidro silicato preparado ao ar.

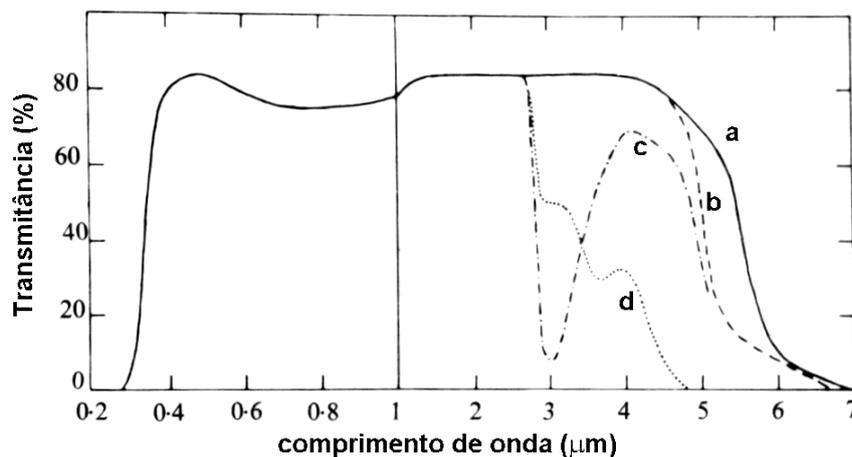


Figura 3 - Comparação das curvas de transmitância de vários vidros de 2mm de espessura.

a) $45\text{Al}_2\text{O}_3 - 36.9\text{CaO}, 13.4\text{BaO}$ (% em massa, fundido a vácuo); b) $40.8\text{Al}_2\text{O}_3 - 49\text{CaO}, 6.1\text{SiO}_2 - 4.1\text{MgO}$ (% em massa, fundido a vácuo); c) aluminato fundido ao ar; d) silicato fundido ao ar. Ref. ^[17].

O trabalho de Davy tem uma importância singular para os vidros aluminosilicato. A produção de vidros com alta transmissão no infravermelho colocava os vidros aluminosilicato de cálcio como fortes candidatos a aplicações ópticas nesta região do espectro. A composição atual do vidro LSCAS (*Low Silica Calcium AluminoSilicate*), estudada em diversos trabalhos desenvolvidos pelo grupo GEF, é apontada por Davy como sendo uma das mais estáveis dentre as estudadas em seu trabalho.

Capítulo 2 – Considerações Gerais

Importantes trabalhos sobre os vidros LSCAS foram desenvolvidos por Juraci Sampaio, durante sua tese de doutorado^[7]. Sampaio preparou e caracterizou vidros LSCAS, dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3 , em termos de suas propriedades ópticas, mecânicas e termo-ópticas. Sua tese é um verdadeiro tratado sobre as etapas de preparação do vidro LSCAS, na qual reporta detalhadamente os processos de produção e pós-produção (corte, polimento, etc...) sendo muito útil para quem deseja iniciar os estudos sobre tais vidros.

Outro trabalho que merece ser mencionado é a tese de doutorado de Jurandir Hillman Rohling^[18], o qual preparou e caracterizou vidros LSCAS, dopados com Nd_2O_3 e dopados com Tm_2O_3 . Além do importante trabalho de caracterização dos vidros, é importante destacar a montagem de um laser de estado sólido utilizando o vidro LSCAS dopado com Nd_2O_3 ^[3], que ocorreu durante o desenvolvimento de seu trabalho de doutorado.

Durante o trabalho de mestrado^[19] estudamos as propriedades termo-ópticas ($(dS/dT)_l$, dn/dT) dos vidros LSCAS dopados com Nd_2O_3 , em função da temperatura utilizando técnicas de interferometria óptica. Foram apresentados também resultados de expansão térmica e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica φ . Avaliamos a influência do dopante nas propriedades dos vidros preparados em vácuo e verificou-se que as amostras dopadas com até 5% em massa de Nd_2O_3 não apresentaram mudanças significativas em suas propriedades termo-ópticas.

Paralelamente aos estudos dos vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica, diversos pesquisadores obtiveram importantes progressos no estudo do diagrama de fase do sistema ternário $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$.

Em 1985, Shelby^[20] investigou a formação de vidros aluminato de cálcio em todo diagrama ternário. As amostras apresentadas foram preparadas em ar, com concentração de sílica variando de zero até 70% em massa de SiO_2 e com temperatura de fusão entre 1400 °C e 1600 °C. Shelby apresenta resultados de expansão térmica, ponto de amolecimento (*softening point*), transições vítreas e índice de refração, discutindo como a adição da sílica afeta tais propriedades.

O autor discute resultados de medidas de coeficiente de expansão térmica, índice de refração e temperaturas de transição vítrea em termos do modelo estrutural, analisando seus resultados em função da concentração de SiO_2 e da razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Além disso, Shelby inclui a possibilidade de separação de fases em certas regiões do diagrama ternário, o qual é mostrado na Figura 4.

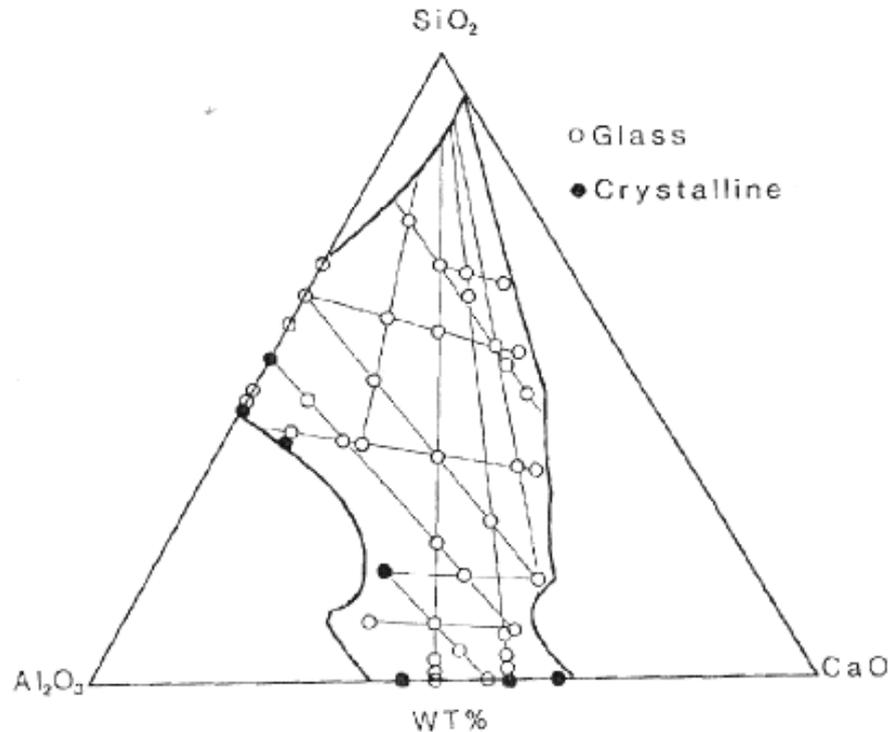


Figura 4 – Região de formação do vidro aluminossilicato de cálcio, reportado por Shelby. A temperatura de líquido de 1600°C é indicada pelas linhas mais escuras, enquanto as linhas retas, mais claras, indicam as séries estudadas. Os pontos claros representam as amostras vítreas e os pontos escuros as amostras que apresentaram cristalização. ^[21]

Em 1990, Higby e colaboradores^[22] investigaram a formação de vidros aluminatos de cálcio com concentrações de até 25mol% de SiO₂, mantendo constante a razão molar CaO/Al₂O₃.

Na Figura 5A, Higby mostra o efeito da razão CaO/Al₂O₃ sobre o T_g para várias concentrações de SiO₂, na qual é possível verificar que para uma dada concentração de sílica, o aumento da razão CaO/Al₂O₃ leva uma diminuição da T_g. Por outro lado quando adiciona-se sílica ao sistema binário, pode-se observar um máximo em T_g em aproximadamente 15 mol% de SiO₂, como mostrado na Figura 5B^[22]. Higby analisa ainda os resultados em termos dos oxigênios não-ligados (NBO), o quais aumentam com o aumento da razão CaO/Al₂O₃, causando uma diminuição nos valores de T_g e um aumento no index de refração. Higby conclui ainda que o papel da sílica na estrutura dos vidros aluminossilicato de cálcio depende de sua concentração e da razão CaO/Al₂O₃.

Capítulo 2 – Considerações Gerais

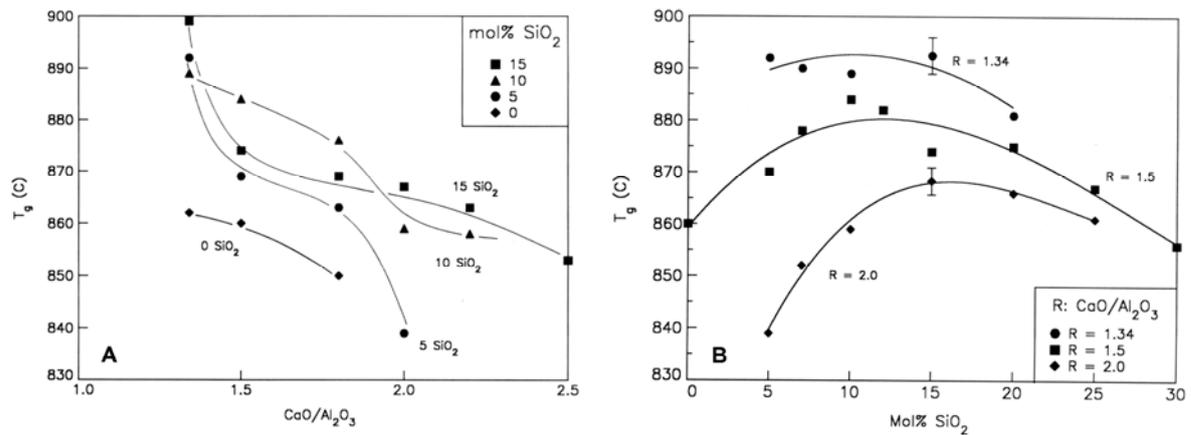


Figura 5- A) Efeito da razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre T_g para várias concentrações de sílica.
 B) Efeito da concentração de sílica sobre T_g para $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ constante. [22]

Em 1991, Huang e Behrman [23] apresentaram resultados de uma sistemática investigação da estrutura e propriedades dos vidros aluminosilicatos de cálcio como função de sua composição. Nesse trabalho são preparados vidros em diferentes intervalos de composições (0 - 39 mol% Al_2O_3 , 13 - 65 mol% CaO , 10 - 75 mol% de SiO_2), cujo enfoque é dado à razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, em que a concentração de SiO_2 é mantida constante. Apresentando resultados de volume molar de oxigênios, densidade, índice de refração e espectro de infravermelho os autores procuram explicar a estrutura desses vidros.

Em 1992, Dutt e colaboradores [24] reportaram um modelo estrutural para vidros aluminosilicatos de cálcio com baixa concentração de sílica a fim de explicar o valor máximo para o T_g observado em composições com 5 a 15 mol% de SiO_2 . Os autores sugerem que a adição de SiO_2 ao vidro diminui o número de oxigênios não-ligados (*NBO*), por tetraedro $(\text{AlO}_4)^- [\text{T}]$, dado por:

$$\frac{[\text{NBO}]}{T} = \frac{2[\text{Ca}] - [\text{Al}]}{[\text{Si}] + [\text{Al}]} \quad (2.1)$$

As quantidades em colchetes indicam o número de constituintes. Outro fato que os autores levam em consideração é a intensidade média das ligações que aumenta, já que a ligação Si-O é mais forte do que a ligação Al-O e portanto T_g inicialmente aumenta devido a uma maior intensidade média das ligações e uma maior média da polimerização, isto é, número médio de oxigênios por tetraedro. Referindo-se ao artigo reportado por Hosono [25] os autores assumem que a adição de SiO_2 tende a reduzir o número de ligações peroxi ou íons

peróxidos, e por esta razão os íons rejeitados podem inicialmente aparecer na forma de radicais superóxidos O_2^- . Levando isso em consideração os autores concluem que a concentração de O_2^- pode ser um indicador para a mudança estrutural que aparece no vidro, cujo comportamento pode estar relacionado a T_g . Além disso as condições de preparo das amostras influenciam a concentração de O_2^- , sendo menor para as amostras que foram previamente sinterizadas antes da fusão.

Em uma série de trabalhos recentes, pesquisadores têm se dedicado a compreender a estrutura dos vidros aluminosilicato de cálcio. Em 2000, Cornier et al ^[26] utilizaram difração de raios X e difração de nêutrons no estudo de vidros aluminosilicato com sílica até 20% em mol, procurando explicar o máximo valor em T_g ^[22, 23]. Através dos resultados apresentados, Cornier mostra que a adição de sílica não altera abruptamente a estrutura dos vidros que apresentam valores de T_g mais altos, o que indica que a variação nas propriedades destes vidros com a adição de sílica não é devida as mudanças do ambiente em torno dos átomos de Si.

Ainda em 2000, Hwa et al ^[27] apresentaram resultados de propriedades elásticas (módulo de Young, módulo de bulk, módulo transversal, razão de Poisson) e velocidade do som, obtidos a partir da técnica de espalhamento Brillouin, medidos em vidros aluminosilicato de cálcio (CAS) com concentração de SiO_2 até 20 % (mol). Os autores apresentam ainda resultados de índice de refração e densidade para tais vidros, comparando-os com os resultados teóricos existentes.

Em 2005, Cormier et al ^[28] discutem o comportamento anômalo do T_g relatado em vidros aluminosilicato com teor de sílica em torno de 20%, relacionando o T_g às mudanças estruturais observadas por difração de raio-x e difração de neutrons. Embora o objetivo deste trabalho seja o de explicar tal comportamento em vidros com baixo teor de sílica, os autores apresentam um diagrama de fase do sistema $CaO:Al_2O_3:SiO_2$ com amostras preparadas com três diferentes razões de CaO/Al_2O_3 (1, 1.57 e 3) que variam de 0 a 76 mol% de SiO_2 . Na Figura 6 estão exibidos os dados da T_g para as amostras medidas em seu trabalho e as amostras apresentadas por Higby et al ^[22].

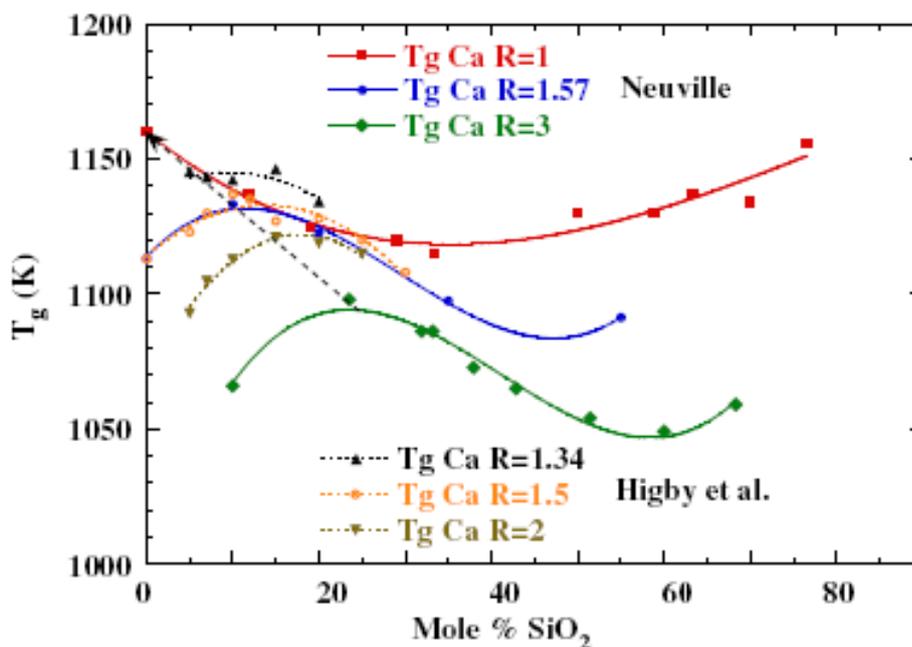


Figura 6 – Temperaturas de transição vítrea em função da concentração de SiO₂. [28]

A partir dos resultados apresentados os autores mostram que os átomos de Si e Al são introduzidos de modos diferentes na estrutura vítrea. O Al é usualmente encontrado em sítios Q⁴ completamente polimerizados, mesmo em vidros aluminossilicato depolimerizados. Entretanto, para vidros com alto teor de CaO e baixo teor de SiO₂, o Al reside em sítios Q³ bem como em Q⁴, enquanto Si é distribuído em Qⁿ posições depolimerizadas (Qⁿ é o número de oxigênios ligados por tetraedro de Si). A proporção de Al nos sítios Q³ aumenta com CaO, o que implica num rápido decréscimo na viscosidade e da T_g para os vidros com baixo teor de sílica.

Ao analisarmos os trabalhos publicados sobre os vidros calcio aluminossilicato (CAS) com concentração de sílica em torno de 30mol%, verificamos que a grande maioria concerne ao estudo da estrutura de tais vidros. Pouco foi encontrado na literatura sobre as propriedades ópticas, mecânicas e termo-ópticas ou sobre a aplicação destes em sistemas laser. Além disso, os trabalhos encontrados se referem a amostras preparadas em ar, diferentemente das amostras estudadas neste trabalho, as quais foram preparadas em vácuo.

2.6. O vidro como meio ativo em lasers de estado sólido

Existem atualmente disponíveis no mercado diversos tipos de laser, classificados em diferentes categorias, de acordo com seu meio ativo e sua potência. Atualmente o laser tem inúmeras aplicações tecnológicas, como marcação ou corte de materiais na indústria, aplicações em telecomunicações, gravação e leitura de informações em diversos tipos de mídia e aplicações na medicina. Os lasers de estado sólido, amplamente utilizados na medicina, na indústria e na pesquisa científica, em sua maioria utilizam cristais dopados com terras raras ou com metais de transição (ex.: Cr, Ti) como meio ativo. Estes cristais apresentam grande eficiência quântica, alta difusividade térmica, baixo coeficiente de expansão, ou seja, parâmetros desejáveis em um meio ativo para laser. Entretanto, o crescimento desses cristais exige alta tecnologia, demandam tempo, e as técnicas são dominadas por apenas um pequeno número de pessoas no mundo. Todos estes fatores contribuem para o alto custo dos lasers que utilizam cristais como meio ativo. Uma alternativa viável é a utilização do vidro como meio ativo para o laser de estado sólido. Dentre as vantagens do vidro estão a produção em larga escala e o baixo custo se comparado com os cristais. Os vidros apresentam ainda maior resistência às variações abruptas de temperatura e maior resistência mecânica que a maioria dos cristais.

Dentre os diversos tipos de vidros existentes o interesse nos vidros aluminossilicato de cálcio (CAS) tem crescido devido ao bom conjunto de suas propriedades físicas, tais como alta condutividade térmica, alta resistência mecânica, boa durabilidade química e transparência no infravermelho, que pode alcançar até $\sim 6\mu\text{m}$ quando preparados em vácuo.

Vidros dopados com elementos terra-rara tem sido estudados e aplicados nos últimos anos em uma série de aplicações fotônicas, tais como amplificadores ópticos e lasers de estado sólido. Desde 1961, quando Snitzer^[1] desenvolveu o primeiro laser utilizando um vidro dopado com Nd^{3+} , o interesse por este elemento terra-rara tem crescido devido ao fato deste apresentar um sistema laser de quatro níveis, tanto em matrizes vítreas quanto em matrizes cristalinas. Em um sistema laser de três níveis, pode ocorrer reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o nível fundamental. Entretanto num sistema laser de quatro níveis a probabilidade de reabsorção é praticamente nula. Outra vantagem do íon Nd^{3+} é a possibilidade do uso de laser de diodo em torno de 800 nm para bombeio, devido a sua forte

Capítulo 2 – Considerações Gerais

banda de absorção apresentada nesta região. A transição mais utilizada deste íon ocorre em torno de 1060 nm, com pequenas variações dependendo da matriz utilizada.

Na Figura 7 apresentamos um diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Nd^{3+} , enfatizando as emissões a partir do nível ${}^4F_{3/2}$.

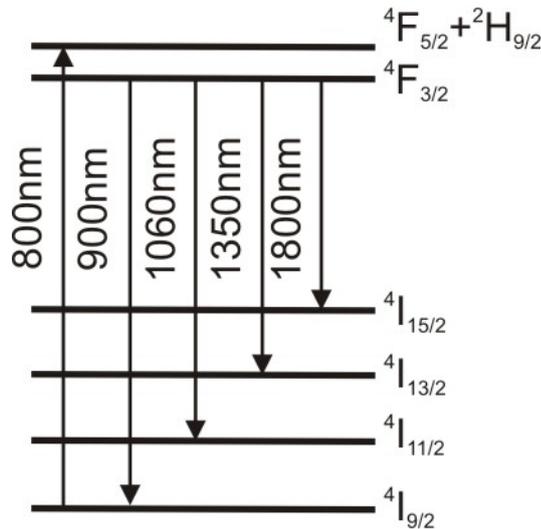


Figura 7 – Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Nd^{3+} - Ref. [18]

Podemos ver na Figura 7 que o estado fundamental é o nível ${}^4I_{9/2}$. O espectro de absorção visível ocorre do estado fundamental para os vários níveis do estado excitado. O nível ${}^4F_{3/2}$ é o nível laser. É deste nível que os átomos decaem radiativamente em quatro possíveis transições [${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1800nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1350nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1060nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (900nm)]. Em sistemas laser, é muito comum as radiações em 1800nm e 1350nm não serem detectadas, o que ocorre devido ao forte processo de relaxação cruzada nestes comprimentos de onda^[29]. Estes processos de decaimento não-radiativo serão discutidos adiante.

Nos últimos anos, diversos artigos sobre o vidro LSCAS dopado com Nd^{3+} foram publicados pelos integrantes do GEF, onde foram caracterizadas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e termo-ópticas, além de suas propriedades espectroscópicas. Estes estudos culminaram com a verificação de emissão laser em 1077nm, em um trabalho em conjunto com o Instituto de Física de São Carlos. Apesar do sucesso na obtenção deste laser, verificou-se que o vidro LSCAS ainda apresentava algumas propriedades indesejáveis em um meio ativo de laser, tais como alto valor de $(dS/dT)_I$ ^[3, 6], quando comparado com vidros comerciais,

e alto espalhamento óptico^[3]. Para a minimização destes problemas eram necessários modificações na preparação da amostra ou em sua composição.

Capítulo 3 – Preparação das amostras

3.1. Preparação das amostras base

As amostras preparadas neste trabalho foram feitas em forno a vácuo, a fim de eliminar a banda de absorção do vidro presente entre 2,8 e 3,5 μm , resultado da existência de hidroxila (OH^-) na estrutura. Além disso, tal procedimento permite um controle das condições de temperatura e pressão durante o preparo, garantindo assim a qualidade do vidro obtido. O forno utilizado pelo GEFf foi construído com a colaboração do Prof. Dr. Juraci A. Sampaio, durante sua tese de doutorado^[7]. Detalhes do forno são apresentados no apêndice A desta tese.

As amostras de vidro aluminossilicato de cálcio (CAS) foram preparadas de modo a obter 6 gramas de vidro. Os reagentes utilizados foram pesados em balança analítica nas composições dadas na Tabela 3. A homogeneização dos componentes foi feita usando um moinho de bolas, onde a composição era acondicionada em um recipiente e permanecia por cerca de doze horas. Em seguida o material é colocado em um cadinho de grafite, preso à haste do forno. Após o fechamento do forno, a bomba de vácuo é acionada e a fonte de potência é ligada quando o vácuo no interior da câmara atinge a marca de $4 \cdot 10^{-2}$ Torr. O processo de aumento de potência da fonte e aquecimento da resistência é gradual e depende principalmente das condições de vácuo na câmara. Em geral este aquecimento é lento, a fim de impedir que a degaseificação dos reagentes, principalmente do carbonato, expulse a mistura do cadinho e esta seja sugada para fora da câmara. O processo de aquecimento até a temperatura de fusão (~ 1600 °C) pode levar até 10 horas, dependendo da composição utilizada. A temperatura do forno durante o processo de aquecimento e fusão é verificada utilizando um pirômetro óptico. Ao atingir a temperatura de fusão a amostra ainda é mantida durante o tempo mínimo de 1h30min, a fim de eliminar todas as possíveis bolhas existentes. O choque térmico é efetuado desligando a fonte e elevando o cadinho para a câmara superior, na qual permanece por cerca de 10 minutos. Após este tempo o cadinho retorna à câmara principal, onde permanece até o resfriamento total do forno, o que leva cerca de 3 horas. Este procedimento final é muito importante, pois minimiza o stress mecânico causado pelo choque térmico.

Capítulo 3 – Preparação das amostras

As amostras base (sem dopante) foram preparadas com material comum (99% pureza), a partir dos reagentes CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 e MgO . As composições preparadas estão na Tabela 3 e no diagrama de fase da Figura 8.

Tabela 3 - Nomenclatura, composição em (% em massa) e em (mol%) das amostras preparadas

Amostra	Composição							
	CaO		Al_2O_3		SiO_2		MgO	
	% em massa	mol%	% em massa	mol%	% em massa	mol%	% em massa	mol%
LSCA	47,4	58,7	41,5	27,1	7	7,9	4,1	6,9
Ca.34.22	39,9	47,05	34,1	22,1	21,9	24,1	4,1	6,7
Ca.38.15	43,5	52,02	37,8	24,8	14,6	16,3	4,1	6,8
Ca.30.30	35,9	41,7	30	19,1	30	32,5	4,1	6,6
Ca.34.26	35,9	42,5	34,3	22,3	25,7	28,4	4,1	6,7
Ca.41.18	35,9	43,9	41,5	27,9	18,5	21,1	4,1	7
Ca.41.13	40,9	49,8	41,5	27,8	13,5	15,6	4,1	6,9
Ca.26.30	39,9	45,3	25,7	16	30,3	32,1	4,1	6,5
Ca.28.34	34	39,1	27,9	17,6	34	36,5	4,1	6,5
Ca.34.30	31,9	37,8	34	22,2	30	33,2	4,1	6,8
Ca.26.30	39,9	45,4	26	16,2	30	31,8	4,1	6,5
Ca.25.39	31,4	35,9	25,5	16,0	39	41,6	4,1	6,5

A nomenclatura utilizada para as amostras é Ca.x.y, na qual x e y se referem as porcentagens em massa de Al_2O_3 e SiO_2 , respectivamente, e 1-x-y-4.1 é a porcentagem de CaO, na qual o número 4.1 refere-se a massa de MgO.

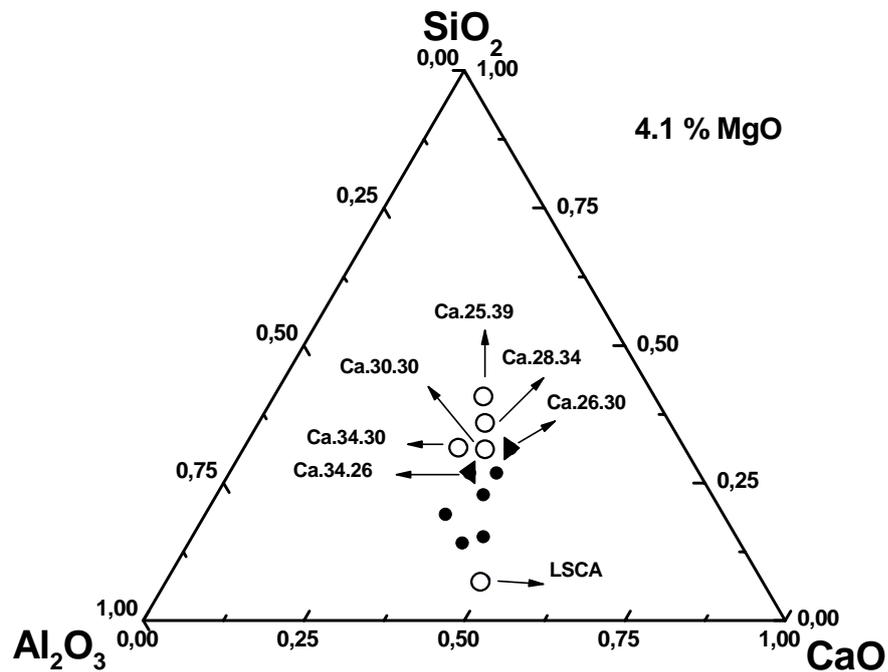


Figura 8 – Diagrama de fase do sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 - 4.1\%$ em massa de MgO . Os círculos abertos representam as amostras vítreas, enquanto os círculos fechados as amostras totalmente cristalizadas.

O ◀ é um vidro que apresentou uma parte cerâmica e ▶ é uma amostra cerâmica com uma pequena parte vítrea.

As composições foram escolhidas considerando a composição do vidro LSCA, aumentando a concentração de SiO_2 . A idéia inicial era a de manter a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ constante, bem como modificar o mínimo possível as condições de preparo, como temperatura, pressão e tempo de fusão. Entretanto, verificamos que com a adição de SiO_2 , todo o procedimento utilizado anteriormente teve de ser adequado a cada nova composição preparada. Alguns detalhes sobre a preparação das amostras, bem como os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Capítulo 3 – Preparação das amostras

Tabela 4 – Detalhes de preparação das amostras

Amostra	Preparação	Resultado/Qualidade Óptica
LSCA	Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas.	Vidro. Levemente azulado
Ca.34.22	Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas.	Amostra cerâmica/opaca.
Ca.38.15	Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas.	Amostra cerâmica/opaca.
Ca.30.30	Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas.	Vidro. Transparente. Excelente.
Ca.34.26	1º Fusão - Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas. 2º Fusão – Idem, Choque térmico utilizando Argônio.	Vidro com superfície cerâmica Vítrea (parcialmente cerâmica)
Ca.41.18	Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas.	Amostra cerâmica/opaca.
Ca.41.13	Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas.	Amostra cerâmica/opaca.
Ca.26.30	Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas.	Amostra cerâmica/opaca.
Ca.28.34	Vácuo. Fusão em 1600°C, por 2 horas.	Vidro. Transparente. Excelente.
Ca.34.30	1º Fusão - Vácuo. Fusão em 1600°C, por 2 horas. 2º Fusão – Vácuo. Fusão em 1550°C, por 1,5 horas	Vidro. Reação com cadinho. Vidro. Transparente. Excelente.
Ca.26.30	1º Fusão - Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas. 2º Fusão – Idem, Choque térmico utilizando Argônio.	Cerâmica com parte vítrea Cerâmica (parcialmente vítrea)
Ca.25.39	1º Fusão - Vácuo. Fusão em 1650°C, por 2 horas. 2º Fusão – Vácuo. Fusão em 1500°C, por 2 horas. 3º Fusão - Vácuo. Fusão em 1600°C, por 1,5 horas. 4º Fusão – Vácuo. Fusão em 1550C, por 1,5 horas	Vidro. Reação com cadinho. Cerâmica Vidro. Reação com cadinho. Vidro. Excelente

Na Figura 9 apresentamos fotos de algumas das amostras preparadas neste trabalho. As amostras vítreas obtidas apresentaram excelente qualidade óptica por inspeção visual, sem a presença de cristaltos visíveis ou estrias, alta transparência na região do visível, além de não apresentarem a tonalidade azulada observada nas amostras de LSCA, preparada com os mesmos reagentes.

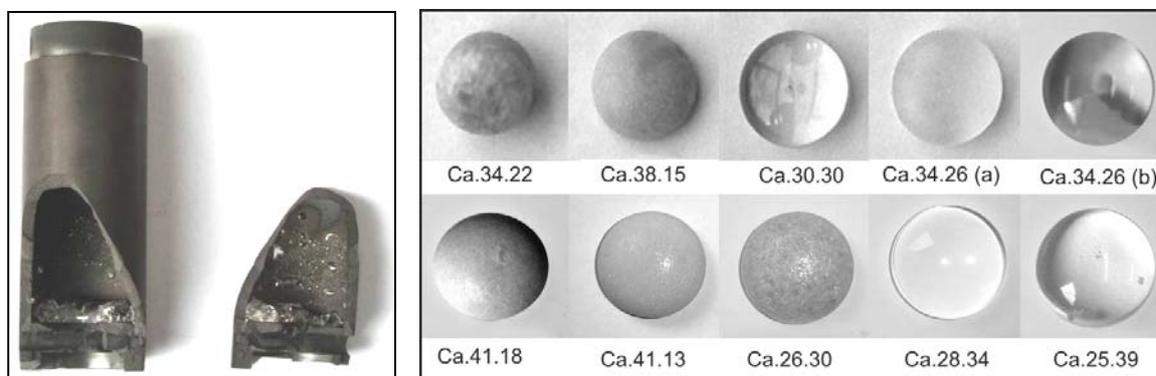


Figura 9 – À esquerda: Cadinho de grafite com amostra Ca.34.30, a qual apresentou problemas no primeiro preparo. À direita: Fotos de amostras preparadas neste trabalho.

Capítulo 3 – Preparação das amostras

As amostras dopadas com Nd_2O_3 foram preparadas seguindo procedimento análogo ao descrito para as amostras base e, para facilitar a leitura, os detalhes de suas preparações serão considerados posteriormente (capítulo 5).

Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização

Neste capítulo apresentamos resumidamente as técnicas e equipamentos utilizados para caracterização das amostras preparadas neste trabalho.

4.1 - Densidade de massa volumétrica (ρ)

A densidade de massa volumétrica é uma propriedade importante no estudo dos vidros pois está relacionada à estrutura destes. Através de medidas de densidade é possível avaliar como mudanças na composição do vidro, devido a substituição de um componente/adição de um dopante, alteram a estrutura de tais materiais. Além disso, a densidade é imprescindível no cálculo de outras propriedades físicas tais como volume molar, refração molar, condutividade/difusividade térmica, entre outras^[7].

A densidade de massa volumétrica ρ , é definida como a razão da massa pelo volume ocupado pelo corpo:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

As medidas de densidade foram realizadas utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes, que consiste em medir o peso da amostra ao ar e em seguida seu peso aparente quando imersa em um líquido cuja densidade seja conhecida. Neste trabalho utilizamos água destilada e deionizada como líquido de imersão, cuja densidade, em função da temperatura, foi medida em um densímetro (Anton Paar, DMA 5000)

A densidade das amostras foi determinada através da seguinte relação,

$$\rho_{\text{vidro}} = \frac{P_{\text{ar}}}{P_{\text{ar}} - P_{\text{água}}} \times \rho_{\text{água}} \quad (4.2)$$

na qual P_{ar} e $P_{\text{água}}$ são os pesos da amostra no ar e na água, respectivamente e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água na temperatura de realização da medida. As amostras utilizadas nestas medidas possuíam massa de ~2 gramas, as massas foram medidas em uma balança AND

(modelo GH-202), com precisão de ± 0.01 mg. A incerteza no valor da densidade foi estimado em $\pm 0,01$ g/cm³.

4.2 - Índice de Refração (n)

As medidas de índice de refração foram realizadas utilizando um interferômetro de Michelson-Morley, como mostra a Figura 10. As amostras medidas foram polidas opticamente e apresentavam espessuras de ~ 3 mm. Cada amostra foi medida no mínimo duas vezes, a fim de minimizar os erros experimentais.

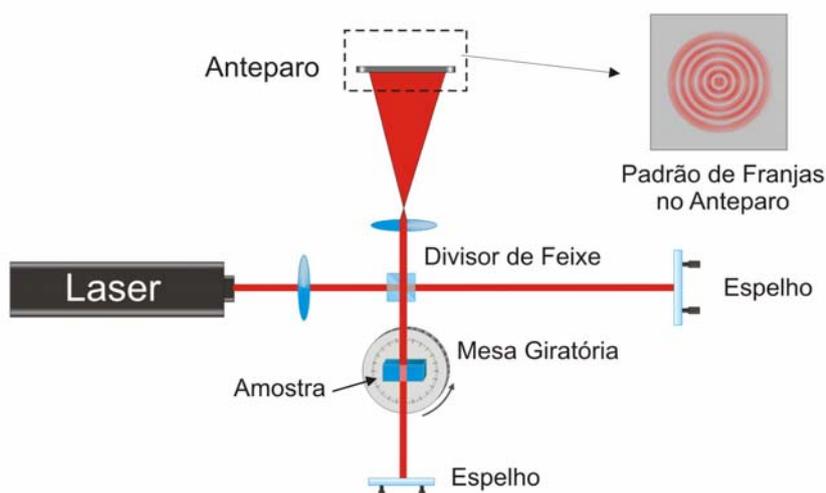


Figura 10 - Interferômetro de Michelson-Morley (modificado) utilizado para as medidas do índice de refração em função do comprimento de onda.

Nesta montagem um feixe de luz laser (He-Ne, $\lambda = 632,8$ nm) é dividido ao passar por um divisor de feixes. A amostra é fixada em uma mesa giratória, a qual está posicionada em braços do interferômetro. Quando a amostra é girada em um ângulo θ provoca-se uma mudança no caminho óptico percorrido pela luz no interior da amostra. Esta mudança no caminho óptico gera uma diferença de fase entre os feixes de luz, fazendo com que haja uma alteração no padrão de franjas de interferência, alternando os máximos e mínimos centrais. Essa alteração no padrão depende da espessura da amostra l , do comprimento de onda λ da fonte de luz utilizada, do ângulo do qual a amostra é girada e, é claro, do índice de refração n .

O número de franjas deslocadas (N) em função do ângulo θ , é dado pela equação:^[30]

$$N(\theta) = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \right] \quad (4.3)$$

Com o ajuste da equação (4.3) aos dados experimentais obtemos o valor do índice de refração. Este método nos permite a determinação de n com precisão da ordem de 10^{-3} . Mais detalhes sobre a montagem e a teoria envolvida estão descritos no Apêndice E-1.

4.3 - Transmitância Óptica (UV-VIS e Infravermelho)

As medidas de transmitância óptica para as amostras base foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. As medidas de espectro de transmitância UV-VIS foram obtidas usando um espectrômetro UV-VIS Hitachi (U-2000). Para as medidas de transmitância na região do infravermelho um espectrômetro FTIR (BOMEN, mod. MB-100C26) foi utilizado. As medidas de absorção no UV-VIS, para as amostras dopadas foram realizadas no LPEMC-UEM, em um espectrômetro Varian (Cary 50). As amostras medidas foram polidas opticamente e apresentavam espessura de ~ 1 mm.

4.4 - Espalhamento óptico

O espalhamento é um fenômeno no qual a direção, a frequência, ou a polarização de uma onda eletromagnética é mudada quando esta encontra uma descontinuidade no meio, ou interage com o material em nível atômico ou molecular. O espalhamento é comumente classificado de acordo com o tamanho da partícula ou inhomogeneidade do meio em relação ao comprimento de onda.

O espalhamento de Mie é o espalhamento de uma onda eletromagnética por partículas ou inhomogeneidades no índice de refração do tamanho ou da ordem do comprimento de onda de interesse. No caso dos vidros, tal espalhamento ocorre quando há a presença de cristalitos ou estrias e a luz é predominantemente espalhada à frente.

No espalhamento Rayleigh a luz é frequentemente espalhada isotropicamente, ou seja, em todas as direções. Esta forma de espalhamento ocorre quando ondas eletromagnéticas interagem com partículas com tamanho menor que o comprimento de onda da luz. No vidro,

Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização

este tipo de espalhamento ocorre devido às interações atômicas ou moleculares com o comprimento de onda utilizado, sendo fortemente influenciado pela sua composição. Na Figura 11 temos uma comparação entre a forma de espalhamento de Rayleigh e de Mie.



Figura 11 – Comparação entre espalhamento Rayleigh e espalhamento Mie. ^[31]

Para comparar a qualidade óptica das amostras CAS com a amostra LSCAS, foram realizadas medidas de espalhamento, utilizando a montagem representada pela Figura 12.

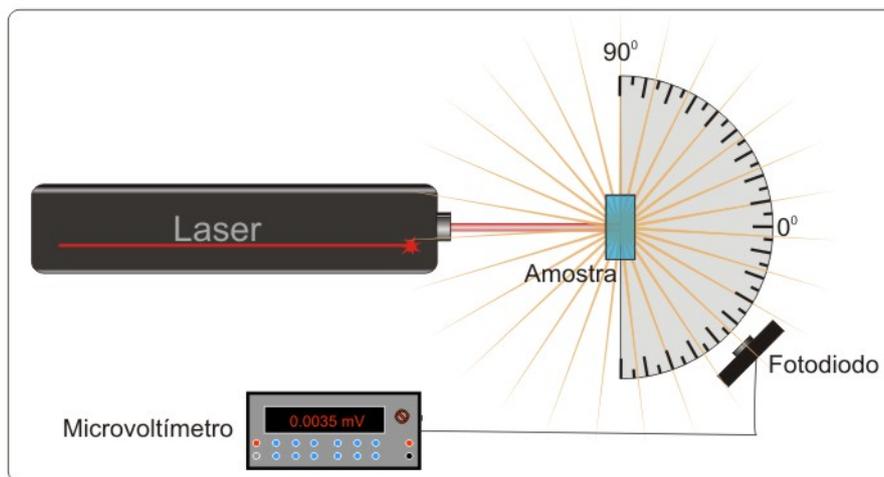


Figura 12 – Montagem para medida de espalhamento óptico

As medidas de espalhamento óptico foram realizadas utilizando um laser de He-Ne (632,8nm), não-polarizado, incidindo perpendicularmente à amostra. Um fotodiodo, ligado em um microvôltemetro, foi utilizado para medir a intensidade do sinal em função do ângulo, o qual foi variado de 10 em 10 graus. As amostras medidas possuíam espessura de ~3mm, e receberam o mesmo polimento óptico. A distância do fotodiodo à amostra (25 cm) foi mantida constante em todos os ângulos.

Para ajuste dos dados experimentais foi utilizada a função de Henyey-Greenstein^[32], a qual é dada pela expressão:

$$I(\theta) = A \left[b + (1 - \theta) \frac{1 - g_{HG}^2}{(1 + g_{HG}^2 - 2g_{HG} \cos \theta)^{3/2}} \right] \quad (4.4)$$

na qual o parâmetro b representa o espalhamento isotrópico (Rayleigh), g_{HG} é a componente que representa a quantidade de luz espalhada a frente (Mie), A é um fator de escala e θ é o ângulo da medida do fotodiodo.

4.5 - Coeficiente de Absorção Óptica (A_e)

O coeficiente de absorção óptica (A_e) foi medido usando três espessuras ($\sim 0,7$, $\sim 1,5$ e $\sim 2,5$ mm) para cada amostra, usando um laser de argônio em $\lambda = 514\text{nm}$, cuja a intensidade do feixe laser foi medida sem amostra (I_0) e logo após a amostra (I).

O coeficiente A_e foi obtido através de um ajuste linear dos valores de $\ln(I/I_0)$ em função da espessura l . Um exemplo está mostrado na Figura 13 para amostra de Ca.30.30, dopada com 5% de Nd_2O_3 . As medidas foram realizadas utilizando 5 potências diferentes para cada espessura, a fim de minimizar os erros nas medidas. A incerteza estimada para o valor de A_e obtida através deste método foi de $\pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$.

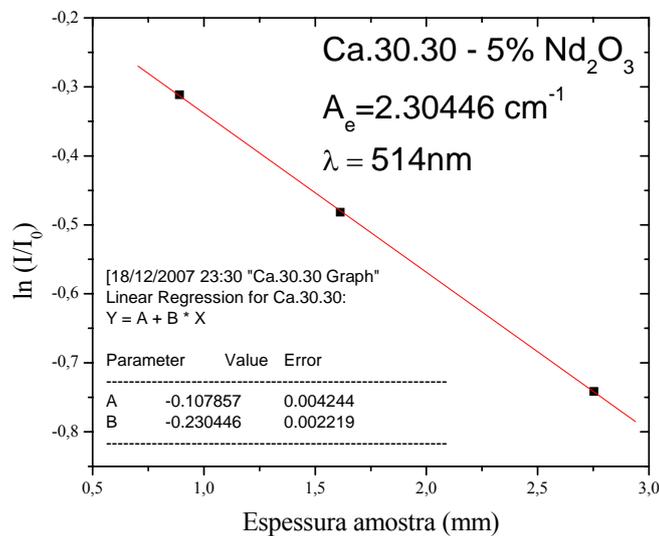


Figura 13 – Ajuste linear de $\ln(I/I_0)$ em função da espessura.

4.6 - Análise Térmica

As temperaturas de transição vítrea (T_g), de início de cristalização (T_x), e temperatura de pico de cristalização (T_p) foram determinadas através de curvas de DTA e DSC. As medidas realizadas nas amostras base (sem dopante) foram feitas na Universidade Estadual de Ponta Grossa-UEPG, utilizando um equipamento comercial Netzsch, STA 409 EP, até 1200 °C em cadinho de alumina. As medidas realizadas nas amostras dopadas foram feitas no Laboratório de Análises Térmicas do COMCAP-UEM, utilizando um equipamento comercial Netzsch, STA 409 PC. As amostras foram medidas até 1200 °C, em cadinhos de alumina, com taxa de aquecimento de 10 K/min, em atmosfera dinâmica de N₂.

A definição das temperaturas de T_g e T_x está sujeita à preferência do experimentador, assim como a escolha da taxa de aquecimento usado no estudo. Desta forma, podem ser encontrados na literatura autores que definem T_x como sendo a temperatura do primeiro máximo no espectro térmico, enquanto outros definem T_x como sendo a extrapolação do início para a primeira exotérmica de cristalização. Neste trabalho as temperaturas de T_g , T_x e T_p estão definidas como apresentado na Figura 14.

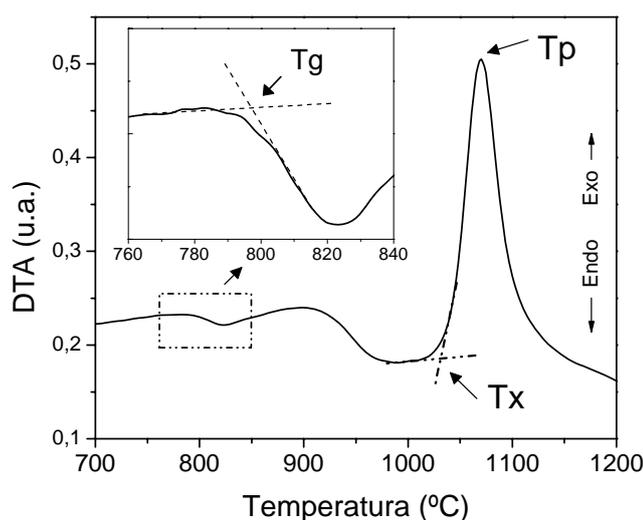


Figura 14 – Curva de DTA para amostra CA.28.34 mostrando temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de pico da cristalização (T_p).

Taxa de aquecimento de 10 K/min

4.7 - Dureza, propriedades elásticas e velocidade do som

As propriedades de dureza (H) e módulo de Young (E) dos vidros CAS foram medidas pelo Prof. Dr. Carlos M. Lepienski, da Universidade Federal de Curitiba, utilizando um nanoindentador XP TM. As amostras medidas foram polidas opticamente e apresentavam espessura de ~ 1 mm. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e a carga máxima usada em cada medida foi de 400mN. No mínimo 9 indentações foram realizadas em cada amostra.

Através dos valores de H , E e usando os valores da densidade, foram calculados outros módulos elásticos (razão de Poisson (ν), o módulo de elasticidade transversal (G), o módulo de elasticidade longitudinal (L), módulo de compressão (B)) e as velocidades do som (longitudinal (V_L), transversal (V_S) e Média(V_m)) usando as relações apresentadas abaixo^[33, 34]:

$$\text{Razão de Poisson} \quad \nu = (1 - 6H/E) / (6H/E + 2) \quad (4.5)$$

$$\text{Módulo de Elasticidade Transversal} \quad G = E / [(1 + \nu)2] \quad (4.6)$$

$$\text{Módulo de Elasticidade Longitudinal} \quad L = 2G(\nu - 1) / (2\nu - 1) \quad (4.7)$$

$$\text{Módulo de Compressão} \quad B = L - 4/3G \quad (4.8)$$

$$\text{Velocidade Som Transversal} \quad V_S = (\rho/G)^{1/2} \quad (4.9)$$

$$\text{Velocidade Som Longitudinal} \quad V_L = (\rho/L)^{1/2} \quad (4.10)$$

$$\text{Velocidade Média Som} \quad V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_L^3} + \frac{1}{V_S^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (4.11)$$

Detalhes sobre o significado físico de tais grandezas podem ser encontrados no apêndice C desta tese.

4.8 - Calor Específico (C_p)

As medidas de calor específico foram realizadas utilizando um calorímetro baseado no método de relaxação térmica, o qual foi construído pelo GEF, assim como o programa utilizado para a aquisição de dados. O método de relaxação térmica consiste em analisar a variação da temperatura na amostra, em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor ao substrato, onde a amostra é fixada^[35]. O substrato está fixado ao reservatório térmico por fios de cobre. Um esquema da montagem é mostrado na Figura 15.

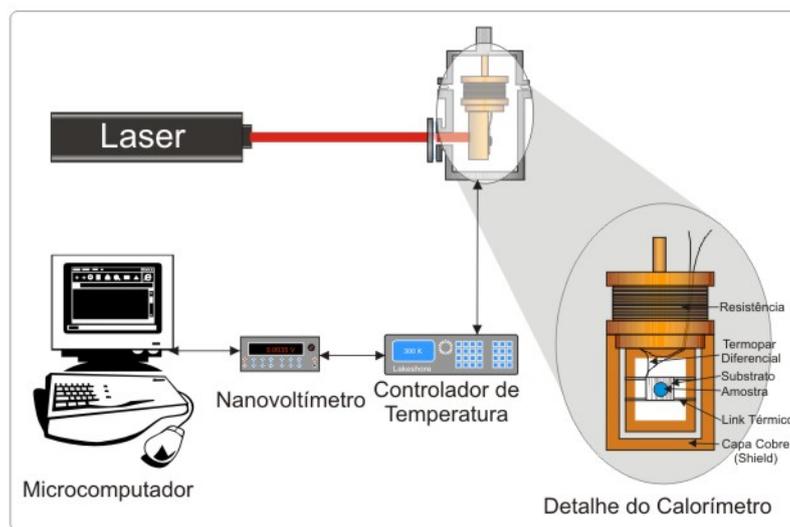


Figura 15 – Montagem experimental para medidas de C_p , com detalhes do calorímetro.

Nesta montagem, um laser de diodo (Coherent, modelo 31-1050, 635nm, potência de até 10mW) é utilizado para gerar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato+amostra) e o reservatório térmico. Essa diferença de temperatura é medida utilizando um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Um controlador de temperatura (Lakeshore, modelo 340) é responsável pela leitura da temperatura do reservatório térmico e pelo controle de temperatura deste. Todo o processo é controlado pelo microcomputador através de uma interface do tipo GPIB. Através do ajuste das curvas de relaxação térmica podemos obter o valor da capacidade térmica do sistema, e assim obter o valor do calor específico para a amostra. Toda montagem e teoria envolvida estão cuidadosamente descritas no apêndice D desta tese.

Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização

Nas medidas realizadas neste trabalho foram utilizados dois calorímetros; um para as medidas na região de baixa temperatura (de 85 a 300K) e outro para a região de alta temperatura (300 a 580K). As amostras medidas possuíam massa entre 30 e 40mg e espessura menor que 1mm, condição experimental para que o tempo de relaxação interno da amostra possa ser desprezado, tornando válido o modelo utilizado para os ajustes.

O sistema foi calibrado utilizando uma amostra padrão de alumínio e amostras padrão de sílica vítrea (Quartzo QS) foram medidas para verificar a confiabilidade do sistema ao medir vidros. O valor de C_p encontrado para a sílica vítrea foi de $0,76 \pm 0,02$ J/gK, enquanto o reportado na literatura é de 0,74 J/gK.

As medidas em baixa temperatura (1,8K a 150K) foram realizadas pelo Prof. Dr. Flávio C. G. Gandra na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) utilizando um calorímetro de relaxação em um sistemas PPMS da Quantum Design.

4.9 - Espectroscopia de Lente Térmica

A técnica de espectroscopia de lente térmica foi utilizada para medidas de difusividade térmica, de propriedades termo-ópticas e na determinação do comportamento da eficiência quântica dos vidros CAS. Na Figura 16 temos a configuração experimental utilizada nas medidas realizadas utilizando a técnica de lente térmica de dois feixes (modo descasado).

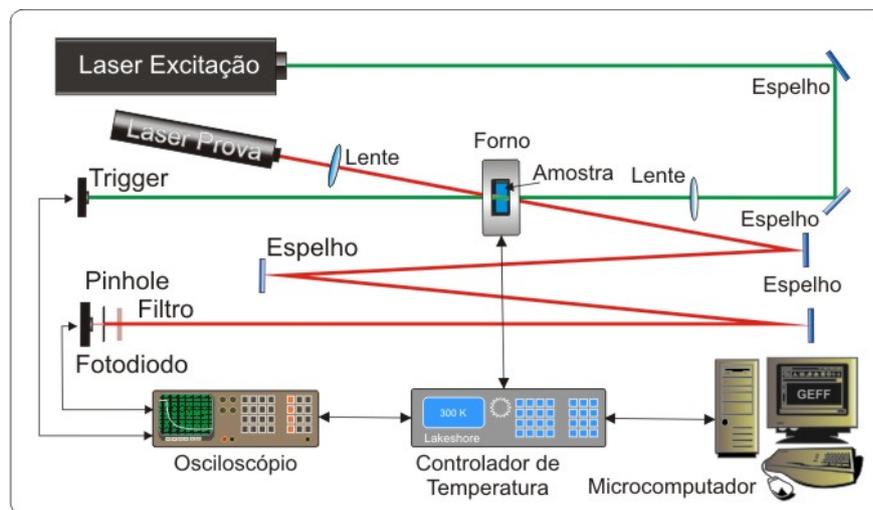


Figura 16 – Diagrama da montagem experimental da espectroscopia de lente térmica

Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização

Nesta montagem a amostra é colocada na posição de mínimo da cintura de um laser de excitação com perfil gaussiano (Ar⁺ laser, 514 nm), de modo a provocar um gradiente de temperatura na amostra. Este gradiente de temperatura gaussiano na amostra induz uma mudança em seu índice de refração, fazendo com que a amostra se comporte como uma lente. Devido à formação desta lente, a propagação do feixe do laser de prova (He-Ne, 632,8nm) na amostra será afetada, resultando em uma variação de sua intensidade $I(t)$. No modelo teórico utilizado para o modo descasado temos que a intensidade do centro do laser de prova no detector pode ser expressa por^[36, 37]:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2 m V}{\left[(1 + 2 m)^2 + V^2 \right] t_c / 2t + 1 + 2 m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (4.12)$$

em que

$$\theta = -\frac{PA_e L}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \phi, \quad (4.13)$$

$$t_c = \frac{\varpi^2}{4D} \quad (4.14)$$

nas quais m e V são parâmetros geométricos do sistema, ϖ é o raio do feixe de excitação, $D = K / \rho C_p$ (cm² s⁻¹) é a difusividade térmica, K (J K⁻¹ cm⁻¹ s⁻¹) é a condutividade térmica, θ é a diferença de fase no centro do feixe de prova induzida pela lente térmica, λ_p é o comprimento de onda do laser de prova, P é a potência do laser de excitação, A_e é o coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser de excitação, $(ds/dT)_{LT}$ é coeficiente térmico da variação do comprimento óptico, L é a espessura da amostra e ϕ é a fração de energia absorvida convertida em calor. A variação da intensidade no detector em função do tempo é adquirida utilizando um osciloscópio digital e os dados são transferidos a um microcomputador para análise. Detalhes sobre a teoria de espectroscopia de lente térmica podem ser encontrados em diversos trabalhos e teses publicados pelo GEFF^[18, 38, 39], com destaque para a tese de doutorado do Prof. Dr. Paulo Roberto B. Pedreira, pelo detalhamento da teoria e do modelo matemático utilizado^[40].

As amostras medidas nesta técnica possuíam espessura de ~1,5mm e foram polidas opticamente. Nas medidas realizadas em função da temperatura, as amostras foram aquecidas

em um forno, utilizando um controlador de temperatura Lakeshore 340, variando a temperatura de ambiente (300K) até 580K, com taxa de aquecimento de 1,5K/min.

4.10 - Coeficiente térmico da variação do caminho óptico $(dS/dT)_T$

Para determinar o coeficiente térmico do caminho óptico $((dS/dT)_T = 1/L(ds/dT))$ utilizamos uma técnica interferométrica, baseada nas múltiplas reflexões em uma placa paralela. Esta técnica foi desenvolvida recentemente em nosso grupo^[19, 41] e vem sendo aplicada com sucesso para medidas de $(dS/dT)_T$ de vidros e cristais ópticos e nas medidas de dn/dt de líquidos^[6, 30, 42, 43]. As amostras medidas, com espessura de ~ 3 mm, foram polidas opticamente de maneira que tivessem suas faces paralelas. Nestas condições a amostra, quando incidida por um feixe de luz, age como um interferômetro de Fabri-Perot. Na Figura 17 temos um diagrama da montagem experimental utilizada.

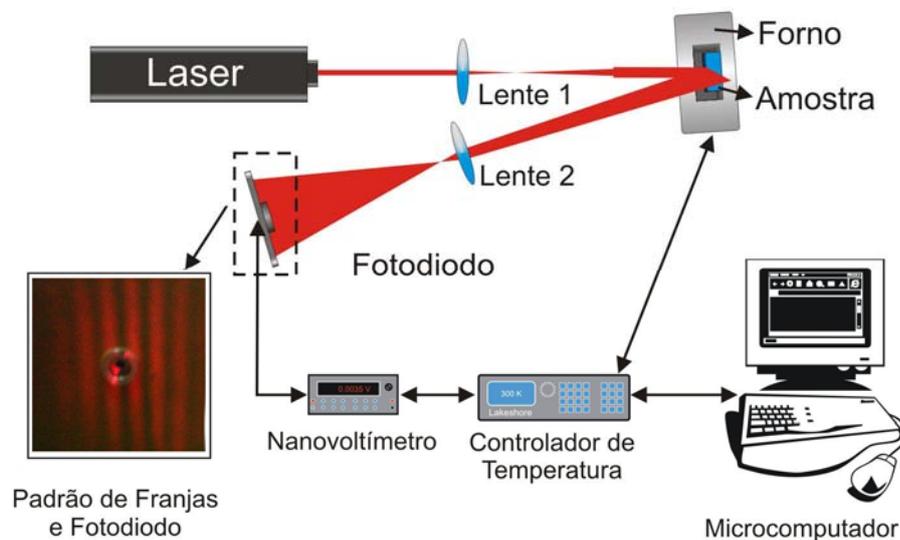


Figura 17 – Diagrama esquemático da configuração experimental. No detalhe a): Franjas de interferência no sensor.

Nesta montagem, utilizamos um laser de He-Ne ($\lambda=632,8$ nm) não-polarizado como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente, de foco de 10cm, colocada a 15cm do laser, incidindo na amostra que está posicionada dentro de um forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30cm da lente. O feixe incide quase que perpendicular à amostra ($\theta \approx 0,8^\circ$ em relação à reta normal à superfície da amostra), de modo

que a reflexão da primeira superfície da amostra venha interferir com a reflexão da segunda superfície. As duas reflexões ainda são expandidas em uma lente convergente, de foco de 3 cm, até atingirem o fotodiodo, que tem um diâmetro de 3mm e está a uma distância de 20 cm da lente. Desta forma, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de aproximadamente 5 mm, de modo que a diferença de intensidade entre máximos e mínimos seja bem definida. É importante ressaltar que nesta montagem o papel de interferômetro cabe à amostra, a qual deve estar polida e com as faces paralelas.

Nesta montagem, a diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos, pode ser escrita como^[44]

$$\Delta s = 2nL \cos \theta' = m\lambda \quad (4.15)$$

na qual n é o índice de refração, L é a espessura da amostra, θ' é o ângulo do feixe refratado com relação à normal e m é o número de comprimento de onda (λ) da luz utilizada equivalente a distância Δs . Considerando a incidência praticamente normal à superfície ($\cos \theta' = 1$) e derivando em relação à temperatura podemos obter que o $(dS/dT)_I$ medido por esta técnica é dado por

$$\left(\frac{dS}{dT} \right)_I = \frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \frac{1}{2L} \frac{d(\Delta s)}{dT} = n\alpha + \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (4.16)$$

na qual n é o índice de refração, α é o coeficiente de expansão térmica linear e (dn/dt) é o coeficiente térmico do índice de refração.

Mais detalhes sobre a montagem e a teoria envolvida na obtenção do $(dS/dT)_I$ podem ser encontrados no apêndice E-2 deste trabalho.

4.11 - Expansão Térmica

As medidas de expansão térmica realizadas nesta tese utilizam a mesma montagem utilizada nas medidas de $(dS/dT)_I$, apresentada na seção acima. A principal diferença está no preparo da amostra, a qual é perfurada e colocada entre lamínulas de microscópio, que funcionam como um interferômetro de Fabry-Perot. Na Figura 18 temos em detalhe o sistema utilizado.

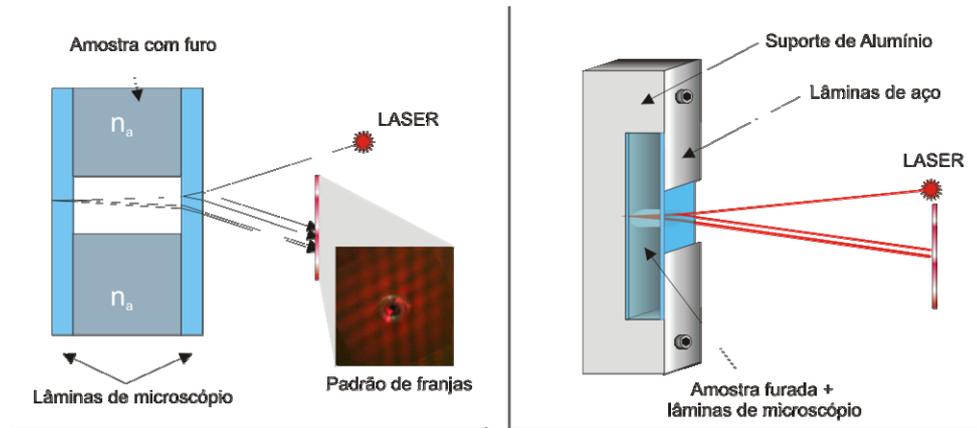


Figura 18 – À esquerda: Amostra perfurada, colocada entre duas lamínulas de microscópio, e as reflexões que ocorrem na superfície das laminas. À direita: Detalhe do suporte da amostra, o qual é colocado no forno.

O conjunto mostrado na Figura 18 é colocado no forno mostrado na Figura 17 e o processo de medida é o mesmo descrito para as medidas de $(dS/dT)_I$. No entanto, o caminho óptico percorrido pela luz é diferente, já que devemos considerar as lâminas de microscópio. Neste sistema, a diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos é dado por^[45]:

$$\Delta s = 2Ln_{ar} + 2\ell n_v \quad (4.17)$$

na qual L é a espessura da amostra e ℓ é a espessura das lamínulas de microscópio, e n_{ar} e n_v são o índice de refração do ar e do vidro, respectivamente.

Diferenciando em relação à temperatura T e dividindo por L , podemos obter que:

$$\frac{1}{L} \frac{d\Delta s}{dT} = 2 \frac{dn_{ar}}{dT} + 2 \frac{n_{ar}}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{2}{L} \frac{d\ell}{dT} n_v + 2 \frac{\ell}{L} \frac{dn_v}{dT} \quad (4.18)$$

na qual, considerando $n_{ar}=1$ e, que a contribuição do coeficiente térmico do índice de refração do ar e do caminho óptico das lamínulas se cancelam^[45], temos que

$$\frac{1}{2L} \frac{d(\Delta s)}{dT} = \frac{dS}{dT} \approx \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} = \alpha \quad (4.19)$$

As amostras medidas neste trabalho apresentavam espessura de $\sim 3-4$ mm e, assim como para a medida de $(dS/dT)_I$, foram polidas até atingir um paralelismo da ordem do comprimento de onda utilizado (632nm), requisito necessário para que tenhamos franjas de

interferência. Mais detalhes sobre a técnica e a teoria envolvida para obtenção do coeficiente de expansão térmica estão descritos no apêndice E-3 desta tese.

4.12 – Luminescência

Os espectros de luminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 foram obtidos utilizando a montagem experimental representada pela Figura 19.

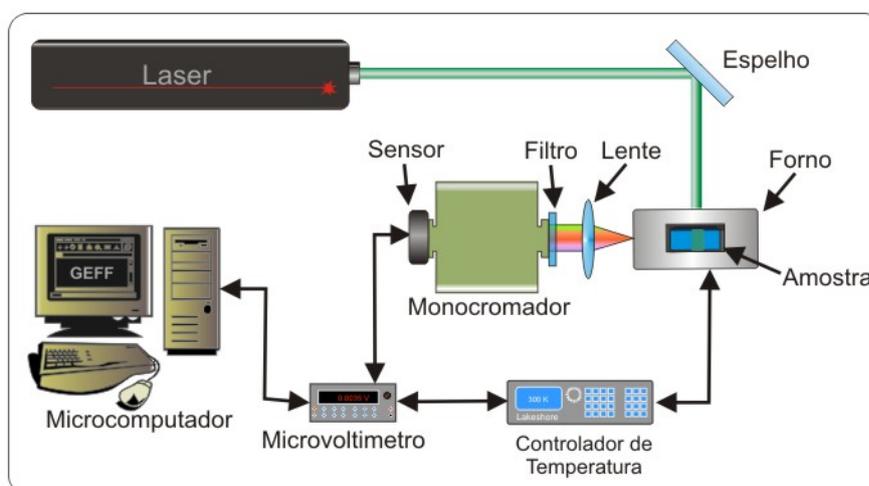


Figura 19 – Diagrama da montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de luminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 .

As amostras medidas possuíam espessura entre 3 e 4mm, e receberam igual polimento óptico. As amostras foram posicionadas dentro de um forno, controlado por um controlador de temperatura Lakeshore 340. Desta maneira pudemos obter os espectros desde a temperatura ambiente (300 K) até 580 K, estabilizando a temperatura a cada 30 graus. Um laser de argônio (514nm) foi utilizado para excitação da amostra, sendo o feixe incidido perpendicularmente à superfície da mesma. A radiação emitida pela amostra era coletada lateralmente, através de um furo no forno, e colimada com o auxílio de lentes para obter um máximo de sinal no detector, o qual era posicionado na saída do monocromador (Oriel 77250, 1/8 m). Um filtro para eliminar possível espalhamento do feixe de excitação foi utilizado na entrada do monocromador.

Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização

Nesta configuração o sinal adquirido pelo detector é coletado por um microvoltímetro (Agilent, 3182) e um micro-computador é responsável pelo controle do monocromador e pela aquisição dos dados, de forma que podemos obter a intensidade da luminescência da amostra em função do comprimento de onda. Um espectro do laser foi realizado antes de todas as medidas com o objetivo de checar o alinhamento e a calibração do monocromador. Este procedimento é muito importante para garantir que não haja deslocamento na posição dos picos encontrados nos espectros de luminescência obtidos.

Como a resposta do fotodiodo de *Si* não é linear, principalmente entre 800 e 1200nm, região de interesse para as medidas de luminescência do Nd, as intensidades dos espectros foram corrigidas com a curva de resposta do sensor.

4.13 - Tempo de vida

As medidas de tempo de vida de luminescência foram realizadas utilizando a montagem representada pela Figura 20.

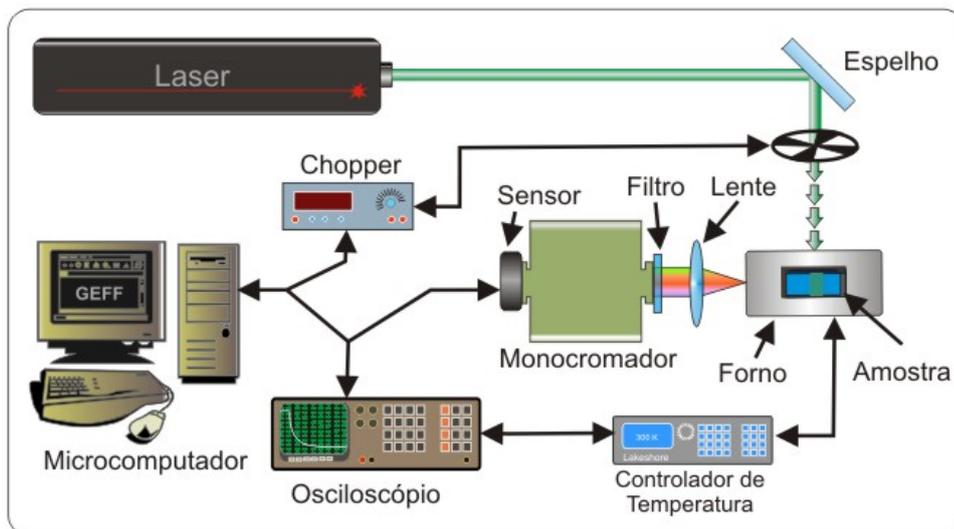


Figura 20 - Diagrama da montagem experimental utilizada para obtenção do tempo de vida de luminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 .

Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização

A montagem apresentada na Figura 20 é semelhante à utilizada para as medidas de espectro de luminescência. Entretanto, o microvoltímetro foi substituído por um osciloscópio digital (HP, mod. 54615B, 500MHz) e um modulador mecânico (*chopper*) foi adicionado à montagem. Desta maneira, utilizando o disparador (*trigger*) interno do osciloscópio, pudemos adquirir um sinal transiente do tempo de vida de emissão da amostra. Um total de 64 transientes foi adquirido pelo osciloscópio e a média obtida era transferida ao computador. As medidas foram realizadas com o monocromador fixo na posição de maior intensidade de emissão, determinada anteriormente pelas medidas de espectro de luminescência. No caso das amostras de vidro dopadas com Nd_2O_3 foram realizadas medidas de tempo de vida nos picos de $\sim 900\text{nm}$ e $\sim 1064\text{nm}$. As medidas foram realizadas em temperaturas variando de ambiente (300K) até 580K, utilizando as mesmas amostras utilizadas na medida de luminescência.

Na Figura 21, temos uma curva característica do tempo de vida de luminescência. O valor do tempo de vida é obtido através do ajuste de uma exponencial simples, conforme mostrado na figura.

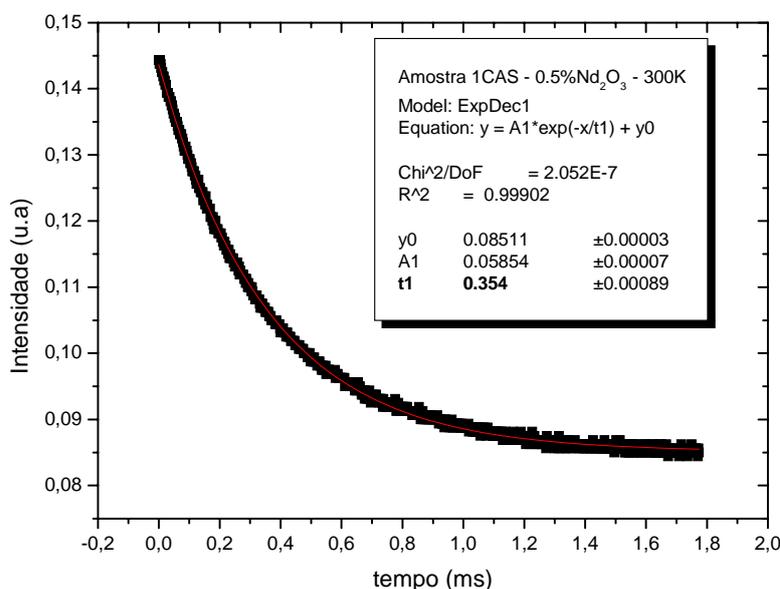


Figura 21 – Curva de decaimento do tempo de vida para Amostra 1-CAS, dopada com 0,5% em massa de Nd_2O_3 , em 300 K.

Capítulo 5 – Resultados e discussão

5.1 – Vidros Base

Nesta fase do trabalho foram preparadas diferentes amostras de vidro no sistema $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ com o objetivo de estudar a habilidade de formação de vidros em função da concentração de SiO_2 . As amostras foram preparadas a partir da composição base do vidro LSCAS (7% em massa de SiO_2), aumentando a quantidade de SiO_2 até ~40% em massa. Este limite superior foi estabelecido quando verificamos dificuldades em obter as condições ideais de preparo para amostra Ca.25.39.

No diagrama de fase mostrado na Figura 8, podemos verificar que as amostras preparadas em vácuo, com temperatura de fusão de até 1700 °C, com SiO_2 entre 14 e 29% em massa apresentaram cristalização total. Entretanto, em um trabalho anterior, Shelby^[46] apresenta um diagrama de fase onde amostras de vidro com SiO_2 entre 10 e 40% em massa foram obtidas (figura 4 – capítulo 1). Neste estudo as amostras de Shelby foram preparadas em ar (*room atmosphere*) e em cadinho de platina e não foram verificadas cristalização em todo o intervalo citado. Portanto, nossas observações de cristalização entre 14 and 29% (em massa) sugerem que as condições de preparação podem afetar o processo de vitrificação. As amostras Ca.34.26 e Ca.26.30 apresentaram separação de fase, com a última apresentando alto nível de cristalização. Estas amostras, assim como a Ca.25.39, foram adotadas por nós como indicativas de uma região limite de fácil formação de vidros, quando preparadas em vácuo e em até 1700 °C. Neste trabalho apenas as amostras que apresentaram vitrificação tiveram suas propriedades físicas analisadas. Estas amostras não apresentam coloração (mesmo quando preparadas com material comum), são altamente transparentes, e sem estrias ou cristalitos visíveis.

Os espectros de transmitância óptica no UV-VIS e IR das amostras de vidros CAS e LSCAS estão apresentados na Figura 22.

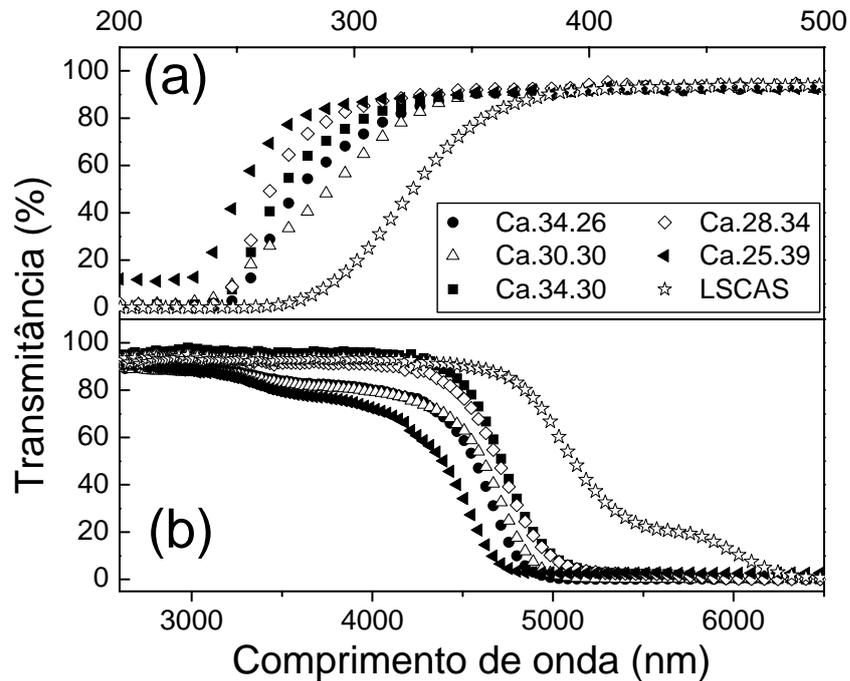


Figura 22 – Transmitância óptica no UV-VIS (a) e no Infravermelho (b).
Deslocamento da janela de transmitância com o aumento da SiO_2

Na Figura 22 podemos verificar que a preparação das amostras em vácuo eliminou a forte banda de absorção de hidroxilas (OH) no infravermelho médio, que ocorre entre 2.8 and 4 μm . Os espectros mostram também que o aumento da SiO_2 provocou um deslocamento na janela de transmitância, diminuindo a transmitância no IR (infravermelho) e aumentando a transparência no UV (ultravioleta). A amostra Ca.25.39, que apresenta maior quantidade de sílica, apresentou também a maior variação, com um corte na transmitância no UV abaixo de 250nm e um corte no IR em torno de 4.5 μm .

A dependência na concentração de sílica também foi observada nos resultados de índice de refração, mostrados na Figura 23, na qual podemos ver que o índice de refração decresce com o aumento da concentração de SiO_2 . Este comportamento está de acordo com os dados reportados por Shelby^[46], para composições similares preparadas em ar.

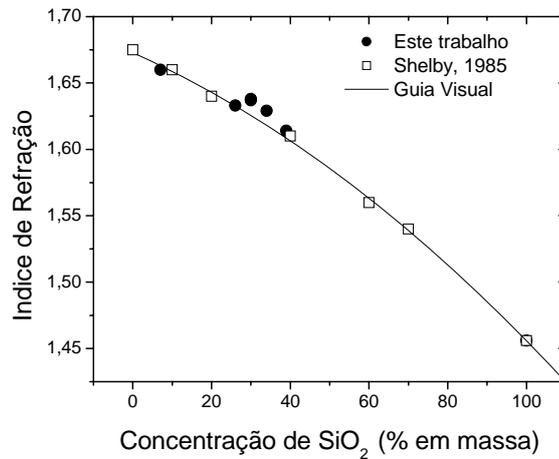


Figura 23 – Índice de Refração em função da concentração de SiO₂. Os quadrados referem-se a medidas obtidas por Shelby^[46], para amostras preparadas em ar com razão Al₂O₃/CaO = 0,5.

Como mostrado em trabalhos anteriores^[20, 22, 46, 47], esta redução no índice de refração é uma indicação da redução no número de oxigênios não-ligados (*NBO*) na amostra, decrescendo conseqüentemente a polarização eletrônica.

Os valores da dureza *H* e do modulo de Young *E*, obtidos através de nanoindentação, são apresentadas na Tabela 5. Para melhor visualização, estes valores são apresentados em função da concentração de SiO₂ na Figura 24.

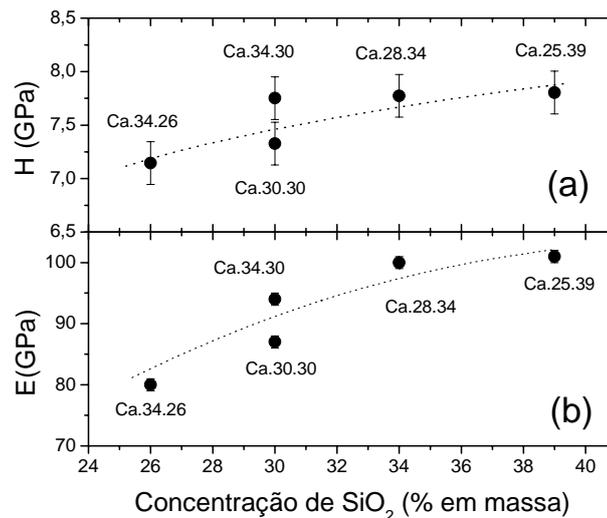


Figura 24 – (a) - Dureza (*H*) e (b) - Modulo de Young em função da concentração de SiO₂.

As linhas são apenas guias visuais.

Os valores da dureza e do módulo de Young das amostras de vidro CAS (30% ou mais de SiO₂) sofreram uma redução (<10%) quando comparadas com a amostra de vidro LSCAS (7% em massa de SiO₂). Entretanto, as amostras de vidro CAS preparadas apresentaram um aumento com a concentração de sílica, como mostrado na Figura 24. A amostra Ca.34.26, que apresentou separação de fase, apresentou os mais baixos valores de dureza e módulo de Young.

As temperaturas T_g e T_x foram determinadas como indicadas na Figura 14 e estão apresentadas na Tabela 5, assim como o valor $T_x - T_g$. Embora seja um parâmetro muito estudado, é importante considerar que a T_g não é uma propriedade intrínseca dos vidros. Se forem obtidas por métodos diferentes, como análise térmica diferencial ou curvas de expansão térmica, os valores obtidos serão similares, mas não idênticos. O mesmo ocorre quando para valores de T_g obtidos com diferentes taxas de aquecimento, em qualquer das técnicas. De qualquer forma, T_g é um importante indicador da temperatura aproximada na qual o líquido se torna sólido no resfriamento, ou reciprocamente, a qual o sólido começa a apresentar comportamento viscoelástico no aquecimento^[9].

Tabela 5 – Código e composição das amostras matriz, índice de refração, dureza, módulo de Young, temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e $T_x - T_g$.

Amostra	Composição (% em massa)				n (±0.001)	H GPa (±0.2)	E GPa (±1)	T _g (°C) (±5)	T _x (°C) (±5)	T _x -T _g (°C) (±10)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO						
LSCAS	47,4	41,5	7	4,1	1,661	8,3	110	841	1058	217
Ca.34.26	35,9	34,3	25,7	4,1	1,633	7,1	80	802	982	180
Ca.30.30	35,9	30	30	4,1	1,638	7,3	87	805	975	170
Ca.34.30	31,9	34	30	4,1	1,637	7,7	94	799	1025	226
Ca.28.34	34	27,9	34	4,1	1,629	7,8	100	802	1028	226
Ca.25.39	31,4	25,5	39	4,1	1,614	7,8	101	780	1023	243
SiO ₂ *	-	-	100	-	1,457	5,7	73	1120	1215	95
Q-88 ⁺	-	-	-	-	1,555	4,3	72	366	-	-

* Catálogo VLOC^[48], ⁺ Vidro Fosfato Kigre, Ref. ^[49]

A T_g para as amostras CAS apresentaram uma redução entre 5% e 7% em relação à amostra LSCAS. Entre as amostras de vidro CAS podemos verificar que a amostra com maior concentração de SiO₂ apresentou o menor T_g , de 780 °C. Vários autores^[21, 22, 28] têm observado que o aumento da quantidade de SiO₂, para concentrações maiores que 20 mol%, causa uma diminuição nos oxigênios não-ligados e uma diminuição nos valores de T_g .

Capítulo 5 - Resultados e discussão

O valor T_x-T_g é reportado na literatura^[9, 50] como sendo uma medida da estabilidade vítrea, ou seja, da resistência à nucleação e cristalização de um vidro durante o aquecimento. Assim, quanto maior o seu valor mais estável o vidro. Este parâmetro é muito importante em processos que envolvem a reformação de um vidro, como por exemplo, a preparação de fibras ópticas por puxamento de uma pré-forma. Nossos resultados mostraram significantes variações no valor T_x-T_g , entre 170 K para a amostra de Ca.30.30 e 243 K para a amostra Ca.25.39. Observando os resultados apresentados podemos verificar que, para as amostras CAS, o aumento da concentração de SiO₂ aumentou a estabilidade vítrea. Estes resultados sugerem que as amostras Ca.34.30, Ca.28.34 e Ca.25.39 estão entre as que apresentam maior estabilidade vítrea.

Na Tabela 6 estão apresentadas propriedades térmicas, densidade e $(dS/dT)_I$ dos vidros CAS, bem como do vidro LSCAS e da sílica fundida, para comparações.

O valor do calor específico para as amostras de vidro CAS apresentaram ligeiras diferenças entre si, dentro do erro de nossas medidas, apresentando um valor médio de ~0,81 J/gK. Comparando este valor com o encontrado para a amostra LSCAS (0,85 J/gK) verificamos que a redução é da ordem de 5%. Esta redução também foi verificada na densidade, na difusividade térmica e, conseqüentemente na condutividade térmica, a qual apresentou uma redução de ~10% em relação a amostra de referência LSCAS.

Os valores de $(dS/dT)_I$ para as amostras de vidro CAS, LSCAS e SiO₂, em temperatura ambiente, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Densidade, calor específico C_p , difusividade térmica D , condutividade térmica K , $(dS/dT)_I$. Parâmetros b e g_{HG} obtidos através do ajuste da função de Henyey-Greenstein para espalhamento Rayleigh e Mie, respectivamente

Amostra	ρ	C_p	D	K	$(dS/dT)_I$	b	g_{HG}
	(g/cm ³) (±0,01)	(J/gK) (±0,02)	(.10 ⁻³ cm ² /s) (±0,5)	(mW/cmK) (±0,8)	(.10 ⁻⁶ K ⁻¹) (± 0,5)	Rayleigh	Mie
LSCAS	2,92	0,85	5,3	13,1	19,6	0,4408	0,39624
Ca.34.26	2,86	0,81	5,3	12,2	16,5	-	-
Ca.30.30	2,85	0,80	4,9	11,2	16,1	0,20536	0,28629
Ca.34.30	2,85	0,83	5,0	11,8	15,7	0,1715	0,29531
Ca.28.34	2,86	0,81	5,0	11,6	15,9	0,16282	0,28703
Ca.25.39	2,87	0,80	4,9	11,2	15,0	-	-
SiO ₂ *	2,20	0,74	8,47	13,8	12**	-	-

* Catalogo VLOC ref [48]- ** Ref. ^[19]

Capítulo 5 - Resultados e discussão

O dS/dT é um parâmetro que descreve a defasagem da frente de onda de um laser ao passar por um meio submetido a uma variação térmica, e pode fornecer importantes informações sobre o índice de refração, o coeficiente de expansão térmica, a polarizabilidade eletrônica e o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) destes materiais. Em materiais ópticos sujeitos a grandes variações de temperatura, como meios ativos para lasers de estado sólido, janelas ópticas, espelhos para telescópios, etc., é importante conhecer o comportamento do dS/dT em função da temperatura, visto que alguns materiais têm sua utilização em um determinado intervalo de temperatura. No caso de lasers de estado sólido, por exemplo, é desejável que o meio ativo possua um dS/dT baixo, pouco sensível a variações de temperatura, evitando assim efeitos como a autofocalização do laser. Por outro lado, dispositivos fotônicos e chaves ópticas requerem materiais com altos valores de dS/dT .

Na Figura 25, à esquerda, apresentamos o $(dS/dT)_I$ medido em função da temperatura para as amostras de vidros CAS, bem como para a amostra LSCAS e Quartzo QS (sílica fundida).

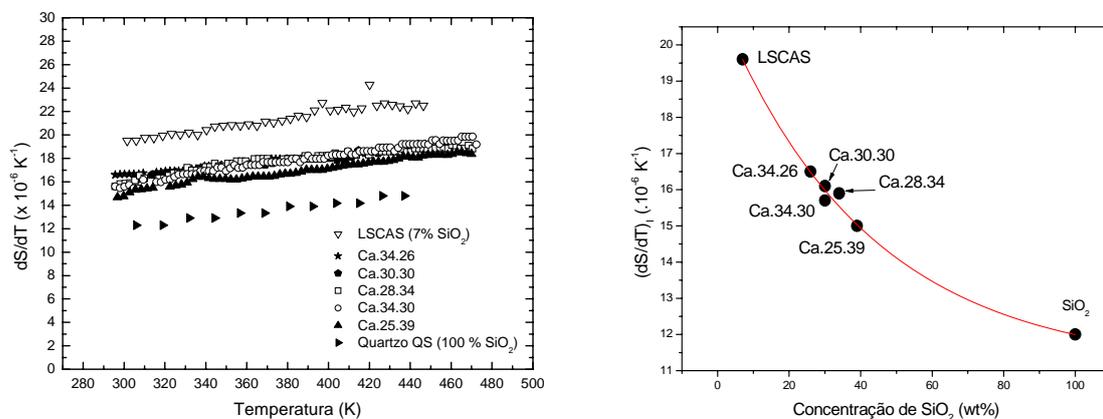


Figura 25 - – À esquerda: $(dS/dT)_I$ em função da temperatura para as amostras de vidro CAS, LSCAS e sílica fundida. À direita: Comportamento do $(dS/dT)_I$ (em 30 °C) em função da concentração de SiO₂. Redução exponencial no valor do $(dS/dT)_I$ com a adição de SiO₂

Os valores de $(dS/dT)_I$ apresentaram um aumento em função da temperatura da ordem de 20% para as amostras de CAS e LSCAS e de 25 % para a amostra de SiO₂, de temperatura ambiente (300K) até 480K. Conhecer este comportamento é muito importante para o desenvolvimento de sistemas ópticos tais como lasers de estado sólido, onde o meio ativo pode alcançar temperaturas de até 420K^[51, 52]. Este aumento no $(dS/dT)_I$ com o aumento

Capítulo 5 - Resultados e discussão

da temperatura pode gerar efeitos indesejáveis nestes sistemas, como distorção do feixe laser ou auto-focalização. Na Figura 25, à direita, verificamos que os valores de $(dS/dT)_I$ das amostras medidas neste trabalho apresentaram um decaimento exponencial com o aumento da concentração de SiO_2 . As amostras de vidro CAS apresentaram uma redução média no $(dS/dT)_I$ de 20%, em relação a amostra de LSCAS. É importante enfatizar que uma redução desta ordem é muito importante em um vidro candidato a meio ativo em lasers de estado sólido.

Na Figura 26 apresentamos o número de oxigênios não-ligados por tetraedro (AlO_4) em função da concentração de SiO_2 .

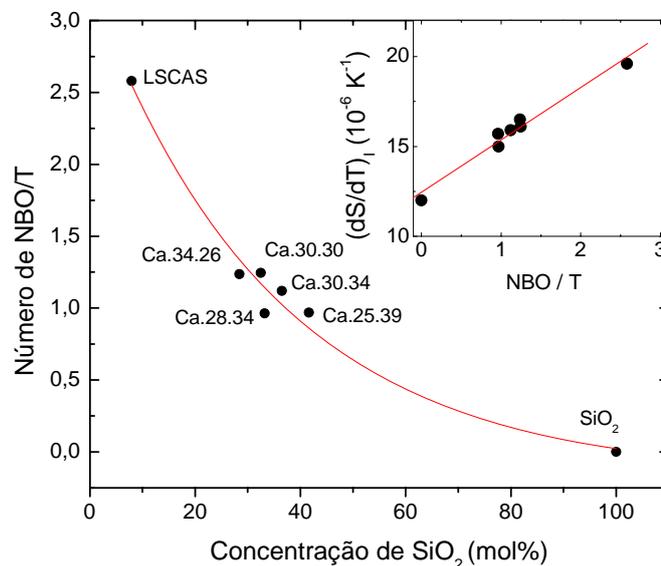


Figura 26 – Número de oxigênios não-ligados por tetraedro (NBO/T) em função da concentração de SiO_2 . No detalhe mostramos o comportamento de $(dS/dT)_I$ em função de NBO/T .

O número de NBO/T foi calculado para cada composição utilizando a equação (2.1), mostrada na página 35 deste trabalho. Como discutido por muitos autores^[22, 24, 46], o aumento da quantidade de SiO_2 na composição das amostras causa uma diminuição nos oxigênios não-ligados, como verificado na Figura 26. Esta diminuição nos NBO causa um aumento na conectividade da rede, o qual reflete diretamente nos resultados observados para o índice de refração, a dureza e módulo de Young, a temperatura de transição vítrea T_g , em função da concentração de SiO_2 . Além disso, o comportamento dos valores de $(dS/dT)_I$ em função da concentração SiO_2 também pode ser atribuído a este fato, já que o $(dS/dT)_I$ depende, como já comentado, do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica, da polarizabilidade

eletrônica e do dn/dT . A relação entre $(dS/dT)_I$ e o NBO/T pode ser melhor observada no detalhe da Figura 26.

Para comparar a qualidade óptica das amostras CAS com a amostra LSCAS, foram realizadas medidas de espalhamento, utilizando o procedimento descrito no capítulo anterior e a função de Henyey-Greenstein para ajuste dos dados experimentais. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 27 e na Tabela 6.

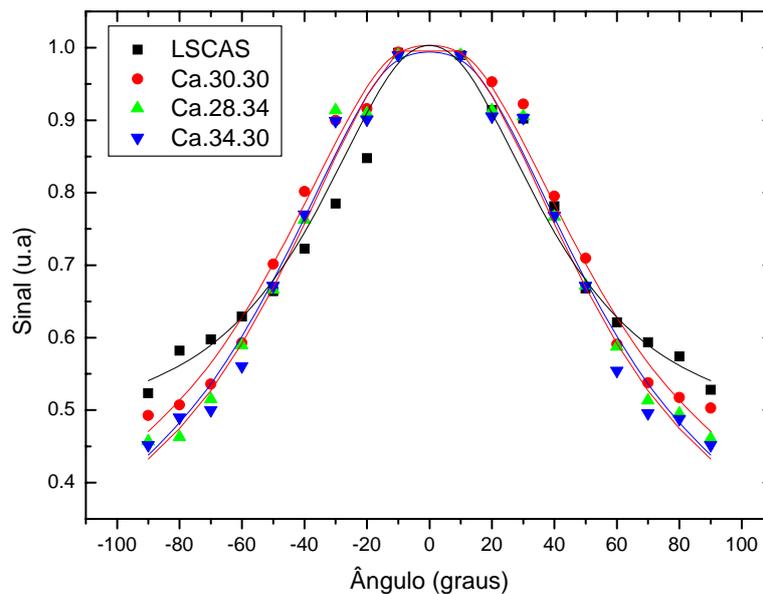


Figura 27 – Medida de espalhamento óptico: sinal do fotodiodo em função do ângulo.

Os resultados apresentados na Figura 27 e na Tabela 6 mostram que tanto o parâmetro b quanto g_{HG} diminuem com o aumento da concentração de SiO_2 , demonstrando que as amostras de vidro CAS analisadas possuem um espalhamento menor do que a amostra LSCAS. Uma redução no espalhamento é altamente desejável em um vidro candidato a meio ativo em lasers de estado sólido, uma vez que o espalhamento óptico dentro da cavidade diminui a eficiência laser do sistema.

Dentre as amostras analisadas, a amostra Ca.28.34 foi escolhida para os primeiros testes com o dopante por apresentar um bom conjunto de resultados, dentre os quais transparência no IR até $\sim 5\mu m$, baixo $(dS/dT)_I$, menores valores para os parâmetros de espalhamento, alta dureza e módulo de Young, boa estabilidade vítrea e facilidade de formação.

5.2 – Vidros Dopados com Nd_2O_3

As amostras apresentadas na primeira fase deste trabalho foram preparadas com material comum, com pureza entre 98 e 99,8%. Após a escolha da amostra base, decidimos preparar duas séries de amostras dopadas com Nd_2O_3 ; uma com material comum (com pureza entre 98 e 99,8%) e outra com material puro ($> 99,99\%$). Os objetivos nesta fase eram comparar como a dopagem e a pureza do material afetariam as propriedades da amostra base.

A primeira série (1-CAS) foi preparada utilizando a composição da amostra Ca.28.34 utilizando material comum, exceto pelo Nd_2O_3 (99,99% pureza). Nesta série as amostras dopadas foram obtidas substituindo a SiO_2 e a Al_2O_3 pelo Nd_2O_3 em até 5% em massa. As amostras foram preparadas seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente para as amostras base.

A segunda série de vidros (2-CAS) foi preparada com material puro. Entretanto, devido a mudança no material, não conseguimos encontrar as condições ideais de preparo utilizando a composição da amostra Ca.28.34. Desta forma, a série 2-CAS foi preparada a partir da amostra Ca.30.30, cuja combinação de propriedades mostrou-se muito similar a amostra Ca.28.34. Nesta série as amostras dopadas foram obtidas substituindo o Al_2O_3 pelo Nd_2O_3 em até 5% em massa, como apresentado na Tabela 7.

Durante a preparação das amostras dopadas verificamos que a adição do dopante causou pequenas alterações na temperatura de fusão, a qual teve de ser reduzida em função do aumento do dopante. Estas pequenas alterações na temperatura de fusão causaram problemas como o observado na figura 9, onde a amostra aderiu ao cadinho durante o choque térmico. Como estas amostras nunca haviam sido preparadas no GEF, o procedimento adotado foi de efetuar o choque térmico com uma temperatura abaixo da usual, em torno de 1450°C , com o objetivo de verificar a condição da amostra. Esta temperatura era elevada em $\sim 30^\circ\text{C}$ até que a condição ideal fosse encontrada, ou seja, que obtivéssemos uma amostra vítrea sem a presença de cristalitos. Algumas amostras tiveram de ser preparadas até 4 vezes, até que a condição ideal de temperatura e tempo de fusão fosse encontrada. Este procedimento minimiza as chances de ocorrer problemas de reação da amostra com o cadinho. Fotos das

Capítulo 5 - Resultados e discussão

amostras obtidas estão apresentadas na Figura 28, onde podemos ver um aumento gradual na coloração com o aumento da concentração de Nd_2O_3 .

A composição das séries de amostras preparadas, o grau de pureza dos materiais utilizados e a concentração de dopante estão apresentados na Tabela 7. O (X) no código das amostras refere-se quantidade de dopante utilizado.

Tabela 7 – Composição, pureza e concentração das amostras preparadas.

Série	Pureza do Material %	Composição (% em massa)	Concentração Nd_2O_3
1-CAS(X)	Comum (98 a 99,8)	34 CaO, $(27,9 - X/2)\text{Al}_2\text{O}_3$, $(34 - X/2)\text{SiO}_2$, 4,1 MgO, $X\text{Nd}_2\text{O}_3$	X=0, 0,5, 1, 2, 3, 5
2-CAS(X)	Puro (> 99,99)	35,9 CaO, $(30 - X)\text{Al}_2\text{O}_3$, 30 SiO_2 , 4,1 MgO, $X\text{Nd}_2\text{O}_3$	X=0, 0,5, 1, 2, 3, 5

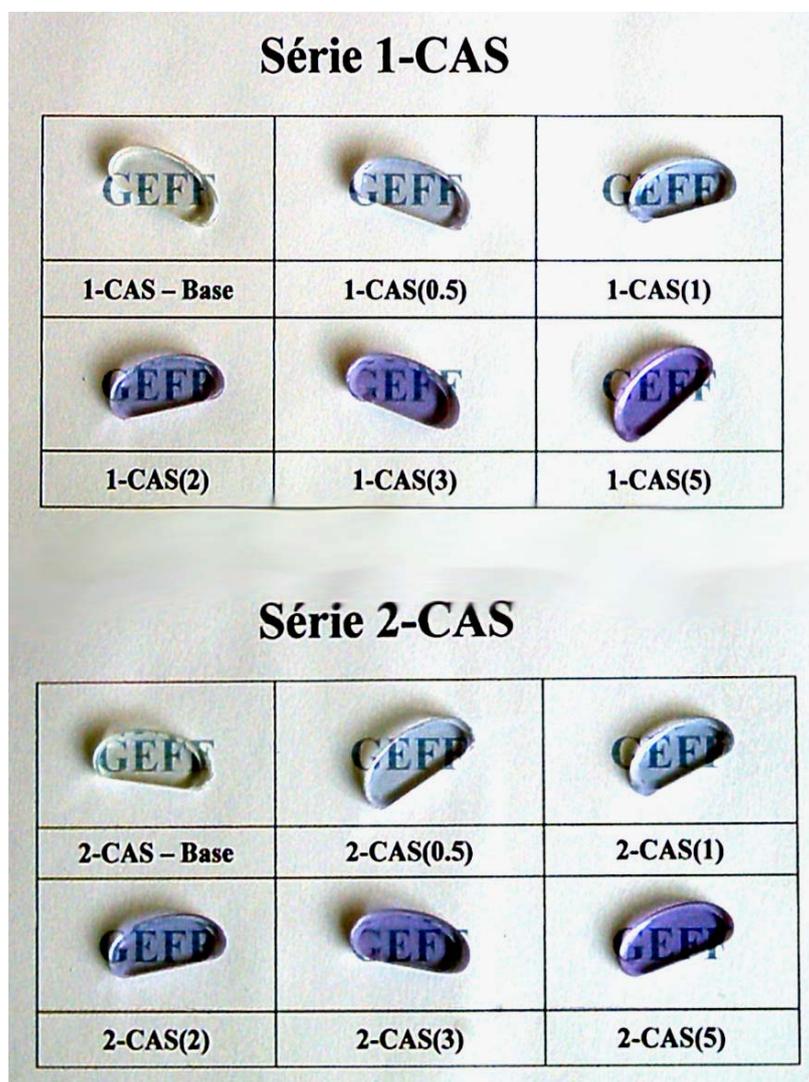


Figura 28 – Amostras dopadas com Nd_2O_3

A solubilidade do dopante Nd_2O_3 nos vidros CAS foi testada até 5% em massa, sem afetar a formação de vidro. Algumas amostras, como a 2-CAS(3), apresentaram pequenos cristaltos superficiais. Estes foram atribuídos às condições de preparo e não à influência do dopante, já que a amostra 2-CAS(5) não apresentou evidência de cristaltos visíveis.

5.2.1 – Espectro de Absorção UV-VIS

Na Figura 29 apresentamos um espectro de absorção no UV-VIS, de 200 a 1000nm, medido para amostras de vidros CAS e LSCAS dopadas com 2% em massa de Nd_2O_3 .

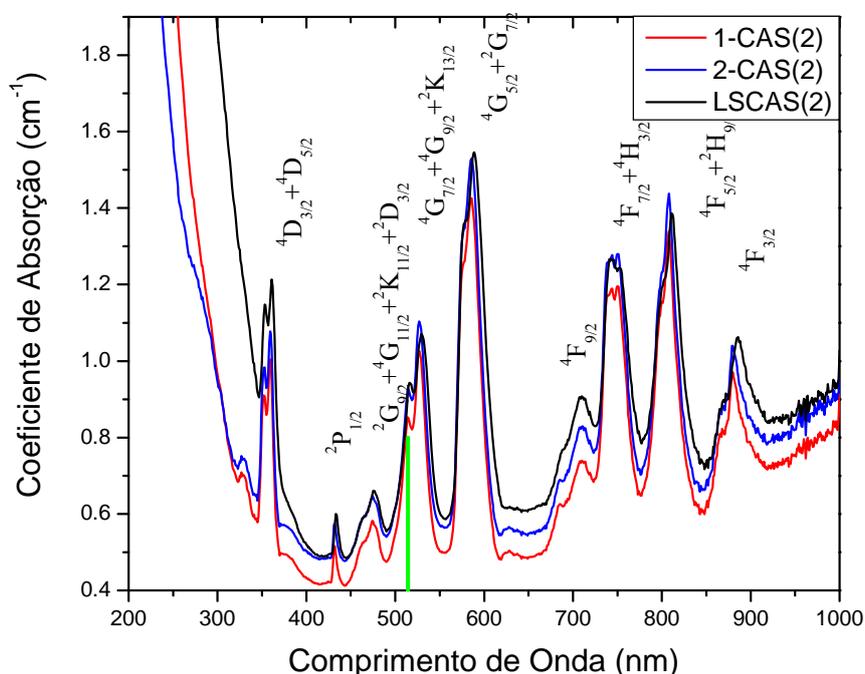


Figura 29 – Espectros de absorção para amostras de vidros dopados com 2% em massa de Nd_2O_3

Como já verificado para as amostras base, a adição de SiO_2 nas amostras de vidros CAS causou um deslocamento da janela óptica para comprimentos de onda mais baixos. Entretanto, a amostra 1-CAS(2) possui maior quantidade de SiO_2 que a amostra 2-CAS(2), a qual apresentou um deslocamento maior para o UV. Este deslocamento, que pode ser atribuído ao material utilizado (puro), é também observado nas amostras de LSCAS quando preparadas com material puro.

5.2.2 - Coeficiente de Absorção Óptica A_e

O coeficiente de absorção óptica, A_e , é uma propriedade importante em sistemas laser, pois seu desempenho depende da habilidade de absorver uma pequena fração da energia que atravessa o sistema^[53]. Entretanto, o coeficiente de absorção óptica é uma medida difícil de ser determinada, em especial nas amostras base (sem dopantes) ou com baixa concentração de dopantes. Além disso, o coeficiente de absorção óptica permite também verificar se a dopagem de um determinado íon foi realmente eficaz. No caso de um aumento linear na concentração de Nd^{3+} deveremos ter um aumento também linear no coeficiente de absorção óptica, garantido que o dopante entrou na estrutura do vidro, ou seja, que não houve perdas durante a fusão por volatilização^[7].

A inserção de dopante nas amostras foi confirmada por medidas de coeficiente de absorção óptica A_e , em $\lambda=514$ nm, o qual apresentou um aumento linear com a concentração de Nd_2O_3 , como mostrado na Figura 30.

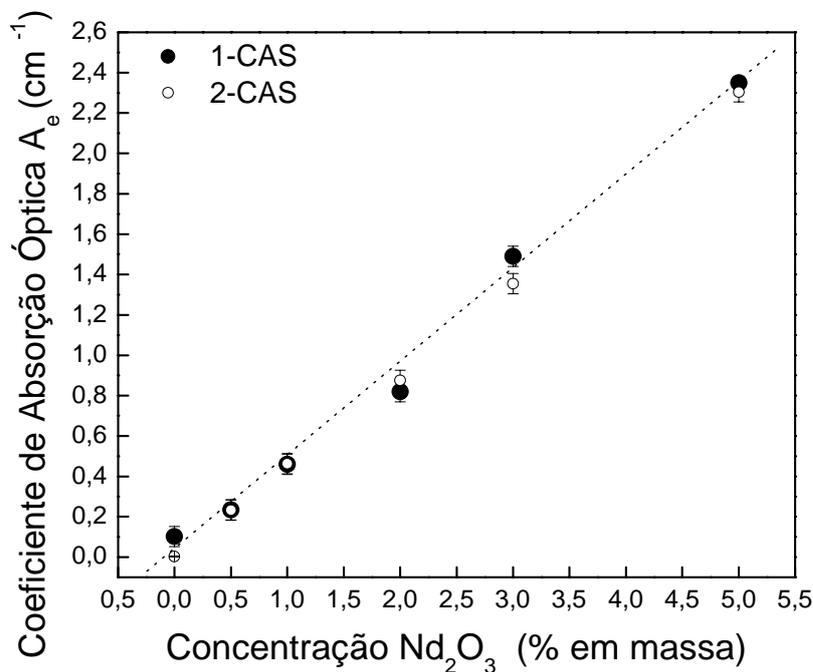


Figura 30 – Coeficiente de Absorção Óptica, em $\lambda=514$ nm, em função da concentração de Nd_2O_3 . A linha tracejada é apenas um guia visual

Nenhuma diferença significativa nos valores de A_e entre as séries foi verificada devido as diferentes composições ou a pureza do material, dentro do erro experimental de nossas medidas.

5.2.3 - Densidade

Os efeitos da concentração de Nd_2O_3 na densidade são mostrados na Figura 31.

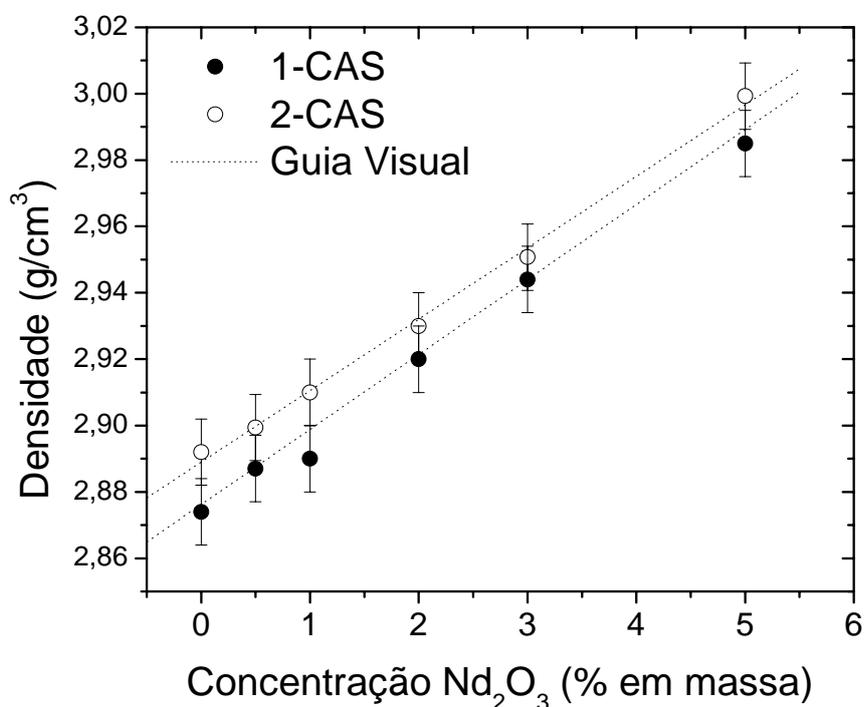


Figura 31 – Densidade em função da concentração de Nd_2O_3 mostrando aumento linear.

Na figura acima podemos verificar um aumento linear na densidade de 4%, com a concentração de Nd_2O_3 , até 5% em massa. Este aumento pode ser explicado simplesmente pela comparação das massas relativas do íon terra-rara com os outros íons no vidro^[54]. O pequeno deslocamento nos valores da densidade observado para as séries ocorre devido as diferentes composições das amostras. O efeito da mudança de composição pode ser visto mais claramente no índice de refração, mostrado a seguir.

5.2.4 – Índice de Refração

Na Figura 32 apresentamos os valores de índice de refração, os quais foram obtidos utilizando um método interferométrico, descrito no capítulo 2. Os valores apresentados são uma média de, no mínimo, três medidas realizadas em posições diferentes da mesma amostra..

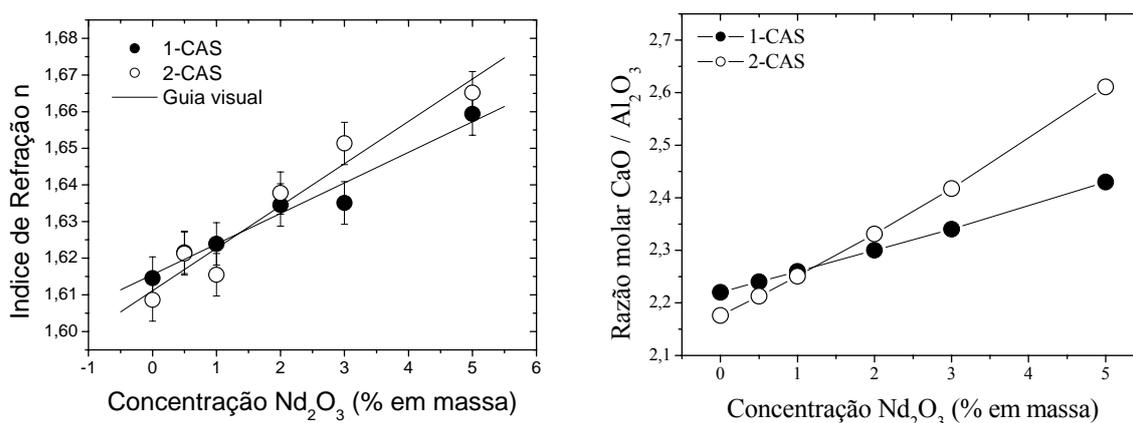


Figura 32 – À esquerda: Índice de refração em função da concentração de Nd₂O₃.
À direita: Razão molar CaO/Al₂O₃ em função da concentração de Nd₂O₃

Um aumento similar ao da densidade (~4%) foi verificado no índice de refração devido ao dopante Nd₂O₃. Entretanto, as diferenças observadas entre os valores para as duas séries ocorrem devido a suas diferentes composições, as quais podem ser verificadas através da razão CaO/Al₂O₃, apresentada na Figura 32, à direita. As mudanças na razão CaO/Al₂O₃ ocorrem diferentemente para cada série porque na composição das série 1-CAS o íon dopante substitui a Al₂O₃ e a SiO₂, enquanto na composição 2-CAS o íon dopante substitui apenas a Al₂O₃. Esta substituição altera o número de oxigênios não-ligados (NBO) no vidro, afetando a polarizabilidade eletrônica e conseqüentemente o índice de refração^[22, 46].

5.2.5 – Coeficiente Térmico da variação do caminho óptico $(dS/dT)_I$

Os valores de $(dS/dT)_I$ em temperatura ambiente estão apresentados na Tabela 8. Não foram verificadas diferenças significativas entre as amostras CAS, com a concentração de dopante ou devido às composições e materiais utilizados. O valor médio obtido para as amostras CAS foi de $16,3(\pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Prod'homme^[55] mostrou que diferenciando a relação de Lorentz-Lorenz com relação a temperatura temos:

$$\frac{dn}{dT} = f(n)(\varphi - 3\alpha); \quad f(n) = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \quad (5.1)$$

na qual φ é o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica e α é o coeficiente de expansão térmica. Usando esta relação podemos reescrever o $(dS/dT)_I$ como

$$(dS/dT)_I = \alpha(n - 3f(n)) + \varphi f(n) \quad (5.2)$$

Na Figura 33 pode ser visto que as contribuições do índice de refração (equação (5.2)) para o $(dS/dT)_I$ aumentam ligeiramente em módulo, no entanto, o primeiro termo $(n - 3f(n))$ torna-se cada vez mais negativo, enquanto o segundo termo $(f(n))$ aumenta com a concentração de SiO_2 . Este fato, sugere que as contribuições do índice de refração ao $(dS/dT)_I$ tendem a se anularem e o comportamento deste parâmetro em função da concentração de SiO_2 deve ser atribuídos a α e φ .

Considerando que não foram observadas diferenças significativas no $(dS/dT)_I$ entre as amostras CAS, podemos supor que α e φ não sofreram mudanças devido ao Nd_2O_3 ou que as mudanças ocorridas nestes parâmetros tendem a se anular mutuamente. Comportamento semelhante também foi verificado num trabalho anterior nas amostras de LSCAS dopadas com Nd_2O_3 , o qual não verificou mudanças nos valores de $(dS/dT)_I$ entre amostras dopadas com até 5% Nd_2O_3 ^[6].

Capítulo 5 - Resultados e discussão

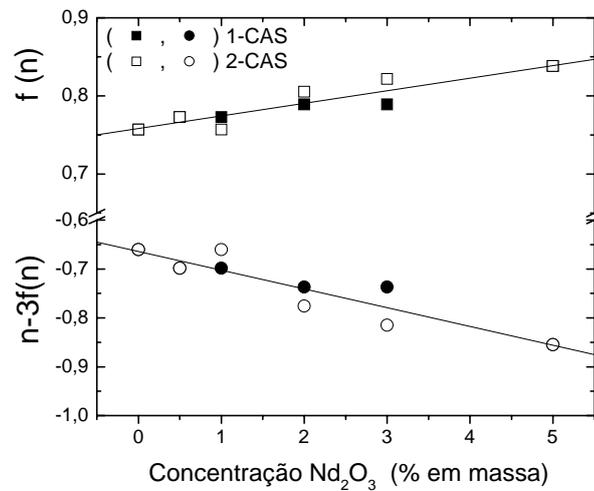


Figura 33 – Contribuição do índice de refração no dS/dT , $(n - 3f(n))$ e $f(n)$, como função da concentração Nd_2O_3 .

Na Figura 34 apresentamos os valores de $(dS/dT)_I$ e do coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para as amostras de vidros CAS.

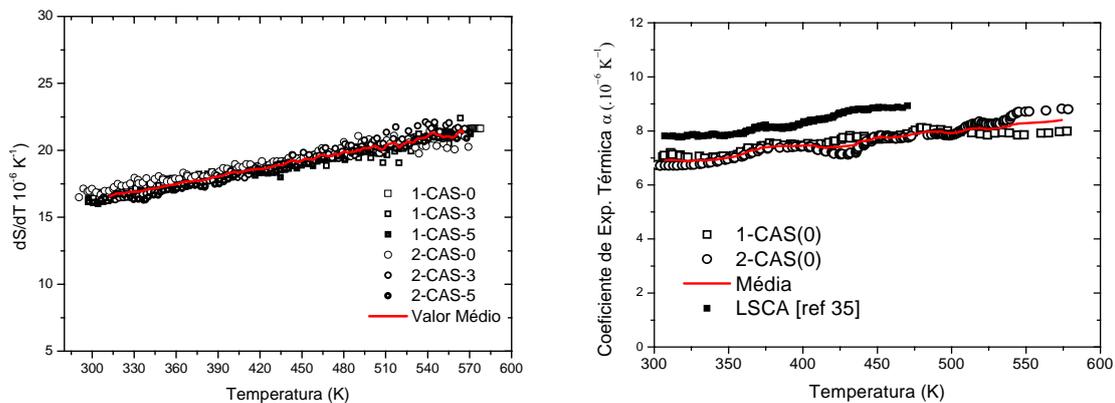


Figura 34 – À esquerda: $(dS/dT)_I$ em função da temperatura das amostras dopadas base, 3 e 5% em massa, das séries 1-CAS e 2-CAS. À direita: Coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para as amostras base 1-CAS(0) e 2-CAS(0) e valor médio. Para comparação mostramos também os valores para o vidro LSCA [45]

Na Figura 34, à esquerda, podemos verificar que os valores de $(dS/dT)_I$ para todas as amostras medidas aumentaram com a temperatura, variando de $\sim 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em temperatura

Capítulo 5 - Resultados e discussão

ambiente (300K) para $21,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ em 580K, ou seja, um aumento em torno de 30%. No comprimento de onda medido ($\lambda = 632,8 \text{nm}$) não verificamos diferença significativa entre os valores de $(dS/dT)_I$ para as amostras de vidro CAS dopadas com até 5% em massa de Nd_2O_3 , em todo o intervalo de temperatura.

Na Figura 34, à direita, apresentamos o coeficiente de expansão térmica α das amostras base 1-CAS e 2-CAS, assim como seu valor médio, o qual apresentou um aumento em função da temperatura, variando de $6,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ em temperatura ambiente para $8,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, em 580K, ou seja, um aumento de $\sim 22\%$ neste intervalo de temperatura. Medidas realizadas com as amostras dopadas não apresentaram diferenças, dentro do nosso erro experimental. Para comparação mostramos os valores de α para o vidro LSCA^[45], da qual podemos observar a redução deste parâmetro com o aumento da concentração de SiO_2 .

Através da relação de Prod'homme, mostrada na equação (5.1), podemos calcular o valor médio do coeficiente térmico do índice de refração dn/dT e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, os quais estão apresentados na Figura 35.

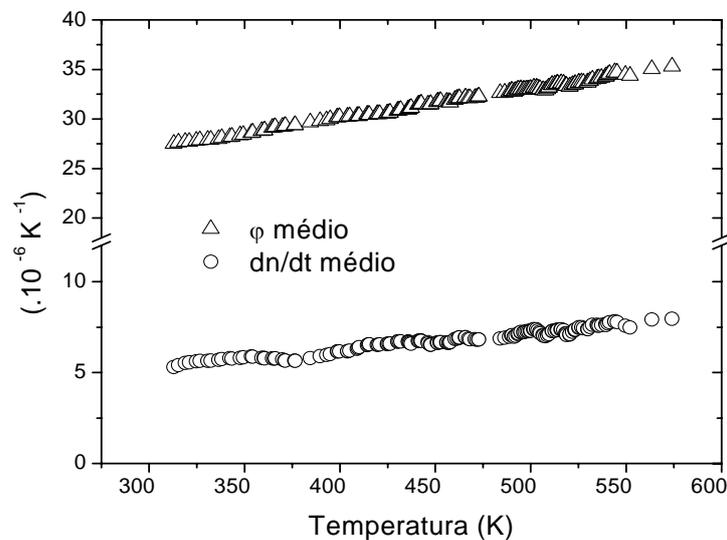


Figura 35 – Valores médios do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) e coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica (ϕ) para as amostras CAS em função da temperatura

Os valores de dn/dT e ϕ foram calculados utilizando os valores médios do $(dS/dT)_I$ e do α e $f(n)=0,79$, correspondente ao da amostra de 2% Nd_2O_3 . O dn/dT apresentou aumento com a temperatura em todo intervalo medido, com um valor de $5,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ em temperatura

ambiente e de $7,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ em 580K, o que equivale a um aumento de $\sim 50\%$. O coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica φ também apresentou um aumento linear com a temperatura, com um valor de $27,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ em temperatura ambiente e de $35,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ em 580K, o que equivale a um aumento de $\sim 30\%$.

Para verificar os valores obtidos para o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica φ utilizamos um modelo proposto por Isumitami^[56], o qual propõe que φ pode ser calculado através das contribuições de cada componente do vidro. Usando os dados apresentados por Isumitami obtivemos um valor teórico de $30 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para os vidros CAS, o qual está em ótimo acordo com o valor médio de $27,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, obtido neste trabalho.

Através dos dados apresentados podemos verificar que o dn/dT apresentou a maior variação em função da temperatura ($\sim 50\%$), seguido de φ e de α , os quais apresentaram variação de $\sim 30\%$ e de $\sim 22\%$, respectivamente. Como o dn/dT apresentado é positivo, podemos concluir que o φ é o fator dominante no dn/dT . Além disso, podemos verificar que a variação do dn/dt em função da temperatura ocorre devido ao aumento de φ e de α , mas é dominado por φ , que apresentou a maior variação no intervalo medido.^[57]

5.2.6 - Temperatura de transição vítrea T_g e Temperatura de cristalização T_x

Os valores de T_g , T_x e T_p , mostrados na Tabela 8, apresentaram pequenas diferenças entre as series CAS, as quais podem ser atribuídas às suas composições, como discutido para as amostras base. Os valores obtidos para $T_x - T_g$, $\sim 235\text{K}$ para 1-CAS e $\sim 215\text{K}$ para 2-CAS, são comparáveis ao LSCAS ($\sim 217\text{K}$) e muito maiores que o da sílica vítrea, mostrando a boa estabilidade vítrea apresentada pelas amostras. Os resultados também sugerem que a dopagem com o Nd_2O_3 até 5w% não afetou a estabilidade vítrea dos vidros CAS.

Capítulo 5 - Resultados e discussão

Tabela 8 – Código das amostras e concentração de Nd_2O_3 , coeficiente de absorção óptica, índice de refração, $(dS/dT)_l$, densidade, calor específico, difusividade térmica, condutividade térmica, T_g , T_x , T_x-T_g e T_p .

Amostra	Nd_2O_3 (% em massa)	A_e (cm^{-1}) ($\pm 0,05$)	n ($\pm 0,006$)	$(dS/dT)_l$ ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ($\pm 0,5$)	ρ (g/cm^3) ($\pm 0,01$)	C_p (J/gK) ($\pm 0,02$)	D ($\cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) ($\pm 0,05$)	K (mW/cmK) ($\pm 0,8$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$) (± 5)	T_x ($^{\circ}\text{C}$) (± 5)	T_x-T_g ($^{\circ}\text{C}$) (± 10)	T_p ($^{\circ}\text{C}$) (± 5)
1-CAS	0	0,10	1,615	16,2	2,87	0,83	5,5 ($\pm 0,3$)	13 (± 1)	790	1030	240	1070
1-CAS(0.5)	0,5	0,23	1,622	-	2,88	0,81	5,84	13,6	790	1025	235	1090
1-CAS(1)	1	0,46	1,624	-	2,89	0,81	5,79	13,5	-	-	-	-
1-CAS(2)	2	0,82	1,634	-	2,92	0,81	5,76	13,6	-	-	-	-
1-CAS(3)	3	1,49	1,635	16,4	2,94	0,81	5,71	13,6	790	1020	230	1065
1-CAS(5)	5	2,35	1,659	16,4	2,98	0,80	5,67	13,5	790	1020	230	1065
2-CAS	0	0,05	1,609	16,4	2,89	0,82	5,5 ($\pm 0,3$)	13 (± 1)	795	1010	215	1035
2-CAS(0.5)	0,5	0,23	1,621	-	2,89	0,81	5,83	13,6	-	-	-	-
2-CAS(1)	1	0,46	1,616	-	2,91	0,82	5,76	13,7	-	-	-	-
2-CAS(2)	2	0,87	1,638	-	2,93	0,81	5,69	13,5	-	-	-	-
2-CAS(3)	3	1,35	1,651	16,5	2,95	0,81	5,64	13,5	795	1010	215	1040
2-CAS(5)	5	2,30	1,665	16,4	2,99	0,80	5,59	13,4	795	1000	205	1040
LSCAS	0	-	1,66	19,5	2,92	0,85	5,5	13,6	840	1058	217	-
SiO2*	0	-	1,47	11,7	2,20	0,74	8,5	13,8	1120	1215	95	-
Q-88 ⁺	-	-	1,55	15	2,71	0,81	3,82	8,4	-	-	-	-

* Ref. [48], ⁺ Vidro Fosfato - Kigre - Ref [49]

5.2.7 - Dureza, módulos elásticos e velocidade do som

A dureza de um vidro é uma função da força de ligações individuais e da densidade do “empacotamento” dos átomos na estrutura, enquanto o módulo de Young E é determinado pelas ligações individuais no material e pela estrutura da rede^[9]. Assim, medidas de propriedades mecânicas, como a dureza H e o módulo de Young E , são frequentemente utilizados para estudar mudanças estruturais em diversos tipos de vidros. Os resultados de H e E , apresentados na Tabela 9, mostram que o Nd_2O_3 não causou mudanças significativas na estrutura vítrea, dentro dos erros de nossa medida. Na Tabela 9, onde estão mostradas estas propriedades, podemos verificar que os vidros CAS apresentam valores de dureza e módulo de Young tão bons quanto do LSCAS e muito maiores que do vidro fosfato Q-88, um vidro comercial dopado com Nd^{3+} utilizado como meio ativo para lasers. Utilizando as equações apresentadas no capítulo 2, foram calculadas a razão de Poisson ν , o módulo de elasticidade transversal (G), módulo de elasticidade longitudinal (L), módulo de compressão (B), e velocidade do som (longitudinal (V_L), transversal (V_S) e Média(V_m)). Os resultados obtidos para estas propriedades estão em ótimo acordo com os valores obtidos para o vidro LSCAS, medidos utilizando técnicas de pulso ultrasônico^[34].

Capítulo 5 - Resultados e discussão

Tabela 9 – Dureza H , módulo de Young E , razão de Poisson ν , módulo de elasticidade transversal (G), modulo de elasticidade longitudinal (L), modulo de compressão (B), e velocidade do som (longitudinal (V_L), transversal (V_S) e Media(V_m) para as amostras CAS, LSCAS, SiO₂ e vidro fosfato Q-88.

Amostra	H ($\pm 0,2$ GPA)	E (± 1 GPA)	ν ($\pm 0,01$)	G (± 1 GPA)	L (± 1 GPA)	B (± 1 GPA)	V_S (± 50 m/s)	V_L (± 50 m/s)	V_m (± 50 m/s)
1-CAS	8,1	112	0,23	45	130	70	3980	6740	4400
1-CAS(0.5)	8,0	107	0,22	44	124	65	3900	6550	4310
1-CAS(1)	8,0	108	0,23	44	125	67	3910	6600	4330
1-CAS(2)	8,1	110	0,23	45	127	67	3910	6690	4330
1-CAS(3)	8,0	109	0,23	44	126	67	3890	6550	4300
1-CAS(5)	7,8	109	0,23	44	127	69	3840	6540	4260
2-CAS	7,8	109	0,23	44	127	69	3900	6650	4330
2-CAS(0.5)	8,2	111	0,23	45	128	69	3950	6650	4370
2-CAS(1)	8,1	109	0,23	44	126	67	3910	6600	4330
2-CAS(2)	8,1	110	0,23	45	128	68	3910	6600	4330
2-CAS(3)	8,1	111	0,23	45	128	68	3910	6600	4330
2-CAS(5)	8,2	111	0,23	45	128	68	3880	6650	4300
LSCA*	8,3	110	0,23	45	126	66	3920	6570	4340
SiO ₂ *	5,7	73	0,17	31	78	37	3760	5970	4140
Q-88 +	4,3	72	0,24	29	84	46	3270	5595	3630

* Ref. ^[43],

+ Q-88 Kigre – Ref ^[49]

5.2.8 - Difusividade Térmica

A difusividade térmica para os vidros CAS foi medida através da técnica de espectroscopia de Lente Térmica, conforme descrito no capítulo 2. Os valores medidos em temperatura ambiente estão apresentados na Tabela 8 e na Figura 36, onde podemos verificar um decréscimo na difusividade térmica com o aumento da concentração de Nd₂O₃. Tal comportamento pode ser explicado como resultante do caráter modificador de rede do íon Nd³⁺ no vidro base, o qual diminui a conectividade da rede e, conseqüentemente a difusão de calor na amostra.

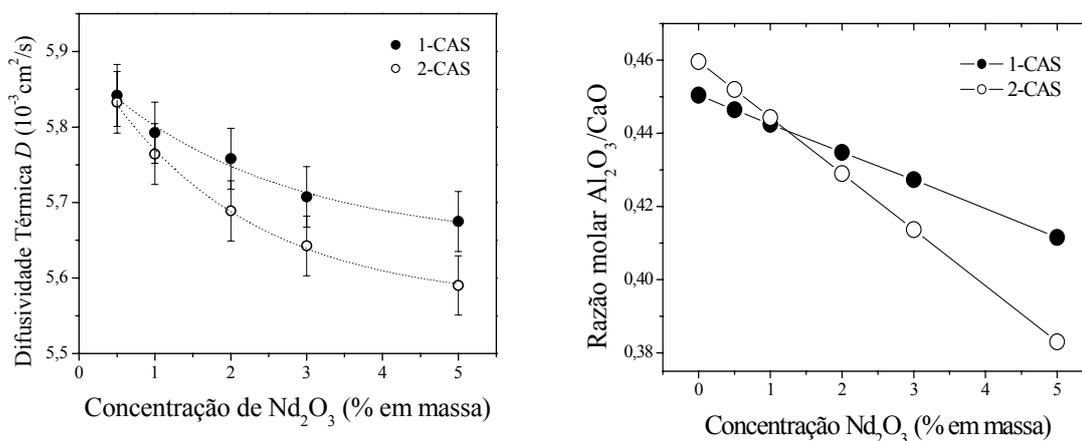


Figura 36 – À esquerda: Difusividade térmica em função da concentração de Nd_2O_3 . À direita: Razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ em função concentração de Nd_2O_3 .

Por outro lado, a diferença verificada na difusividade térmica entre as series (1-CAS e 2-CAS) é devido as diferenças em sua composição, o que pode ser verificado através do comportamento da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ para as diferentes séries, mostrado à direita da Figura 36.

Como discutido em trabalhos anteriores^[22, 54], mudanças na razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ afetam as propriedades estruturais devido ao oxigênios não-ligados (*NBO*) que ocorrem quando a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ é menor que 1. De fato, vimos que estas mudanças estruturais também afetaram a densidade e o índice de refração. Muitos estudos sobre a estrutura dos vidros CAS, preparados ao longo de uma razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ constante, tem sido realizados. Entretanto, poucos estudos têm apresentado como a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ podem afetar a estrutura vítrea, em função da concentração de dopante. As diferenças observadas nos resultados devido as composições dos vidros mostram como pequenas diferenças na razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, devido ao dopante, podem ser usadas para estudar variações no comportamento de propriedades dos vidros CAS. Este tipo de análise pode ser uma boa ferramenta para um melhor entendimento da estrutura destes vidros.

Na Figura 37, apresentamos a difusividade térmica em função da temperatura para amostras de vidros da série 1-CAS e 2-CAS.

Capítulo 5 - Resultados e discussão

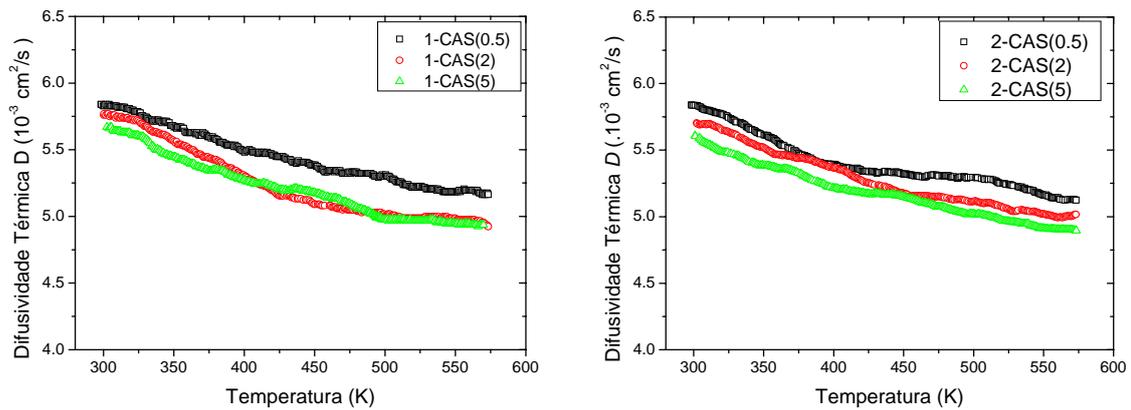


Figura 37 – Difusividade Térmica em função da temperatura para amostras de vidros da série 1-CAS e 2-CAS.

As amostras foram medidas desde a temperatura ambiente (300K) até 580K, apresentando uma diminuição na difusividade térmica para ambas as séries. A difusividade térmica variou de $\sim 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ em temperatura ambiente para $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, em 580K, uma redução de $\sim 12\%$ em todo o intervalo.

5.2.9 – Calor Específico C_p

O calor específico medido em temperatura ambiente para as séries 1-CAS e 2-CAS apresentou uma ligeira tendência de queda devido à concentração de Nd_2O_3 , porém dentro dos erros de nossa medida, como mostrado na Figura 38.

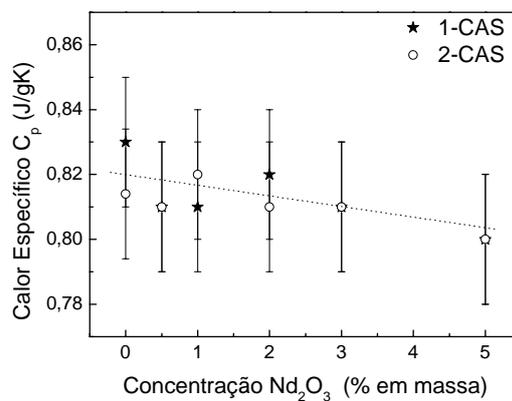


Figura 38 – Calor específico em função da concentração de Nd_2O_3 .

Os valores de C_p encontrados são comparáveis aos encontrados para o LSCAS, como pode ser visto na Tabela 8.

O calor específico C_p , medido em função da temperatura, é apresentado na Figura 39

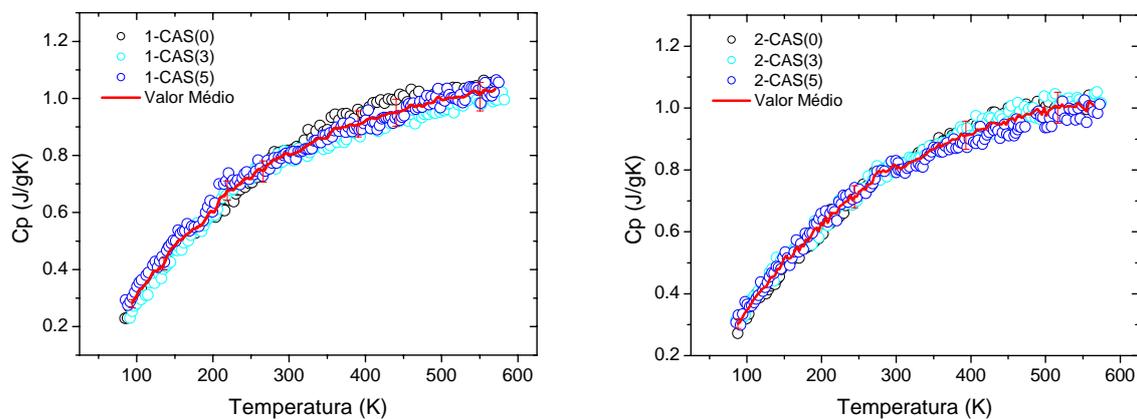


Figura 39 – Calor específico para amostras de vidro 1-CAS (à esquerda) e 2-CAS (à direita) em função da temperatura.

Capítulo 5 - Resultados e discussão

Nos gráficos apresentados podemos verificar que as amostras medidas apresentaram um aumento no calor específico com a temperatura, em todo intervalo de medida. Cada ponto no gráfico corresponde ao calor específico obtido de uma média de 8 curvas de relaxação térmica, a fim de minimizar os erros envolvidos no processo.

Na figura 40, à direita, temos o valor médio do C_p para as amostras CAS, o qual variou de 0,28 (J/gK), em 90K, para 1,01(J/gK) em 570K. À esquerda, temos uma medida de calor específico para a amostra 2-CAS(3), na qual a medida de 1,8 a 150K foi realizada pelo prof. Dr. Flávio C.G. Gandra (IFGW/UNICAMP) em equipamento comercial (PPMS – Quantum Design) e as medidas de 85K a 580K foram realizadas no calorímetro montado em nosso grupo. No intervalo de temperatura que se sobrepõe, de 90 a 150K, podemos verificar que os dados obtidos no GEFF estão em excelente acordo com os dados obtidos no PPMS. O valor de C_p medido em 1,8K foi de $3,55 \cdot 10^{-5}$ J/gK.

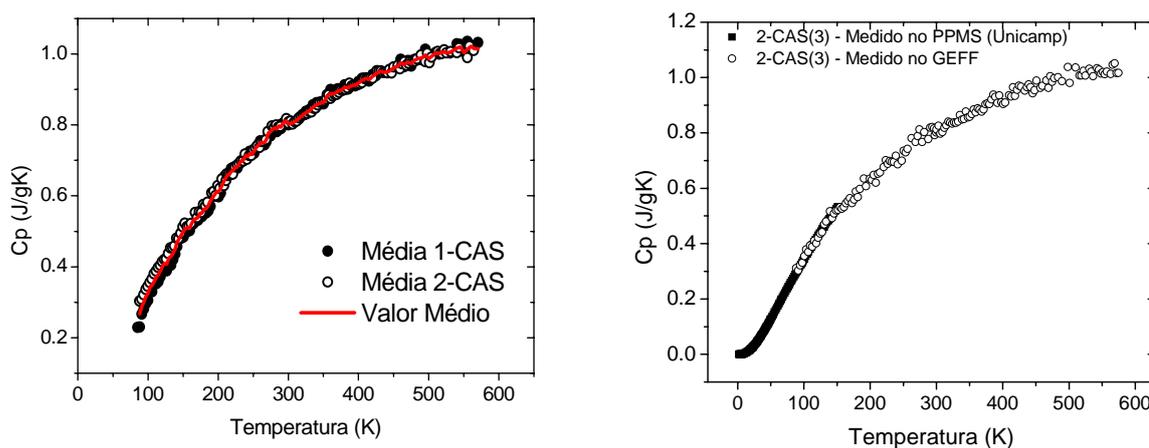


Figura 40 – À direita: Valor médio do calor específico de 85K até 580K para as amostras 1-CAS e 2-CAS. À esquerda: Medida de calor específico para a amostra 2-CAS(3), no intervalo de 2K a 580K

Como esperado, observamos um aumento do calor específico com o aumento da temperatura em todo o intervalo estudado, o que é qualitativamente explicado considerando a contribuição dos fônons acústicos ao calor específico. No entanto, não foi possível ajustar os dados experimentais utilizando o modelo de Debye. Este fato pode ser atribuído a possíveis contribuições adicionais encontrados no calor específico de sistemas amorfos, as quais ainda são objeto de estudos na literatura corrente^[58, 59]

5.2.10 - Condutividade Térmica K

O desempenho de um sistema laser depende, dentre outros fatores, da habilidade de sua óptica receber e dissipar o calor resultante da absorção de uma pequena fração do laser que atravessa seu sistema. Assim, é altamente desejável que os componentes de seu sistema possuam uma alta condutividade térmica e que este sistema possa escoar este calor de forma que não ocorram danos como fraturas ou fusão parcial, o que tornaria a operação do laser inviável. Os valores obtidos para a condutividade térmica foram calculados usando a relação $K = \rho C_p D$. Nenhuma grande mudança ou comportamento devido ao Nd_2O_3 foi verificado para a condutividade térmica, dentro do erro de nossas medidas. O valor médio encontrado, de $13,4 \pm 0,8$ mW/cmK, é comparável ao da sílica vítrea (SiO_2) e $\sim 50\%$ maior que para o fosfato Q-88. Os valores em temperatura ambiente estão listados na Tabela 8. Na Figura 41 apresentamos o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura.

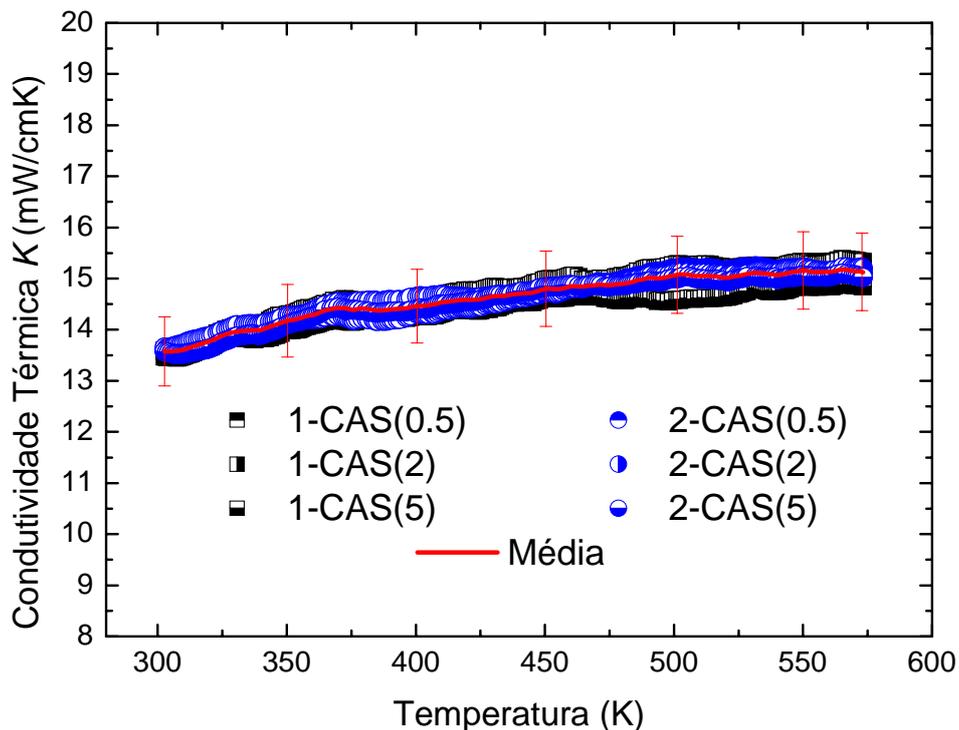


Figura 41 – Comportamento da condutividade térmica em função da temperatura

O resultado apresentado na Figura 41 foi obtido utilizando os valores médios da difusividade térmica, do calor específico e da densidade em função da temperatura, a qual foi calculada usando a equação

$$\rho(T) = \rho_0 \left(\frac{1}{1 + 3\alpha\Delta T} \right) \quad (5.3)$$

onde ρ_0 é a densidade em temperatura ambiente e α é o coeficiente de expansão térmica, medidos neste trabalho. A condutividade térmica apresentou um aumento em função da temperatura para todas as amostras, variando de $13,4 \pm 0,8$ mW/cmK em ambiente, para $15,1 \pm 0,8$ mW/cmK em 580K, um aumento de 12% neste intervalo de temperatura.

5.2.11 – O efeito de auto-focalização (Lente térmica)

Como mencionamos anteriormente, o conhecimento das propriedades termo-ópticas (ds/dT , dn/dT) de um material candidato a laser de estado sólido é essencial para avaliar sua performance laser. Além disso, é necessário conhecer como suas propriedades térmicas e mecânicas se comportam quando excitadas por uma fonte, pois quando em funcionamento o meio ativo pode sofrer um aumento em sua temperatura. Este aumento na temperatura provoca uma variação de caminho óptico do laser e conseqüentemente uma distorção em sua frente de onda.

Esta distorção pode gerar o efeito de auto-focalização (ou auto-defocalização) do feixe laser. Estes efeitos podem ser estudados através do parâmetro θ obtido no experimento de lente térmica, o qual é dado pela equação (4.13), reproduzida aqui para facilitar a leitura:

$$\theta = -\frac{PA_e L}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \phi, \quad (5.4)$$

na qual P é potência, A_e é absorção óptica, L a espessura, K a condutividade térmica, λ_p o comprimento de onda do laser de prova, ϕ corresponde a fração de energia absorvida convertida em calor. O parâmetro $(ds/dT)_{LT}$ é a variação do caminho óptico da amostra quando aquecida por um feixe laser de diâmetro muito menor que o diâmetro da amostra, e é dado por

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} = (n-1)(1+\nu)\alpha + \frac{dn}{dT} + \frac{1}{4}nE\alpha(q_{11} + q_{12}) \quad (5.5)$$

o qual depende do índice de refração n , do coeficiente de expansão térmica α , do coeficiente de Poisson ν , do módulo de Young E , do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dt) e dos coeficientes de estresse óptico q_{11} e q_{12} .

Na Figura 42 apresentamos um sinal de lente térmica para a amostra 2-CAS(1), cujo ajuste da curva experimental foi realizado utilizando a equação (4.12), de onde são obtidos os parâmetros θ e t_c . O parâmetro t_c é a constante de tempo térmica característica da amostra e foi utilizado para obtenção da difusividade térmica da amostra.

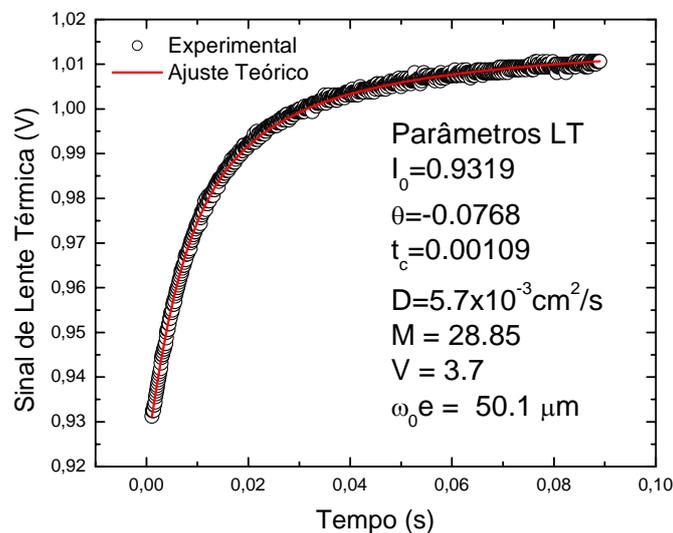


Figura 42 – Transiente de lente térmica obtido para amostra 2-CAS(1). A potência nominal utilizada para o laser de excitação foi de 350mW, em 514nm.

Como podemos observar, o sinal aumenta mostrando um efeito de auto-focalização, ou seja, $(ds/dT)_{LT} > 0$ (ou $\theta < 0$). Na Figura 43 temos os valores de θ normalizados pela potência do laser de excitação e pela espessura das amostras para as séries 1-CAS, 2-CAS e LSCA:Nd^[18].

Na Figura 43 podemos verificar que para todas as amostras os valores de θ/PL aumentam em módulo com a concentração de dopante. Este fato é governado pelo aumento da absorção óptica como mostrado na seção 5.2.1. Entre as amostra de vidros CAS, não foram verificadas diferenças significantes devido às diferentes composições. Por outro lado, em

Capítulo 5 - Resultados e discussão

comparação com os valores encontrados na literatura para o vidro LSCAS^[18, 60], preparados em vácuo e com material comum, podemos verificar uma diferença significativa, principalmente com o aumento da concentração de dopante. Esta diferença reflete a diferença já observada nas medidas de $(ds/dT)_I$ apresentadas anteriormente.

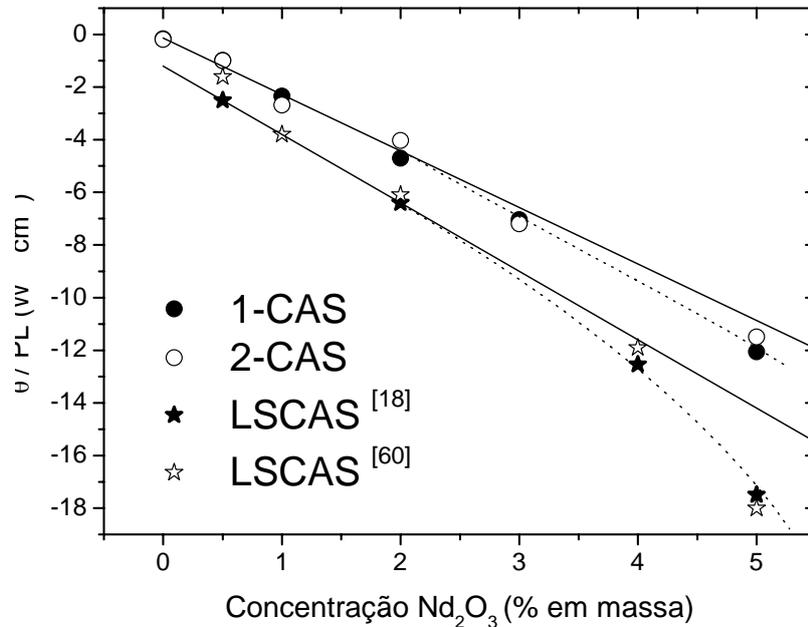


Figura 43 – Parâmetro θ/PL função da concentração de Nd_2O_3 . Os valores para o LSCAS foram obtidos na ref. ^[18, 60], para vidros preparados com material comum. As linhas contínuas correspondem aos ajustes lineares para região de baixa concentração de dopante ($\leq 2\%$ em massa), as linhas pontilhadas são guias visuais.

Como a variação do coeficiente de absorção óptica é linear com a concentração do dopante e, assumindo que $(ds/dT)_{LT}$ tenha o mesmo comportamento observado para $(ds/dT)_I$, ou seja independente da concentração de Nd, esperava-se que o aumento de θ/PL fosse linear. No entanto, para região de alta concentração de Nd um desvio da linearidade pode ser observado. Este fato pode ser atribuído ao aumento da taxa de conversão em calor para as amostras mais concentradas, o qual será discutido na próxima seção.

Na Figura 44 apresentamos o comportamento do parâmetro θ/PL em função da temperatura para as amostras com 0.5, 2 e 5% em massa de Nd_2O_3 , onde podemos verificar um aumento em seu valor em todo o intervalo de temperatura. No entanto podemos notar que a variação deste parâmetro com o aumento da temperatura é pequeno (entre 10 e 20% dependendo da concentração do dopante) se comparada com a variação observada por

Capítulo 5 - Resultados e discussão

exemplo para o cristal de YAG dopado com Nd, para o qual uma variação da ordem de 100% foi observada quando a temperatura é aumentada até 180°C.^[61]

Esta diferença pode ser entendida considerando que a dependência com a temperatura do parâmetro θ pode ser atribuída a três fatores (veja equação (5.5)): $(ds/dT)_{LT}$, ϕ e K . Os dois primeiro aumentam com a temperatura, tanto para sistemas vítreos quanto para cristalinos, provocando um aumento de θ . A condutividade térmica K , no entanto, aumenta com a temperatura para o vidro, enquanto que no cristal (na região de alta temperatura) ela diminui, contribuindo assim para uma redução de θ no caso do vidro e um acréscimo para o cristal.

Este fato é muito importante para um material que pretende ser utilizado como meio ativo de laser, principalmente para altas potências, pois como já mencionado anteriormente, durante o funcionamento o meio ativo pode trabalhar em temperaturas da ordem de 100 a 200°C.

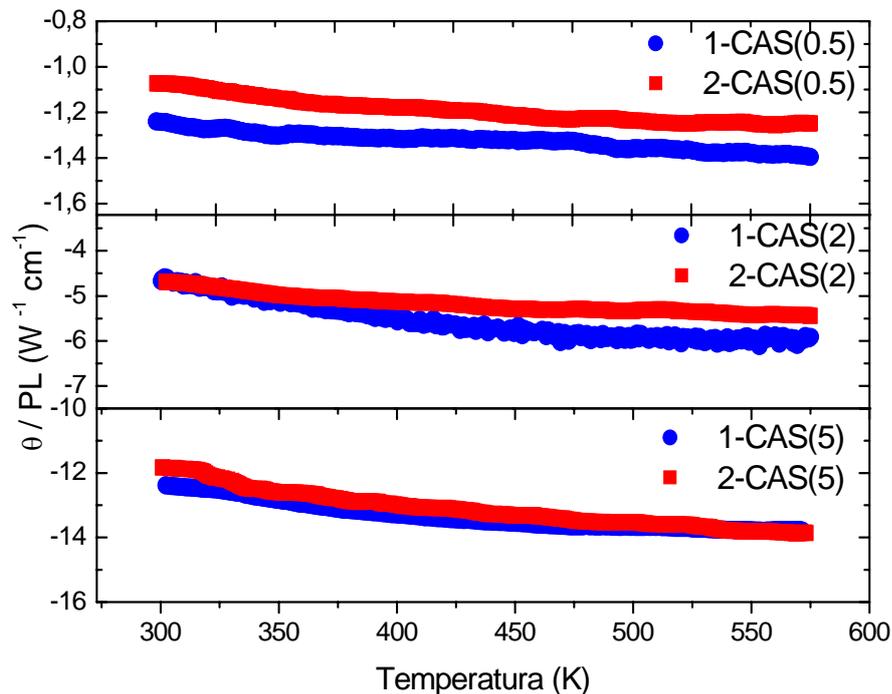


Figura 44 - Comportamento de θ/PL em função da temperatura para amostras dopadas com 0.5, 2 e 5% em massa de Nd₂O₃

5.2.12 - Eficiência Quântica de Fluorescência

A eficiência quântica de fluorescência η é uma das propriedades ópticas mais importantes em materiais fluorescentes. Entretanto, a determinação de seu valor absoluto ainda tem se mostrado um grande desafio, como pode ser visto em uma grande quantidade de resultados controversos encontrados na literatura. Um exemplo são os valores encontrados para o Yb:YAG (um dos meio ativos mais utilizados em lasers de estado sólido) para o qual são encontrados valores variando de 0,7 a 0,97^[62].

A determinação de η usando a técnica de lente térmica foi introduzida por Brannon e Magde^[63]. Desde então, esta técnica foi usada para determinar η de soluções fluorescentes (Lesiecki e Drake)^[64] e polímeros fluorescentes (Shen e Snook)^[65]. Nesses experimentos foram usadas configurações com feixe único ou modo casado, porém os resultados eram analisados através do modelo parabólico, que não é realístico, uma vez que não prevê os anéis observados em um campo distante durante os experimentos^[36].

Neste trabalho, a eficiência quântica de fluorescência foi calculada utilizando a técnica de LT e o modelo apresentado por Baesso et al(1998)^[36]. Para materiais que podem converter parte da energia absorvida em fluorescência o termo ϕ na equação 5.6 pode ser expresso por:

$$\phi = 1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (5.6)$$

na qual η é a eficiência quântica de fluorescência e λ_{ex} , $\langle \lambda_{em} \rangle$ são o comprimento de onda do laser de excitação e o comprimento de onda médio de emissão, respectivamente.

Podemos ainda reescrever a equação (5.4) da seguinte forma:

$$\Theta = \frac{\theta}{PA_e L} = -\frac{1}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \left(1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \quad (5.7)$$

Supondo que o parâmetro $\frac{1}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT}$ da equação (5.7) é aproximadamente o mesmo tanto para a amostra dopada quanto para a amostra base, podemos escrever que

$$\frac{\Theta_d}{\Theta_b} = 1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (5.8)$$

na qual Θ_b e Θ_d são os parâmetros para a amostra base e para a amostra dopada, respectivamente.

Assim, a eficiência quântica é dada por:

$$\eta = \left(1 - \frac{\Theta_d}{\Theta_b} \right) \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_{ex}} \quad (5.9)$$

Como discutido por Sampaio^[7], a principal dificuldade deste método está em medir o coeficiente de absorção óptica da amostra base, que é um parâmetro crucial na obtenção de Θ_b . Desta forma, o parâmetro Θ_b foi calculado para as amostras CAS utilizando a equação (5.5) utilizando os valores medidos neste trabalho. O parâmetro $\langle \lambda_{em} \rangle$ utilizado foi de 1054nm, obtido na literatura para o vidro LSCAS^[36].

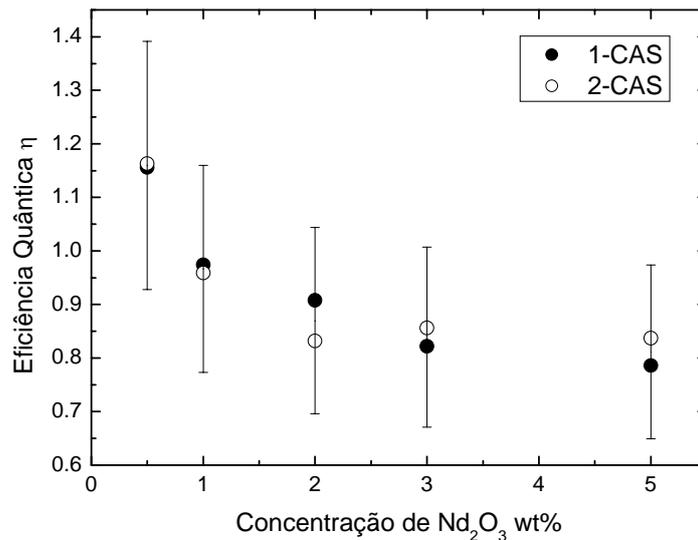


Figura 45 – Eficiência Quântica de fluorescência obtida através da técnica de LT

Na Figura 45 apresentamos os valores obtidos para a eficiência quântica em função da concentração. Podemos verificar que os valores de η apresentaram uma queda com o aumento da concentração de dopante. Este aumento na concentração de íons aumenta a interação Nd-Nd, a qual causa uma depopulação do nível $^4F_{3/2}$. A depopulação do nível $^4F_{3/2}$ tem sido atribuída a processos de relaxação cruzada, no qual dois íons Nd^{3+} interagem de maneira que um é promovido a um nível mais elevado e o outro retorna ao estado fundamental (processo não radiativo). Estas interações diminuem a eficiência quântica^[60] e contribuem para o aumento da temperatura na amostra e conseqüente aumento no efeito de lente térmica como observado na seção anterior para as amostras com alta concentração de dopantes. Os valores de η encontrados para as concentrações de 1, 2, 3 e 5% em massa de Nd_2O_3 são comparáveis aos encontrados na literatura para os vidros LSCAS^[36, 66, 67]. Os valores absolutos obtidos para as amostras CAS, com concentração de 0,5% de Nd_2O_3 foram maiores que a unidade e, portanto não apresentam sentido físico. Entretanto, considerando os valores com suas devidas barras de erro, podemos verificar que estes estão de acordo com os encontrados na literatura para amostras de LSCAS, com a mesma concentração. Esse erro deve-se principalmente a incerteza na medida do coeficiente de absorção óptica, que é muito baixo para amostras menos concentradas. Os valores de η encontrados para as amostras de 0,5% Nd_2O_3 refletem a dificuldade de se obter valores absolutos e mostram que mais estudos ainda devem ser realizados neste sentido.

Uma alternativa seria a realização destas medidas utilizando a técnica de LT utilizando múltiplos comprimentos de onda (*multiwavelength*)^[66, 67], a qual se mostrou mais sensível e precisa em estudos realizados com materiais dopados com Nd^{3+} . Esta técnica explora a dependência linear do sinal de LT com o comprimento de onda de excitação, a qual permite a determinação do valor de Θ_b a partir de uma regressão linear, minimizando assim os erros cometidos.

5.2.13 - Espectros de Luminescência

As medidas de luminescência foram realizadas nas amostras de vidros CAS com 0.5, 2 e 5% em massa de Nd_2O_3 , de temperatura ambiente até 580K, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 2.

Capítulo 5 - Resultados e discussão

Na Tabela 10 estão apresentados a posição dos picos no espectro de emissão, determinados por ajuste de gaussianas.

Tabela 10 – Posição dos picos de emissão das amostras dopadas com Nd₂O₃

Amostra	Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	Amostra	Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
1-CAS(0.5)	897nm	1063nm	2-CAS(0.5)	898nm	1064nm
1-CAS(0.1)	899nm	1064nm	2-CAS(0.1)	898nm	1064nm
1-CAS(2)	901nm	1064nm	2-CAS(2)	900nm	1064nm
1-CAS(3)	902nm	1065nm	2-CAS(3)	903nm	1066nm
1-CAS(5)	906nm	1066nm	2-CAS(5)	905nm	1065nm

Observando os dados apresentados na tabela podemos verificar uma tendência de deslocamento dos picos de emissão para comprimentos de onda mais altos, com o aumento da concentração de dopante. Este deslocamento é causado pelo efeito nefelauxético^[68, 69], no qual um aumento nas ligações covalentes Nd-O resulta em uma diminuição nas interações dos elétrons. Como consequência, as transições entre os níveis de energia dos íons Nd são deslocados para maiores comprimentos de onda.

Para facilitar a notação nos referiremos a banda de emissão da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ como 900nm, e para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ como 1064nm.

Nas Figura 46 a Figura 51, apresentamos os espectros de emissão das amostras CAS dopadas com 0.5, 2 e 5w% Nd₂O₃, em função da temperatura.

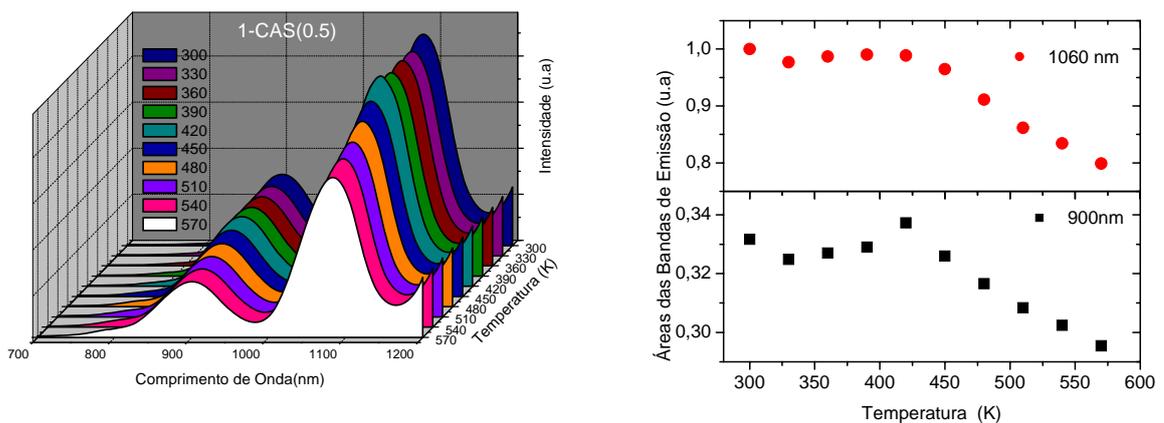


Figura 46 - À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita:

Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.

Capítulo 5 - Resultados e discussão

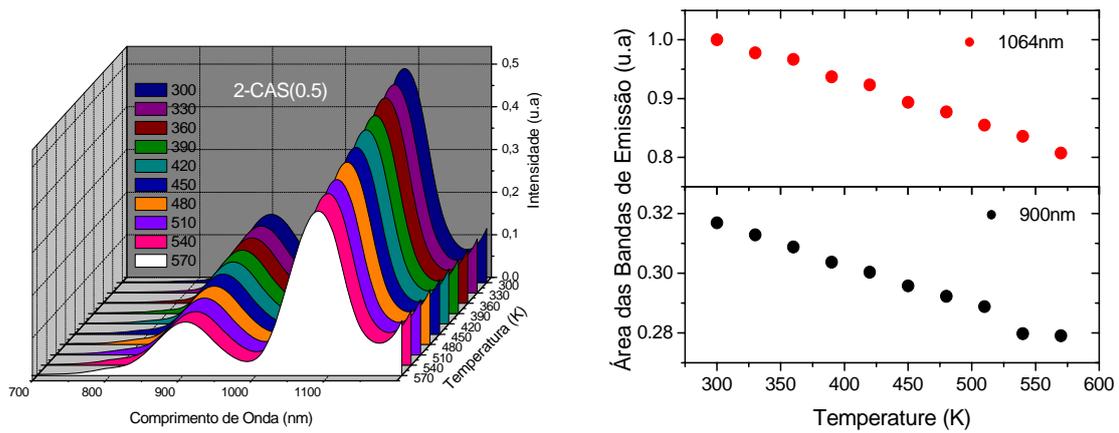


Figura 47 - À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura.
À direita: Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.

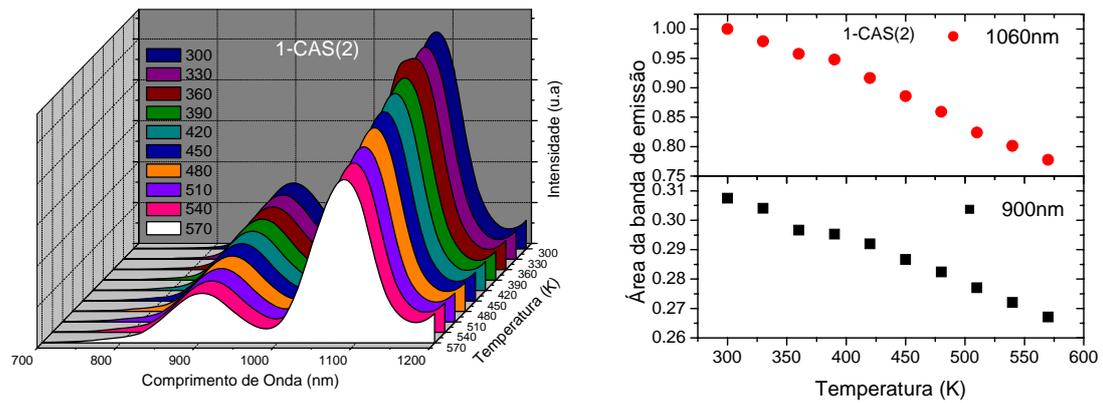


Figura 48 – À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita:
Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.

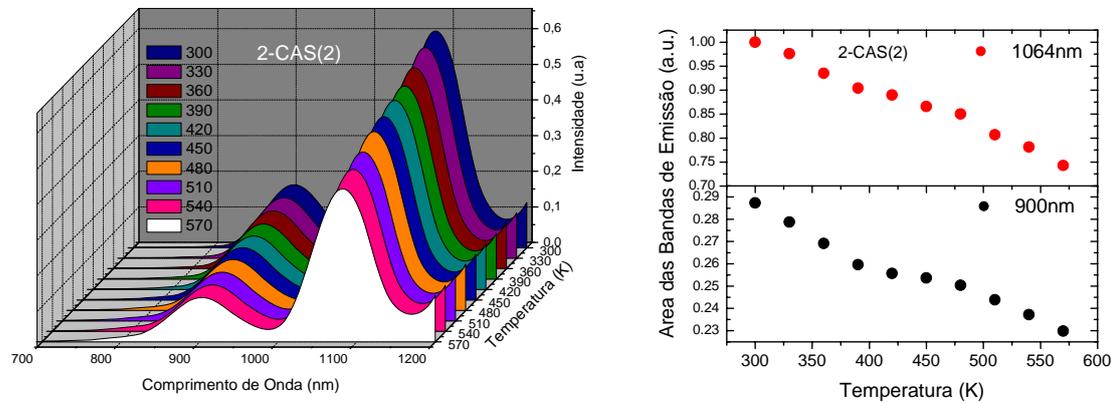


Figura 49 – À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita:
Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.

Capítulo 5 - Resultados e discussão

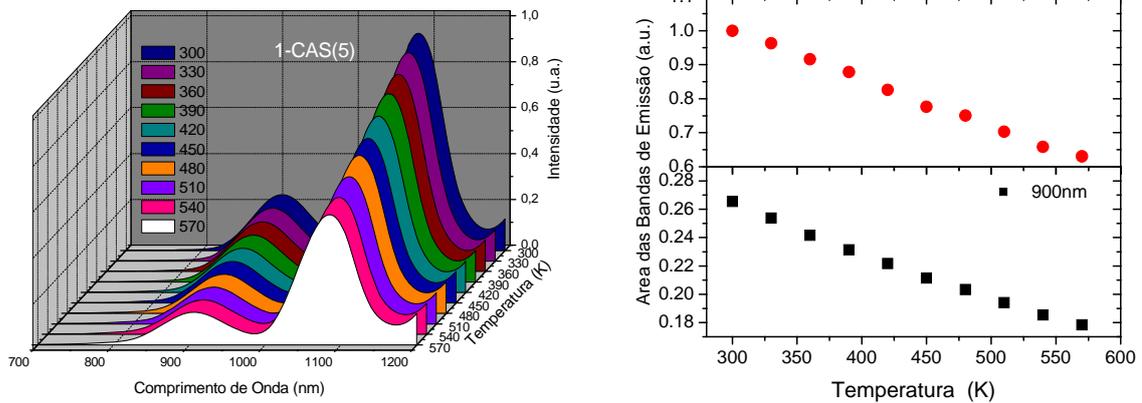


Figura 50 - À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita: Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.

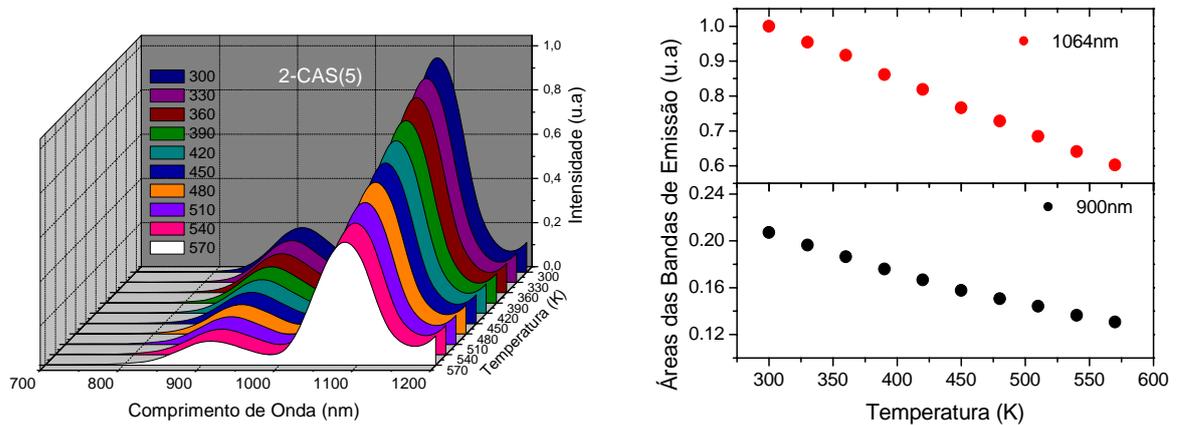


Figura 51 - À esquerda: Espectros de luminescência em função da temperatura. À direita: Área integrada das bandas de emissão em função da temperatura.

À direita das figuras apresentamos a área das bandas de emissão em função da temperatura, as quais foram obtidas por integração numérica. Em todas as amostras medidas verificamos uma redução na área das bandas de emissão com o aumento da temperatura, as quais apresentaram dependência com a concentração de Nd_2O_3 . Para quantificar esta redução calculamos a variação da área da banda de emissão, para um dado intervalo de temperatura, como segue:

$$\Delta A_{be} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \quad (5.10)$$

na qual A_0 e A_f são as respectivas áreas das bandas de emissão para duas temperaturas. Por exemplo; a amostra 1-CAS(2) apresentou, entre 300 e 580K, uma redução de sua área integrada de 11%, para a banda de 900nm, e de 20% para a banda de 1064nm. Esta análise foi realizada para todas as outras amostras medidas e os resultados estão sumarizados na Figura 52.

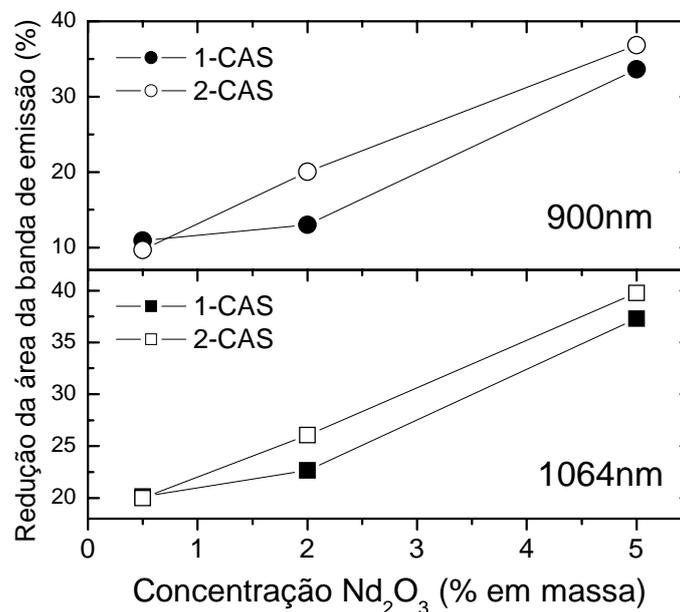


Figura 52 – Redução da área da banda de emissão (%), verificada entre 300 e 580K, em função da concentração.

Os resultados apresentados mostram que as bandas de emissão em torno de 1064nm (transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) sofreram uma redução maior com o aumento da temperatura que as bandas de 900nm (transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), principalmente para as amostras com 0,5w% de dopante. Também podemos verificar que a redução das bandas de emissão foi mais intensa com o aumento da concentração de dopante, para ambas as séries, como verificado para a eficiência quântica η . No gráfico da Figura 52 podemos ver também que as amostras da série 2-CAS, com 2 e 5% de dopante, apresentaram uma redução nas bandas de emissão maior que para as amostras 1-CAS, com as mesmas concentrações, neste intervalo de temperatura.

Capítulo 5 - Resultados e discussão

Através das áreas calculadas para cada banda, foi calculada a porcentagem da área de cada banda de emissão em relação à área total destas, como apresentado na Figura 53.

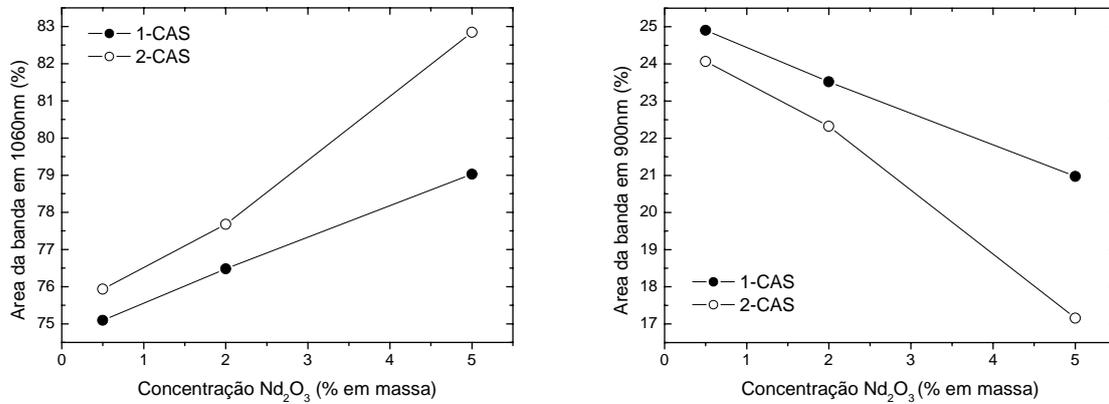


Figura 53 – Porcentagem da área das bandas de emissão em relação à área total, em função da concentração.

Os resultados apresentados mostram que a contribuição à emissão da banda em 1064nm aumenta com a concentração de Nd₂O₃, para todas as amostras. Embora os dados não permitam uma comparação absoluta, podemos verificar que a área da banda de emissão em 1064nm é privilegiada para as amostras 2-CAS, preparadas com material puro.

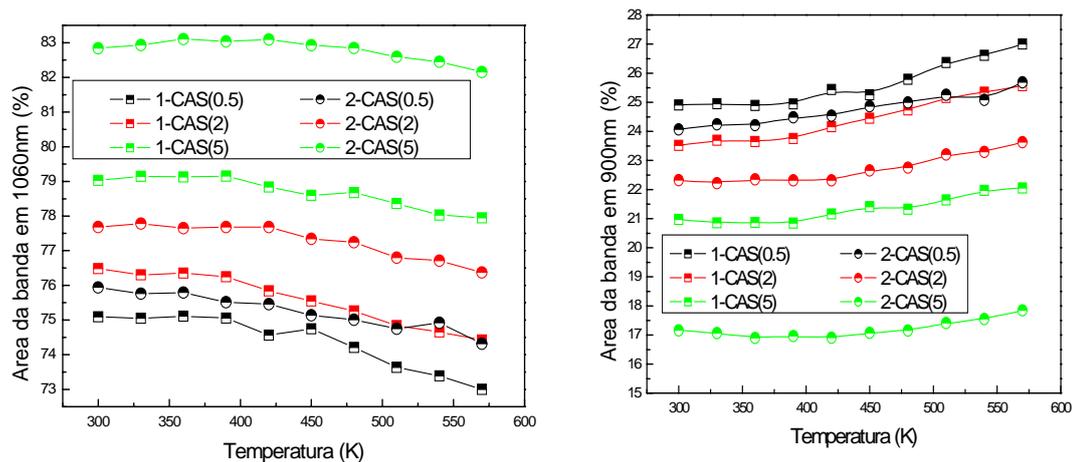


Figura 54 – Porcentagem da área total das bandas de emissão, em função da temperatura.

Na Figura 54, podemos ver a evolução da porcentagem da área das bandas em função da temperatura, as quais permanecem praticamente constantes até a temperatura de

~400K, o que indica que ambas as bandas diminuíam na mesma proporção. Após esta temperatura podemos verificar que há uma competição entre as bandas, com uma diminuição relativa da banda de emissão em 1064nm.

5.2.14 - Tempo de Vida de Fluorescência

As medidas de tempo de vida de fluorescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ foram realizadas como descrito no capítulo 2, e são apresentadas na Figura 55.

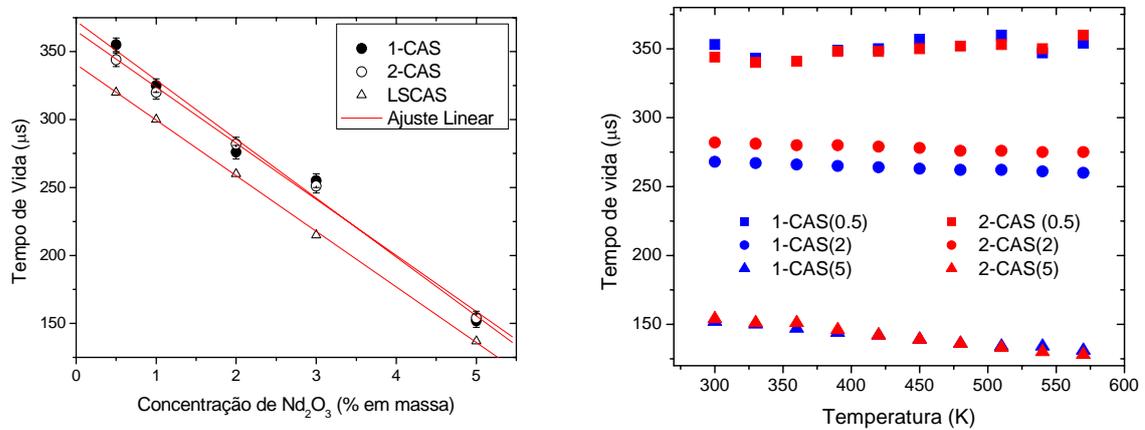


Figura 55 – À esquerda: Tempo de vida experimental da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1064nm) em função da concentração de Nd₂O₃. À direita: Tempo de vida em função da temperatura

No gráfico à esquerda temos o comportamento do tempo de vida de fluorescência, o qual apresenta uma queda em função da concentração de Nd₂O₃. Não foram verificadas diferenças significativas entre os valores do tempo de vida para as séries 1-CAS e 2-CAS. Em comparação com as amostras LSCAS^[69], verificamos um aumento no tempo de vida de ~8%, para todas as concentrações. Os dados apresentados em temperatura ambiente também estão sumarizados na Tabela 11. Para as medidas em função da temperatura, no gráfico à direita, podemos verificar que as amostras com 0.5w% de Nd₂O₃ praticamente não sofreram alteração em função da temperatura, permanecendo com o valor médio de 350µs. Para as amostras com 2 e 5% de Nd₂O₃ verificamos uma pequena tendência de queda com o aumento da temperatura, entre 300 e 580K. As amostras com 2% em massa de Nd₂O₃ apresentaram uma pequena queda de ~3%, enquanto as amostras com 5% em massa de Nd₂O₃ apresentaram uma queda de ~15%, no intervalo de temperatura medido.

Tabela 11 – Tempo de vida para as amostras CAS e LSCAS

Amostras	Tempo de Vida (±5) (μs)	Amostras	Tempo de Vida (±5) (μs)	Amostras+	Tempo de Vida (μs)
1-CAS(05)	355	2-CAS(05)	344	LSCAS(0.5)	320
1-CAS(1)	325	2-CAS(1)	320	LSCAS(1)	300
1-CAS(2)	276	2-CAS(2)	282	LSCAS(2)	260
1-CAS(3)	255	2-CAS(3)	251	LSCAS(3)	215
1-CAS(5)	152	2-CAS(5)	154	LSCAS(5)	137

+ - Ref. [69], Amostras preparadas com material comum

Os resultados apresentados para a eficiência quântica, para as medidas de luminescência e para o tempo de vida apresentaram uma queda com o aumento com a concentração de Nd_2O_3 . Além disso, verificamos que os espectros de luminescência e o tempo de vida em função da temperatura, em especial para as amostras com 2 e 5% em massa Nd_2O_3 , também apresentaram um comportamento de queda em função da temperatura.

Estes resultados podem ser atribuídos devido a perdas de energia por processos não-radiativos no estado $^4\text{F}_{3/2}$, os quais reduzem a energia armazenada afetando o ganho laser e a performance do sistema. Muitos trabalhos recentes [70-72] têm se dedicado a estimar a magnitude destas perdas, de modo a entender como estes processos afetam o desempenho de sistemas laser.

Considerando que taxa total de transferência de energia transferida do nível $^4\text{F}_{3/2}$ é dada por:

$$k_{total} = k_r + k_{nr} \quad (5.11)$$

na qual k_r é a taxa de transição radiativa e k_{nr} é a taxa de transição não-radiativa.

Experimentalmente a taxa k_{total} é determinada através da medida do tempo de vida de fluorescência, e é dada por

$$k_{total} = 1 / \tau_{exp} \quad (5.12)$$

onde τ_{exp} é o tempo de vida experimental.

O termo k_r , dado por $k_r = 1 / \tau_{rad}$, pode ser obtido através da eficiência quântica, a qual foi medida previamente:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}}, \quad \text{logo } \tau_{\text{rad}} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\eta} \quad (5.13)$$

na qual τ_{exp} é o tempo de vida experimental e τ_{rad} e o tempo de vida puramente radiativo.

Assim, podemos reescrever a equação (5.11) como

$$k_{nr} = (1 - \eta) / \tau_{\text{exp}} \quad (5.14)$$

obtendo assim a taxa de transição não-radiativa. Essa taxa é a soma das contribuições de todos os processos não-radiativos

$$k_{nr} = k_{mp} + k_{aug} + k_{Nd} + k_{OH} + \sum_{i=1}^n k_{TMi} + \sum_{j=1}^n k_{REj} \quad (5.15)$$

na qual os k_{mp} se referem ao processo de relaxação por fonôns (*multiphonons*), k_{aug} é a perda por conversão ascendente de energia (*Auger upconvercion*), k_{ND} é a transferência de energia entre os íons Nd-Nd, geralmente atribuído a um processo de relaxação cruzada. Estes três primeiros termos são as perdas intrínsecas da amostra, os quais dependem da estrutura e composição. Os três últimos termos representam nas perdas não-radiativas devido a impurezas que entram na amostra durante seu processo de preparação, especificamente interação do íon com os grupos hidroxila (k_{OH}), com metais de transição (k_{TM}) e com outros íons de terra-rara (k_{RE}). Estes processos estão esquematizados na Figura 56.

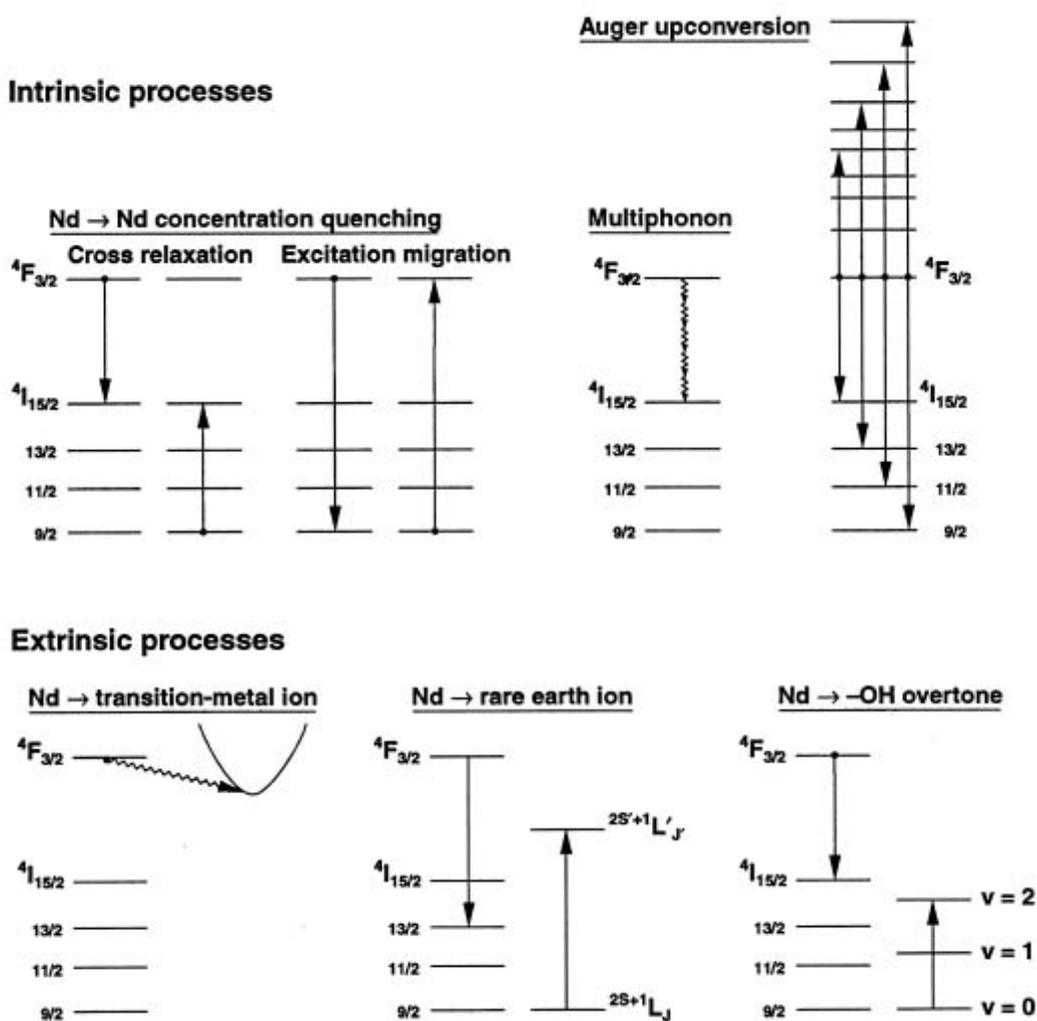


Figura 56 – Processos de relaxação não-radiativos para o Nd^{3+} Ref. [72]

Como vimos na seção 5.1 o processo de preparação em vácuo utilizado para nossas amostras, elimina os grupos OH e conseqüentemente o processo de relaxação não-radiativo devido a interação do Nd com as hidroxilas (k_{OH}) pode ser desprezado.

Os processos de relaxação devido a interação com metais de transição (k_{TM}) e com outros íons terra-rara (k_{RE}), são fortemente influenciados pelo grau de pureza do material utilizado. Entretanto verificamos que a série preparada com material comum não apresentou diferenças significativas no tempo de vida, nos espectros de luminescência e na eficiência quântica, em relação às amostras preparada com material puro. Deste modo podemos concluir que para nossas amostras estes efeitos também podem ser desprezados.

Emissões por *upconvercion* não foram verificadas em espectros de luminescência realizados no UV-VIS, quando as amostras foram excitadas com laser em 514nm, mostrando que este processo também não é o efeito dominante em nossas amostras.

A relaxação por múlti-fônons (k_{mp}) depende fortemente do espectro dos fônons da matriz hospedeira, pois decresce exponencialmente com o número de fônons de acordo com $p = \Delta E / \hbar\omega$, onde ΔE é a diferença de energia entre o estado excitado (estado laser) e o nível de energia mais próximo e $\hbar\omega$ é a energia de fônons. No caso do Nd^{3+} , o ΔE entre os níveis ${}^4\text{F}_{3/2}$ e ${}^4\text{I}_{15/2}$ é alto (5400 cm^{-1}). Para o vidro LSCAS a energia de fônons é $\sim 800\text{ cm}^{-1}$, o que daria $p \sim 7$. Desta forma, seriam necessários muitos fônons para ocorrer o decaimento não-radiativo do nível ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, sendo preferível o decaimento radiativo por emissão de luz. Ao aumentarmos a quantidade de SiO_2 estamos aumentando a energia média de fônons da matriz, portanto se a relaxação por múlti-fônons fosse o processo não-radiativo dominante haveria um aumento na taxa de transição de energia e conseqüentemente redução nos tempos de vida de fluorescência. No entanto, nossos resultados de tempo de vida obtidos para as amostras de vidros CAS são maiores que os obtidos para o LSCAS, mostrando que este processo também pode ser desprezado.

No processo de relaxação cruzada (k_{Nd}) um íon do estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ relaxa não radiativamente para o ${}^4\text{I}_{15/2}$, transferindo a energia para um outro íon inicialmente no estado fundamental. Com a energia recebida, o segundo íon é promovido ao estado ${}^4\text{I}_{15/2}$, de onde os dois decaem convertendo a energia em calor. Este processo aumenta com o aumento da concentração de íons na amostra, o que diminui a eficiência quântica, e o tempo de vida para as amostras mais concentradas, como verificado em nossos resultados.

Na Figura 57 apresentamos o gráfico, em escala logarítmica, da taxa de transição não-radiativa obtida através da eq. (5.14) em função da concentração de íons de Nd.

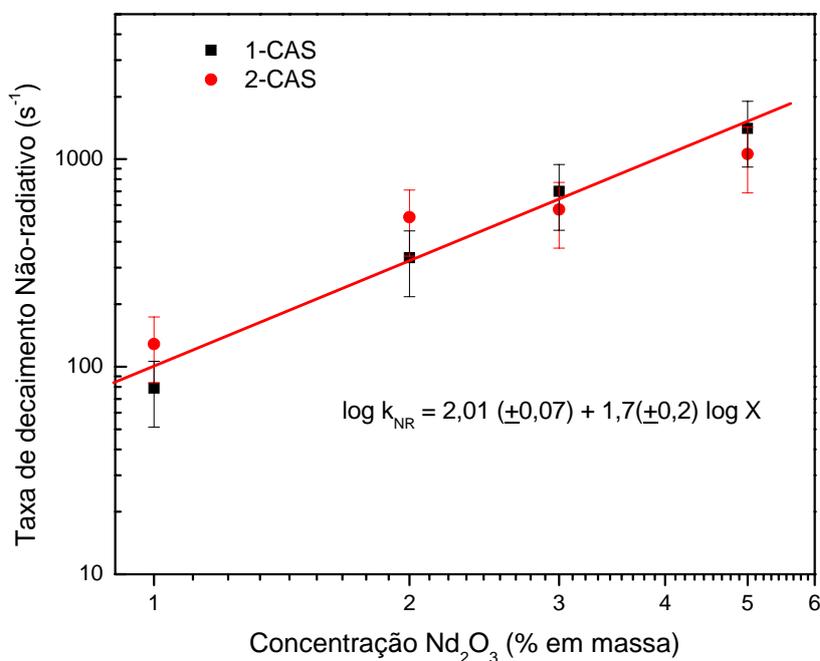


Figura 57 – Taxa de decaimento não-radiativo para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em função da concentração quadrática de Nd_2O_3

Segundo o modelo de Förster-Dexter^[73, 74], um comportamento linear da taxa de decaimento não-radiativo com o quadrado da concentração indica que o mecanismo de transferência dominante é devido às interações íon-íon. Como podemos observar na figura 57 a taxa de decaimento não-radiativo calculado para nossas amostras varia com a concentração de Nd elevado a $1,7 (\pm 0,2)$, o que nos leva a concluir que este é o efeito dominante.

Para o comportamento observado em função da temperatura, verificamos que as amostras com 0,5% em massa de Nd_2O_3 praticamente não apresentaram mudanças em seus tempos de vida. Entretanto, para as mais concentradas, os tempos de vida apresentaram pequena queda devido ao aumento da temperatura. Este fato pode ocorrer se a relaxação cruzada é devido à transferência de energia assistida por fônons, na qual a emissão ou absorção de fônons ocorre para compensar a diferença ΔE_{dr} entre os níveis de energia dos doadores e receptores^[75].

Capítulo 5 - Resultados e discussão

Em nosso caso, no processo de relaxação cruzada para o Nd, a diferença de energia entre os níveis ${}^4F_{3/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ (energia do doador) é da ordem de 5400cm^{-1} enquanto que a diferença entre o estado fundamental ${}^4I_{9/2}$ e o nível ${}^4I_{15/2}$ (energia do receptor) é da ordem de 5900cm^{-1} , sendo esta diferença ($\Delta E_{dr} \approx 500\text{cm}^{-1}$) compensada pela absorção de um fônon.

Como a transferência de energia é um processo assistido por fônons, a taxa de relaxação cruzada (k_{Nd}) deve depender da temperatura. Quando o processo envolve fônons de apenas um estado vibracional a taxa de relaxação cruzada pode ser dada por^[70]

$$k_{rc}(T) = k_0 \left[1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]^{-p} \quad (5.16)$$

na qual k_0 é a taxa de relaxação cruzada em $T=0\text{K}$, $\hbar\omega$ é a energia do fônon envolvido, k_B é a constante de Boltzmann, e p é o número de fônons envolvidos no processo e igual a $\Delta E_{dr} / \hbar\omega$.

Esta dependência dos processos de relaxação cruzada com a temperatura explica porque os tempos de vida apresentaram queda somente para concentrações de íons mais elevadas. Para concentrações muito baixas, como a de 0,5% em massa, uma dependência com a temperatura poderia ter sido observada devido ao decaimento por multi-fônons, o qual também apresenta uma dependência similar com a temperatura^[76]. Entretanto, o fato de não termos observado variações significativas no tempo de vida em função da temperatura para as amostras dopadas com 0,5% em massa, indica que o processo de decaimento por multi-fônons no intervalo de temperatura medido pode ser desprezado.

Capítulo 6 – Conclusões e perspectivas

Neste trabalho apresentamos um estudo da formação de vidros aluminossilicato de cálcio preparados em vácuo, com concentrações de SiO_2 até 40% em massa. As amostras vítreas obtidas apresentaram boa qualidade ótica, sem a presença de cristalitos e estrias, e foram caracterizadas em termos de suas propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e termo-ópticas. Os resultados foram discutidos em termos da adição de SiO_2 e do número de oxigênios não ligados.

Através de medidas de transmitância óptica verificamos que a preparação das amostras em vácuo eliminou a forte banda de absorção da hidroxila (OH) no infravermelho médio, que ocorre entre 2,8 e 4 μm . Também pudemos observar que a adição de SiO_2 provocou um deslocamento na janela de transmitância óptica para comprimentos de onda menores, diminuindo a transmitância no IR (infravermelho) e aumentando a transparência no UV (ultravioleta). Isto torna este vidro interessante para dopagem com íons que absorvem no UV, como por exemplo, o Titânio.

O aumento da concentração de SiO_2 causou uma pequena redução da ordem de 10% nas propriedades térmicas e mecânicas, em relação à LSCAS. Entretanto, os valores apresentados para propriedades como dureza, módulo de Young e temperatura de transição vítrea, ainda são muito superiores aos dos vidros fosfatos comumente utilizados como meio ativo em lasers de estado sólido.

Através dos resultados apresentados verificamos que a adição de SiO_2 em até 40% em massa aumentou a conectividade da rede devido à diminuição do número de oxigênios não-ligados. Este fato causou uma diminuição nos valores de dS/dT e no espalhamento óptico das amostras de vidros CAS, o que era um dos principais objetivos deste trabalho. As amostras escolhidas para a dopagem apresentaram propriedades termo-ópticas tão boas quanto do vidro fosfato Q-88 e propriedades térmicas e mecânicas comparáveis ao do vidro LSCAS.

As amostras dopadas não apresentaram diferenças significativas entre si devido as diferentes composições, pureza ou em relação à concentração de dopante. Este fato é importante, pois mostra que a dopagem até 5% em massa de Nd_2O_3 não afetou o bom

conjunto de propriedades físicas apresentadas pela matriz vítrea. Os resultados dos estudos de propriedades espectroscópicas, como eficiência quântica, luminescência e tempo de vida mostraram que as amostras de vidros CAS dopadas com Nd^{3+} possuem tais propriedades comparáveis aos dos vidros LSCAS e a outros vidros fosfatos.

Assim, com base nos resultados apresentados podemos concluir que os vidros CAS estudados possuem uma excelente combinação de suas propriedades mecânicas, ópticas, termo-ópticas, e espectroscópicas com grande potencial para aplicações como meio ativo em lasers de estado sólido.

Perspectivas de trabalhos futuros

A preparação de novas composições no diagrama de fase $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ abre um grande número de possibilidades de estudo no GEF, como

- Otimizar a composição da amostra base, estudando pequenas variações entre as composições 1-CAS e 2-CAS;
- Investigar a introdução de outros elementos terras-raras e metais de transição nas composições dos vidros CAS, tais como Ti, Cr, Mn, Ce, Er, Yb, Tm, Eu...
- Montagem da cavidade para verificar a emissão laser das amostras preparadas, com o objetivo de avaliar as propriedades das amostras em operação.

Apêndice

A – Detalhamento do Forno utilizado

O forno utilizado na preparação das amostras foi construído para o GEFF com a colaboração do Prof. Dr. Juraci A. Sampaio, durante sua tese de doutorado. Este forno permite a preparação de amostras de vidro em vácuo ou outra atmosfera inerte. Sua resistência é feita de grafite, assim como os cadinhos utilizados na preparação das amostras. Na Figura 58 temos uma foto do equipamento utilizado.

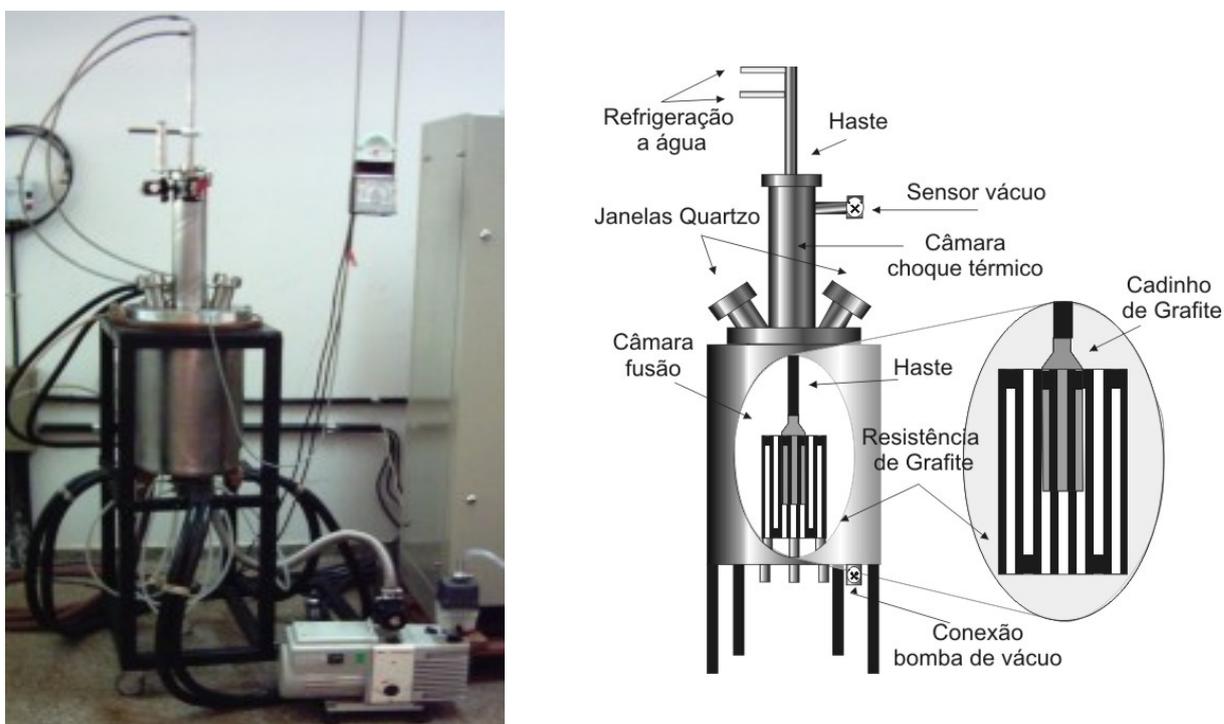


Figura 58 – À esquerda: Foto do forno utilizado na preparação das amostras. À direita: Desenho esquemático com detalhes do forno.

O forno é constituído por dois compartimentos, um inferior à tampa do forno e outro superior a ela. No compartimento inferior ficam a resistências de grafite e sua blindagem térmica, feita por dois cilindros concêntricos de grafite. No compartimento superior é presa à haste móvel, responsável por manter o cadinho preso no centro da resistência. Neste compartimento é realizado o choque térmico, elevando-se rapidamente o cadinho que se

Apêndice

encontra na câmara inferior para a câmara superior. Ambas as câmaras possuem paredes duplas de aço inox, com sistema de resfriamento através da circulação de água à alta pressão. O sistema de resfriamento é composto por uma bomba d'água, Schneider, modelo ME BR2230, responsável pela circulação e resfriamento da água que vai do reservatório ao forno, com pressão de 50 PSI. As janelas de quartzo, (Figura 58, à direita) permitem a observação do cadinho e a medida da temperatura da amostra, utilizando um pirômetro óptico.

O sistema de vácuo é constituído de uma Bomba de vácuo, Edwards, modelo RV8 com taxa de bombeio de $8\text{m}^3/\text{h}$ e um manômetro Edwards, modelo Pirani 50l, para medir a pressão interna do forno durante todo o processo de preparação.

A alimentação da resistência do forno é realizada por uma fonte elétrica (Faraday Equipamentos Elétricos Ltda) de 30 KVA.

B - Transição Vítre ^[9]

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma temperatura característica para os vidros, definindo a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. Os conceitos de estado vítreo e viscoelástico são originados da Reologia (estudo das propriedades associadas à fluidez). O termo viscoelástico descreve o comportamento de um corpo que responde elasticamente a uma força aplicada, portanto, sem apresentar uma deformação permanente. Adicionalmente, tal resposta elástica não é instantânea, devido a um componente significativo de viscosidade. Em contrapartida, o comportamento vítreo está associado a um corpo que não pode ser deformado nem permanentemente nem elasticamente, sendo mais propenso a absorver a energia e dissipá-la, quebrando-se. Quando se aquece um vidro acima da T_g , o comportamento viscoelástico tem início, devido à possibilidade das cadeias escoarem umas em relação às outras, dentro do vidro. Sendo assim, quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade. Diz-se, neste caso, que ocorre um aumento na chamada entropia configuracional do sistema, o que significa que, à medida que as unidades formadoras do vidro adquirem a capacidade de escoamento, estas podem ser encontradas em um número cada vez maior de diferentes arranjos relativos.

C - Dureza e propriedades elásticas dos vidros

C-1 - Dureza

Dureza refere-se à propriedade da matéria na fase sólida que relaciona a resistência à mudança de forma quando uma força é aplicada. A dureza dos vidros é uma função da força de ligações individuais e da densidade do “empacotamento” dos átomos na estrutura^[9]. Usualmente definida em termos da resistência a fratura ou deformação plástica (permanente) devido à fricção (*scratch hardness*) ou impacto de um objeto pontiagudo (Vickers, Berkovich,..). As medidas de dureza realizadas utilizando *scratch* usualmente utilizam a escala de Moh. Os vidros óxidos estão no intervalo de 5-7 na escala de Moh, o que significa que podem arranhar (*scratch*) apatita (dureza de 5) mas não podem arranhar quartzo cristalino (dureza de 7). As medidas de dureza realizadas por impacto utilizam em geral a unidade de GPa, onde os vidros óxidos estão em um intervalo de 2-8 e os vidros nitritos, por exemplo, podem ter valores acima de 11 GPa.

C-2 - Propriedades Elásticas

Propriedades elásticas são determinadas pelas ligações individuais dos átomos no material e pela estrutura da rede. ^[9]Os módulos elásticos são uma descrição da tendência de um material a se deformar elasticamente (não permanentemente) quando uma força é aplicada a este. O módulo elástico pode ser definido como

$$\varepsilon = \frac{stress}{strain} \quad (6.1)$$

na qual *stress* é a força que causa uma deformação dividida pela área a qual a força é aplicada, e *strain* é a razão entre a mudança causada pelo *stress* pelo estado original do material.

Dependendo de como o *stress* e o *strain* são medidos, incluindo suas direções, podemos definir diferentes tipos de módulos elásticos:

Apêndice

- Módulo de Young E (ou módulo elástico): descreve a tendência de um objeto a se deformar ao longo de um eixo quando forças opostas são aplicadas ao longo desse eixo.
- Shear Módulo G (Módulo de rigidez, ou de elasticidade transversal): descreve a tendência de um material deformar-se mantendo seu volume constante, quando sob ação de força tangencial é aplicada. É também conhecido por módulo de cisalhamento.
- Módulo de Bulk B (ou Módulo de Compressão), descreve a elasticidade volumétrica, ou seja, a tendência do volume de um material se deformar quando sob aplicação de pressão em toda sua superfície. Pode ser considerado como a extensão do Módulo de Young para três dimensões.
- Razão de Poisson ν : Quando uma tensão é aplicada em um material em um determinado eixo x , este deverá se alongar nesta direção e se contrair nas direções y e z . A razão de Poisson é razão do alongamento em uma direção pela contração em uma direção transversal.

D - Calor Específico (C_p)

Para as medidas de calor específico C_p utilizamos um calorímetro de relaxação térmica, desenvolvido no grupo GEFf durante meu trabalho de iniciação científica, durante o curso de graduação. O sistema consiste em um reservatório térmico de cobre, no qual está acoplado um substrato de prata através de fios de cobre, os quais são responsáveis pela condução térmica entre o reservatório e o substrato. A amostra é fixada ao substrato utilizando uma pequena quantidade de pasta térmica, garantindo assim uma boa condutância térmica entre a amostra e o substrato. Para minimizar a perda de calor por radiação térmica, um “shield” interno de cobre envolve o substrato, amostra e o sistema de condução de calor. Este “shield” também diminui o gradiente de temperatura no interior do calorímetro propiciando uma maior homogeneidade de temperatura, minimizando efeitos de convecção, além de proteger o sistema de eventuais choques mecânicos. Um desenho do calorímetro de relaxação térmica se encontra na Figura 59:

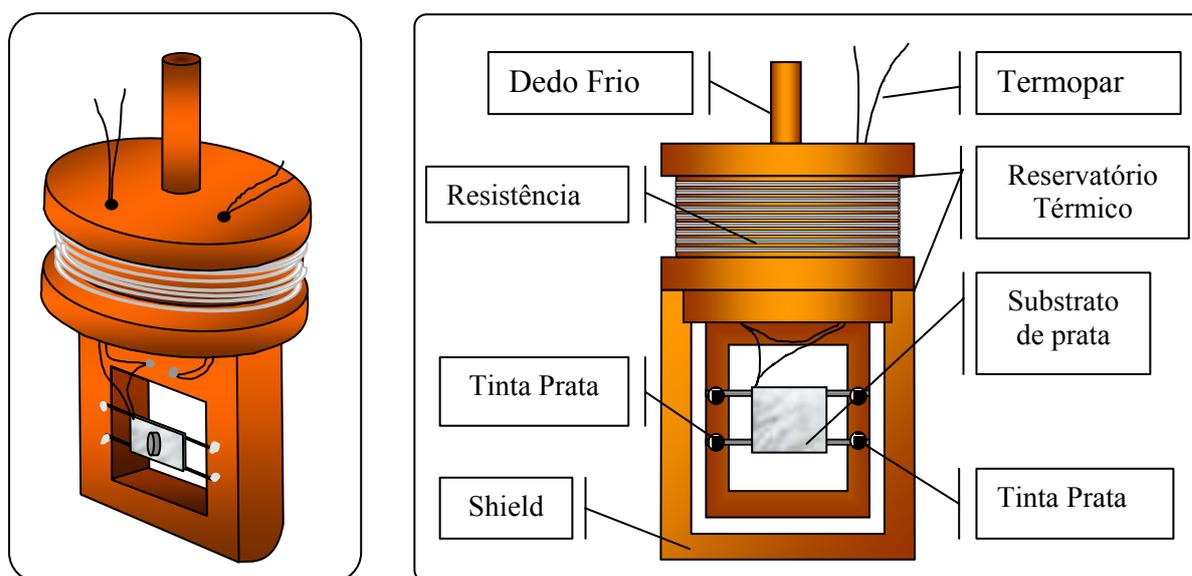


Figura 59 - Desenho em perspectiva e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica

Como as medidas são feitas em função da temperatura, o reservatório térmico é aquecido, ficando em uma temperatura bem diferente do ambiente, o que provoca uma grande perda de calor por radiação. Visando minimizar este efeito, nosso calorímetro é ainda envolvido por um outro “shield” externo, construído com aço inóx, que também o protege de

Apêndice

correntes de ar vindas do ambiente. Este *shield* de aço inox possui uma janela óptica, que permite a entrada do feixe do laser.

Para o sistema de baixa temperatura, o reservatório térmico foi acoplado ao criostato de nitrogênio líquido através do dedo frio. Este criostato consiste de um reservatório de nitrogênio, construído em cobre, envolto em uma câmara de vácuo, construída em aço inox, conforme Figura 60:

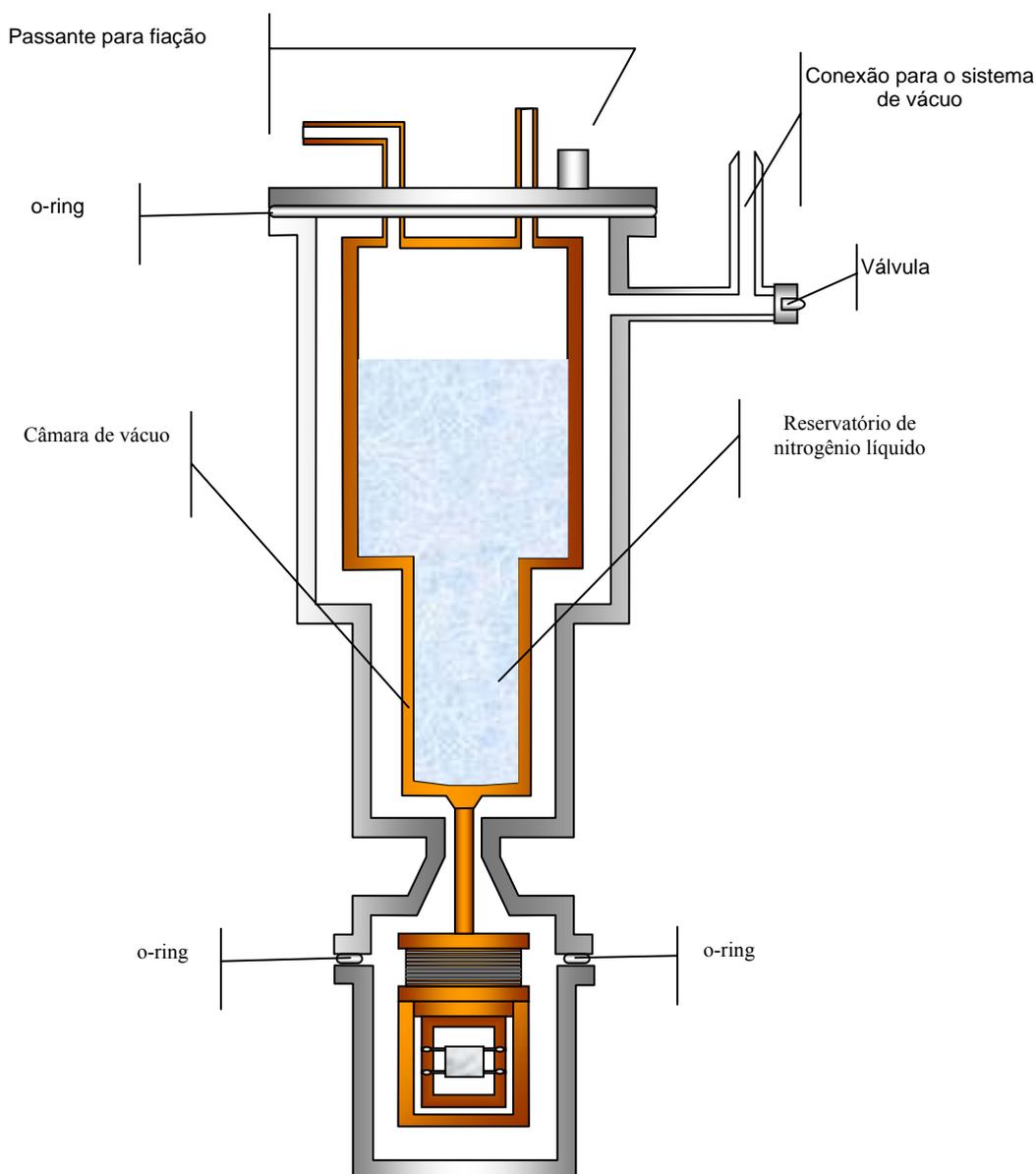


Figura 60 - Esquema do criostato de nitrogênio

Apêndice

O sistema de aquecimento do reservatório térmico do sistema é feito através de uma resistência de 25Ω . Para a leitura da temperatura do sistema utilizamos um sensor PT-100, fixado diretamente ao reservatório térmico. O controle de temperatura do sistema é realizado por um controlador de temperatura Lakeshore 340, o qual é controlado por um microcomputador via interface GPIB.

Para fornecer potência ao conjunto substrato+amostra utilizamos um laser de diodo (Coherent, modelo 31-1050), cuja potencia de saída pode ser controlada até 10 mW. Este laser é responsável por provocar uma diferença de temperatura entre o sistema e o reservatório térmico, a qual é medida através do termopar diferencial, ligado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Os dados adquiridos pelo nanovoltímetro são transferidos para um microcomputador via interface GPIB onde serão analisados. Na Figura 61, mostramos o diagrama da montagem do sistema completo:

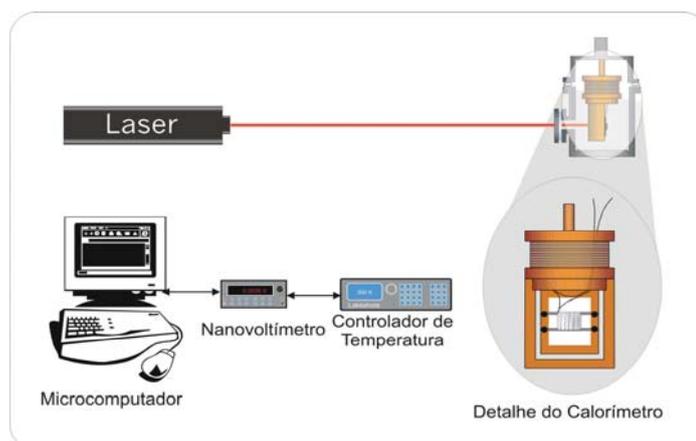


Figura 61 - Esquema da montagem do calorímetro para alta temperatura.

A análise dos dados é realizada analisando a variação da temperatura da amostra em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor. Consideremos o sistema (reservatório térmico + substrato) a uma temperatura T_0 . Se fornecermos potência ao substrato através do laser de diodo, parte dessa energia será absorvida pelo substrato, aquecendo-o, ocasionando uma diferença de temperatura entre este e o sistema. Parte dessa energia será transferida para o reservatório através dos fios que sustenta o substrato, do ar que envolve o mesmo e através da radiação térmica. Assim teremos

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T \quad (6.2)$$

Onde,

P é a potência total absorvida.

C é a capacidade térmica do sistema.

K é a condutância efetiva total do sistema.

ΔT é a diferença de temperatura entre substrato e reservatório térmico.

Conforme o substrato absorve energia, há também um aumento do ΔT e, conseqüentemente um aumento da quantidade de energia térmica transferida para o reservatório térmico. Após um tempo longo, o sistema entra em um regime estacionário, no qual a energia fornecida ao substrato é transferida ao reservatório e a partir deste instante a diferença de temperatura ficará estável, assim temos:

$$P = K\Delta T_{\max} \quad (6.3)$$

Se nesse instante interrompermos a incidência do laser, os fios conduzirão apenas energia que ficou acumulada ($C\Delta T$) no substrato. Considerando $P=0$ na equação (6.2) temos:

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T = 0 \quad (6.4)$$

Conforme os fios conduzem calor a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui gradativamente, até chegar $T(t) = T_0$ seguindo a equação:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \quad (6.5)$$

Na qual definimos o tempo de relaxação

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (6.6)$$

Assim conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo a diferença de temperatura máxima ΔT_{\max} , obtemos a condutância térmica efetiva (K) usando a equação (6.3). Pelo ajuste da curva de decaimento $\Delta T(t)$ x t podemos determinar o valor de tempo τ ,

 Apêndice

Usando as equações (6.3) e (6.6) conseguimos determinar a capacidade térmica (C) do substrato, dada por:

$$C = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}} \quad (6.7)$$

Fixando a amostra no substrato (com pasta térmica), a capacidade térmica do sistema e consequentemente o tempo de relaxação aumentarão. Curvas características de decaimento térmico do substrato e da amostra mais substrato são mostradas na Figura 62.

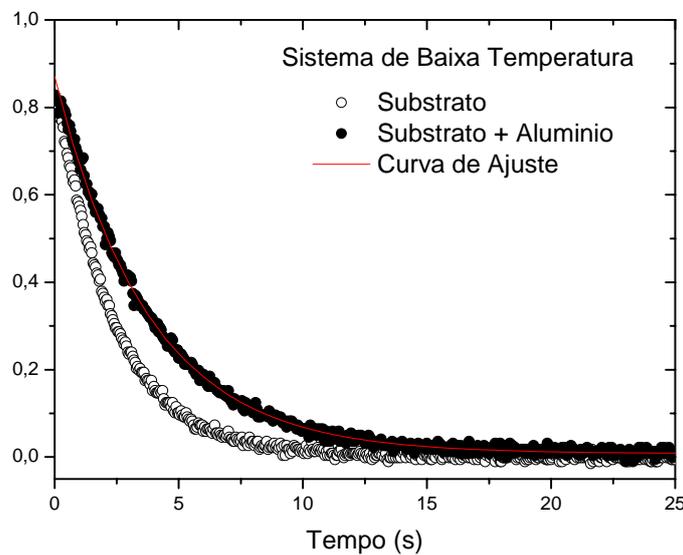


Figura 62 - Curvas características do decaimento térmico para o substrato e o sistema substrato+alumínio

Através do ajuste numérico da curva do decaimento de temperatura do sistema (amostra - substrato) conseguimos obter os parâmetros $\Delta T_{sistema}$ e $\tau_{sistema}$. Com esses parâmetros e conhecendo a capacidade térmica do substrato podemos determinar o calor específico da amostra dado pôr:

$$c_{amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} = \frac{\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}}{Massa_{amostra}} \quad (6.8)$$

Apêndice

Para obtermos a potência absorvida realizamos uma medida com uma amostra padrão de alumínio, usando a equação (6.8) obtemos:

$$P = \frac{C_{padr\tilde{a}o}}{\left(\frac{\tau_{total}}{\Delta T_{total}} - \frac{\tau_{subs}}{\Delta T_{subs}} \right)} \quad (6.9)$$

Conhecendo a potência absorvida pelo substrato, de posse das curvas de decaimento e da massa da amostra, através da equação (6.9) determinamos o calor específico para a amostra.

E – Interferometria Óptica

E-1 - Índice de Refração

Uma das primeiras aplicações diretas de técnicas interferométricas foram as medidas de índice de refração de sólidos, líquidos e gases. Atualmente existem diversas técnicas disponíveis para medidas de índice de refração, como por exemplo, o refratômetro de Abbe. No entanto, as técnicas interferométricas apresentam a vantagem de medir altos índices de refração (acima de 1,7), além de possibilitar medidas em vários comprimentos de onda.

Para as medidas de índice de refração realizadas neste trabalho utilizamos um interferômetro de Michelson-Morley, como mostra a Figura 63. Nesta montagem um feixe de luz laser (He-Ne, $\lambda = 632,8$ nm) é dividido em dois ao passar por um divisor de feixes. Em um dos “braços” do interferômetro, o feixe passa através da amostra, a qual está sobre uma mesa giratória. Quando o ângulo de incidência é variado de forma contínua provoca-se uma mudança no caminho percorrido pela luz no interior da amostra. Esta mudança no caminho óptico gera uma diferença de fase entre os feixes de luz, fazendo com que haja uma alteração no padrão de franjas de interferência, com alternância entre os máximos e mínimos centrais.

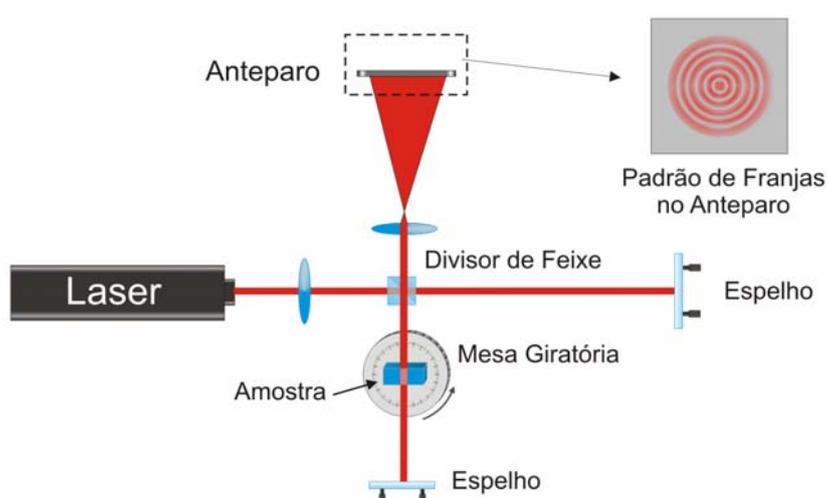


Figura 63 - Interferômetro de Michelson-Morley (modificado) utilizado para as medidas do índice de refração em função do comprimento de onda.

Apêndice

Para esse sistema o feixe laser passa duas vezes através da amostra de tal forma que, como mostra a Figura 64, a diferença de caminho óptico entre o feixe que percorre a amostra e o do “braço” de referência é:

$$\Delta S = 2nt - 2n_{ar}t_0 \quad (6.10)$$

sendo, t e t_0 são distâncias percorridas pelo feixe de luz no interior da amostra e no braço de referência respectivamente.

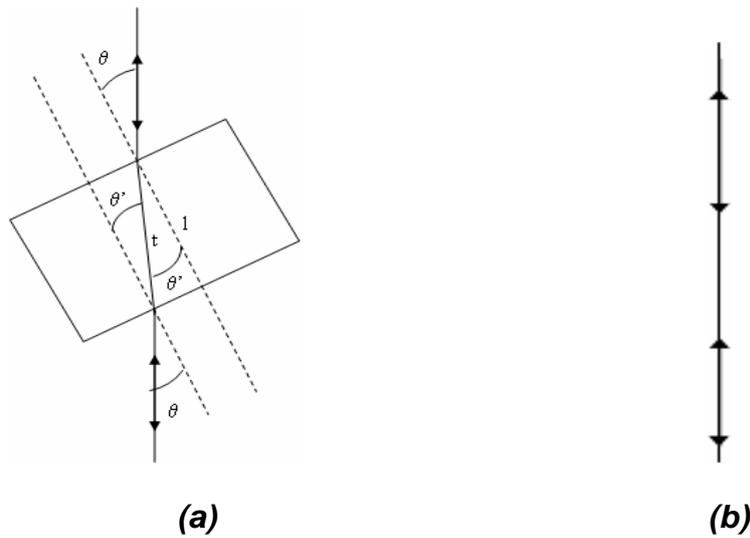


Figura 64 - Caminho óptico do feixe laser (a) que atravessa a amostra e (b) da referência.

Utilizando:

$$t = \frac{l}{\cos \theta'} \quad \text{e} \quad t_0 = \frac{l \cos(\theta - \theta')}{\cos \theta'} \quad (6.11)$$

sendo l a espessura da amostra, θ e θ' os ângulos de incidência e de refração, respectivamente.

Considerando $n_{ar} = 1$, podemos reescrever a diferença de caminho óptico como:

$$\Delta S = \frac{2l}{\cos \theta'} [n - \cos(\theta - \theta')] \quad (6.12)$$

Inicialmente alinhamos o sistema com o feixe laser normal à superfície da amostra ($\theta = \theta' = 0$), e girando a amostra de um ângulo θ , observamos a passagem de franjas de

 Apêndice

interferência por um ponto fixo no anteparo, decorrente da mudança no caminho óptico entre os feixes. Dessa forma, a diferença entre os caminhos ópticos em um dado ângulo (ΔS_θ) e a diferença de caminho óptico para incidência normal (ΔS_0) pode ser escrita como:

$$\Delta S_\theta - \Delta S_0 = \frac{2l}{\cos \theta'} [n - \cos(\theta - \theta')] - 2l(n-1) = N\lambda \quad (6.13)$$

na qual N é o número de franjas que passam pelo anteparo.

Isolando N da equação (6.13), temos:

$$N(\theta) = \frac{2l}{\lambda} \left(\frac{n - \cos(\theta - \theta')}{\cos \theta'} - n + 1 \right) \quad (6.14)$$

Usando as relações trigonométricas $\cos(\theta - \theta') = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta'$ e $\cos \theta' = \sqrt{1 - \sin^2 \theta'}$, e a lei de Snell ($n \sin \theta' = n_{ar} \sin \theta$), temos:

$$\left(\frac{N\lambda}{2l} + \cos \theta \right) + n - 1 = \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \quad (6.15)$$

Isolando N :

$$N(\theta) = \frac{2l}{\lambda} \left[1 - n - \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \right] \quad (6.16)$$

Ou então, elevando ao quadrado a equação (6.16), e isolando o índice de refração n temos:

$$n = \frac{(1 - \cos \theta)(2l - N\lambda) + \frac{N^2 \lambda^2}{4l}}{2l(1 - \cos \theta) - N\lambda} \quad (6.17)$$

Com os valores de N para cada ângulo θ e sabendo o comprimento de onda e a espessura da amostra, podemos calcular o valor de n através da equação (6.17), e a determinação do valor do índice de refração é obtida pelo tratamento estatístico dos resultados encontrados. Podemos também ajustar a equação (6.16) aos dados experimentais, na qual n é deixado como parâmetro ajustável. Exemplos dos ajustes obtidos para nossas amostras são mostrados no gráfico da Figura 65.

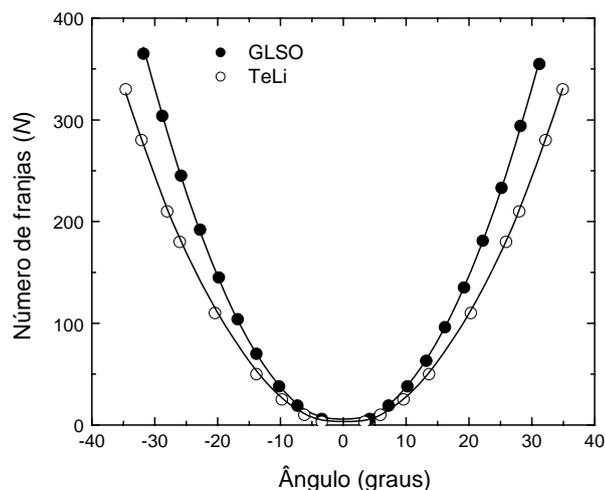


Figura 65 - Número de franjas em função do ângulo de rotação para os vidros GLSO e TeLi com espessura de 1,07 mm e 0,847 mm, respectivamente para $\lambda = 514,5$ nm. A linha contínua representa o ajuste da equação (6.16).

A caracterização da montagem experimental foi realizada utilizando uma amostra padrão de sílica vítrea, com espessura de 1,242 mm.

Na Figura 66, mostramos o gráfico do número de franjas (N) em função do ângulo para a amostra de quartzo vítreo, utilizando o laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm).

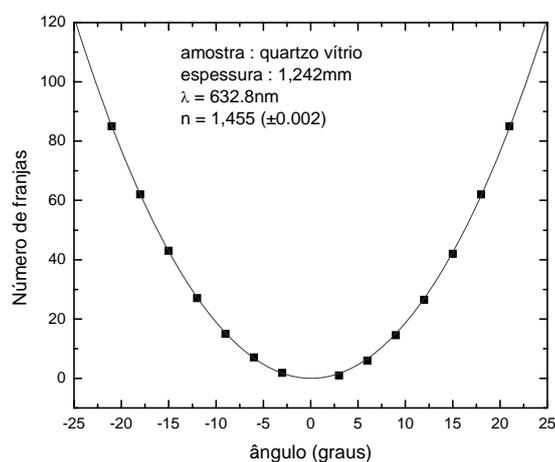


Figura 66 - Número de franjas em função do ângulo de rotação para a amostra de quartzo vítreo

A linha contínua representa o ajuste da equação (6.16) aos dados experimentais, para o qual obtemos $n = 1,455 (\pm 0,002)$ o que está em acordo com o encontrado na literatura ($n=1,456$).

E.2 – Coeficiente térmico da variação do caminho óptico $(dS/dT)_I$

Utilizando o princípio de interferência em placa paralela, apresentamos na Figura 67 uma montagem experimental utilizada por nós para medidas de $(dS/dT)_I$

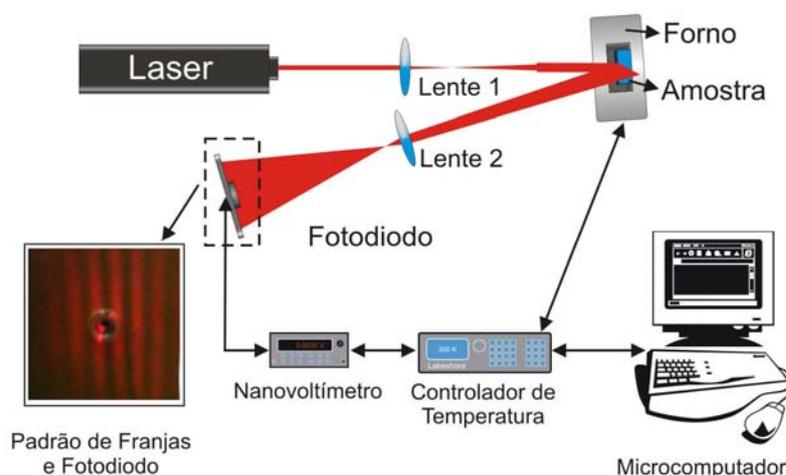


Figura 67 – Diagrama aparato experimental. No detalhe: Padrão das franjas de interferência no fotodiodo.

Nesta montagem, utilizamos um laser de He-Ne ($\lambda=632,8$ nm) não-polarizado como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente, de foco de 10cm, colocada a 15 cm do laser, incidindo na amostra que está posicionada dentro de um forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30cm da lente. O feixe incide quase que perpendicular à amostra ($\theta \approx 0,4^\circ$ em relação à reta normal à superfície da amostra), de modo que a reflexão da primeira superfície da amostra venha interferir com a reflexão da segunda superfície. As duas reflexões ainda são expandidas em uma lente convergente, de foco de 3 cm, até atingirem o fotodiodo, que tem um diâmetro de 3mm e está a uma distância de 20 cm da lente. Desta forma, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de aproximadamente 5 mm, de modo que a intensidade entre máximos e mínimos seja bem definida. É importante ressaltar que nesta montagem o papel de interferômetro cabe à amostra, a qual deve estar polida e com as faces paralelas.

Apêndice

Nesta montagem, a diferença de caminho óptico pode ser escrita como

$$\Delta s = 2nL \cos \theta' = m\lambda \quad (6.18)$$

Para um ângulo de incidência pequeno, podemos escrever

$$s = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad (6.19)$$

na qual $s = \Delta s / 2$. Derivando em relação à temperatura T e dividindo por L, temos

$$\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (6.20)$$

na qual $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)$ é o coeficiente linear de expansão térmica, na direção do feixe de laser incidente.

Definindo $\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dS}{dT} \right)$, podemos escrever (6.20) como

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) = n\alpha + \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (6.21)$$

Para caracterização do sistema nós utilizamos uma amostra de quartzo QS (sílica fundida), fabricada pela empresa Hellma, com as seguintes características:

Tabela 12 – Características da amostra de Quartzo QS usada como padrão.

Amostra	Espessura	α (10^{-6} K^{-1})	n	$\frac{dn}{dT}$ (10^{-6} K^{-1})
Quartzo QS	1mm	0,6	1.456	11

Na Figura 68 apresentamos o interferograma para a amostra de quartzo QS, de temperatura ambiente até 180°C.

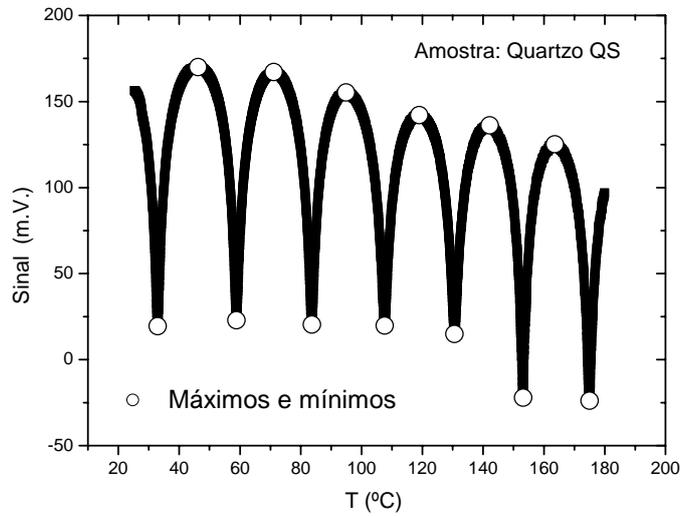


Figura 68 – Interferograma para amostra de Quartzo QS

Através do gráfico da Figura 68 nós determinamos a posição dos máximos e mínimos de intensidade em função da temperatura, os quais são apresentados no gráfico da Figura 69.

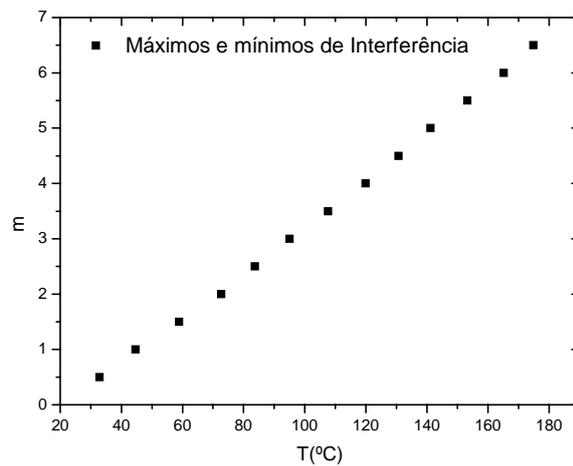


Figura 69 – Pontos de máximos e mínimos de interferência (m) em função da temperatura para amostra de Quartzo QS

Conhecendo a posição dos máximos e mínimos (m) em função da temperatura podemos obter dm/dT para a amostra. Conforme discutido anteriormente, o dm/dT é

proporcional ao $(dS/dT)_I$, o qual é calculado através da equação (6.21). Na Figura 70 temos um gráfico de $(dS/dT)_I$ em função da temperatura para a amostra de quartzo QS.

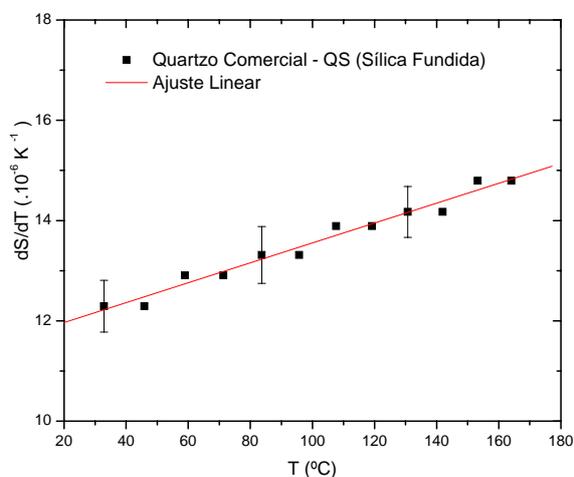


Figura 70 – Gráfico de dS/dT em função da temperatura para amostra de quartzo QS comercial

A partir do ajuste linear de $(dS/dT)_I$ vs T obtivemos para temperatura ambiente o valor de $12,1(\pm 0,6)(\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$. Utilizando os valores de α , n e dn/dT da Tabela 12 e a equação (6.21) encontramos $(dS/dT)_I = 11,9(\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$, o que mostra um excelente acordo de nosso resultado com os dados da literatura. Este procedimento foi realizado para todas as amostras medidas neste trabalho.

E.3 - Expansão Térmica

O coeficiente de expansão térmica (α) é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de materiais. O α pode ser medido através de diversas técnicas, estando entre as mais comuns os métodos capacitivos, mecânicos e interferométricos. As técnicas interferométricas, além da conhecida precisão e confiabilidade, são muito utilizadas por requerer pequenas quantidades de amostra, se comparado aos métodos capacitivos e mecânicos.

Na Figura 71, mostramos com detalhe a montagem da amostra.

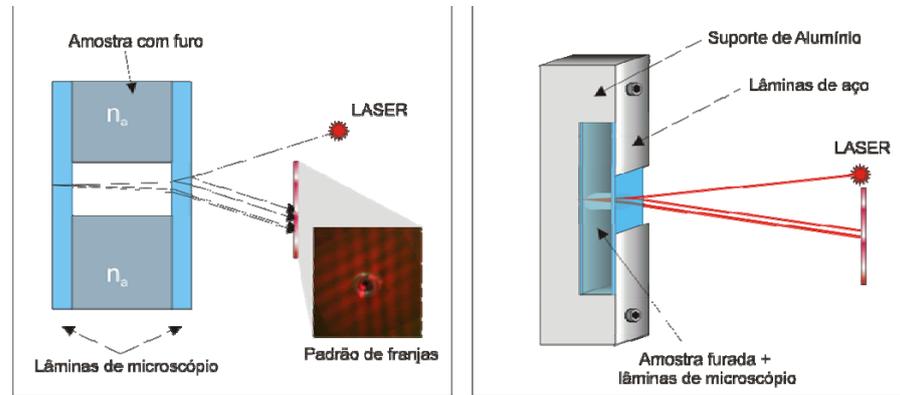


Figura 71 – Amostra perfurada, colocada entre duas lâminas de microscópio, e as reflexões que ocorrem na superfície das laminas.

O conjunto mostrado na figura é colocado no forno mostrado na Figura 67 e o processo de medida é o mesmo descrito para as medidas de $(dS/dT)_f$. No entanto, o caminho óptico percorrido pela luz é diferente, já que devemos levar em conta as lâminas de microscópio. Desta forma, o caminho óptico do feixe através do conjunto é dado por

$$\Delta s = 2Ln_{ar} + 2\ell n_v = m\lambda \quad (6.22)$$

onde L é a espessura da amostra e ℓ é a espessura das lamínulas de microscópio. Neste caso não estamos considerando as reflexões que podem ocorrer no interior da segunda lamínula.

Derivando em relação a T e dividindo por L temos

$$\frac{1}{L} \frac{d\Delta s}{dT} = 2 \frac{dn_{ar}}{dT} + 2 \frac{n_{ar}}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{2}{L} \frac{d\ell}{dT} n_v + 2 \frac{\ell}{L} \frac{dn_v}{dT} = \left(\frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{L} \quad (6.23)$$

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + \frac{n_{ar}}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{1}{L} \frac{d\ell}{dT} n_v + \frac{\ell}{L} \frac{dn_v}{dT} = \left(\frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (6.24)$$

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + n_{ar} \alpha_L + \frac{1\ell}{L\ell} \frac{d\ell}{dT} n_v + \frac{\ell}{L} \frac{dn_v}{dT} = \left(\frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (6.25)$$

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + n_{ar} \alpha_L + \frac{\ell}{L} n_v \alpha_v + \frac{\ell}{L} \frac{d n_v}{dT} = \left(\frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (6.26)$$

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + n_{ar} \alpha_L + \frac{\ell}{L} \left(n_v \alpha_v + \frac{d n_v}{dT} \right) = \left(\frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (6.27)$$

$$n_{ar} \alpha_L = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) - \frac{\ell}{L} \left(n_v \alpha_v + \frac{d n_v}{dT} \right) - \frac{dn_{ar}}{dT} \quad (6.28)$$

Considerando na eq. (6.28) que o $n_{ar} = 1$ e que o segundo e o terceiro termo do lado esquerdo da equação são muito pequenos, se comparados com o primeiro termo, temos uma expressão para o coeficiente de expansão térmica, dado por:

$$\alpha_L \approx \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (6.29)$$

Para os testes de nosso sistema, a primeira amostra medida foi de PMMA (Acrílico Comercial). Essa amostra foi escolhida pelo alto coeficiente de expansão térmica e pela facilidade de perfuração, se comparada a um vidro.

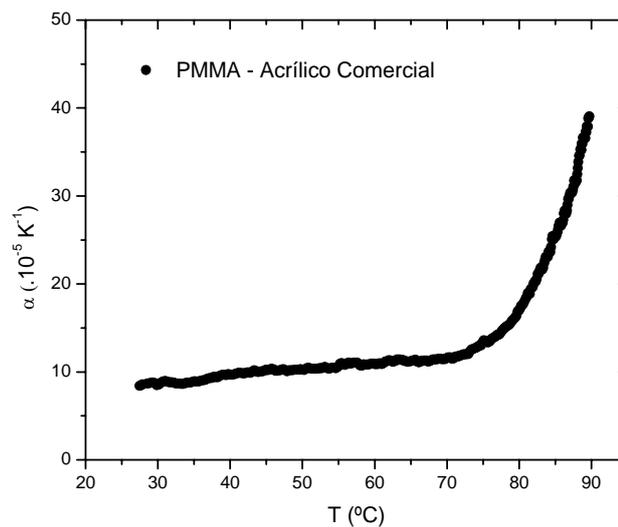


Figura 72 – Coeficiente de expansão térmica da amostra de PMMA.

Apêndice

O resultado para a amostra de PPMA está mostrado na Figura 72, e o valor de $9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ encontrado em temperatura ambiente ($27.1 \text{ }^\circ\text{C}$) concorda muito bem com dados da literatura[45]

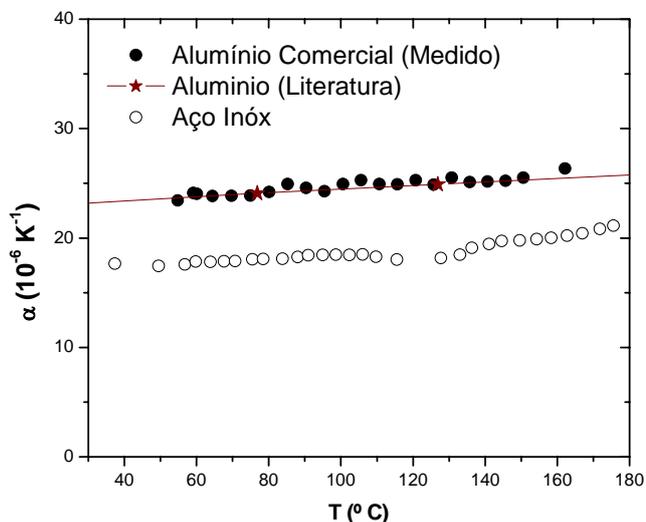


Figura 73 – Coeficiente de expansão linear em função da temperatura para amostras de alumínio e aço inox comerciais. A linha vermelha corresponde aos dados encontrados na literatura.

Ainda para a caracterização do sistema, realizamos a medida em uma amostra de Alumínio. No gráfico da Figura 73 temos o coeficiente de expansão térmica das amostras de alumínio comercial e aço inox, em função da temperatura. Podemos ver que a amostra de alumínio apresenta excelente concordância com dados obtidos na literatura. Para a amostra de aço inox, não encontramos os valores de α em função da temperatura, mas o resultado em temperatura ambiente (300K) está em bom acordo com os dados encontrados na literatura[45].

Estes dados mostram que a técnica apresentada é eficiente para medidas de coeficiente de expansão térmica para diferentes tipos de amostra, como ligas metálicas, polímeros e vidros.

Referências

1. E. Snitzer, *Optical Maser Action of Nd^{3+} in a Barium Crown glass*. Phys. Rev. Letters, 1961. **7**: p. 444.
2. D.F. Souza, L.F.C. Zonetti, M.J.V. Bell, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, A.C. Bento, and L.C.M. Miranda, *On the Observation of 2.8 μm emission from Diode-Pumped Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped low silica calcium aluminate glasses*. Appl. Phys. Letters, 1999. **74**(7): p. 908-910
3. D.F. De Sousa, L.A.O. Nunes, J.H. Rohling, and M.L. Baesso, *Laser emission at 1077 nm in Nd^{3+} -doped calcium aluminosilicate glass*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2003. **77**(1): p. 59-63.
4. 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, and G. Boulon, *Long Fluorescence Lifetime of Ti^{3+} -Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass*. Physical Review Letters, 2008. **100**: p. 027402-1.
5. L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A. Novatski, A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon, *A step forward towards smart white lighting: combination of glass phosphor and blue LEDS*. 2008: Artigo submetido.
6. A. Steimacher, A.N. Medina, A.C. Bento, J.H. Rohling, M.L. Baesso, V.C.S. Reynoso, S.M. Lima, M.N. Petrovich, and D.W. Hewak, *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.
7. J.A. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminato de calcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3* , in Instituto de Física de São Carlos. 2001, USP: São Carlos.
8. C.J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*. 1941, New York: Pitman Publishing Corporation.
9. J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. 1997, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
10. O.L. Alves, I.F. Gimenez, and M.I. O., *Vidros*. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 2001: p. 13 - 24.
11. J. Wong, Angell, C. A. , *Glass Structure by Spectroscopy*. 1976, New York: Dekker. 864.

Referências Bibliográficas

12. W.H. Zachariasen, *The atomic arrangement in glass*. J. Am. Chem. Society, 1932. **54**: p. 3841-3851.
13. E.S. Shepherd, G. A. Rankin, F. E. Wright, *The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia*. Amer. J. Sci, 1909. **28**(4th): p. 293-333.
14. K.H. Sun, *Aluminate Glasses*. Glass Ind., 1949. **30**: p. 199.
15. J.E. Stanworth, *On the structure of glass*. J. Soc. Glass Tech. , 1948. **32**: p. 154-172.
16. J.M. Florence, Glaze, F. W., Black, M. H., *Infrared Transmittance of Some Calcium Aluminate and Germanate Glasses*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1955. **55**(4): p. 231-237.
17. J.R. Davy, *Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 mm.* . Glass Technology, 1978. **19**.
18. J.H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de calcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio.*, in *Departamento de Física*. 2004, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
19. A. Steimacher, *Determinação de propriedade termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido utilizando técnicas de interferometria óptica.* , in *Departamento de Física*. 2004, Universidade Estadual de Maringá: Maringá. p. 100.
20. J.E. Shelby and J.T. Kohli, *Rare-Earth Aluminosilicate Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(1): p. 39-42.
21. J.E. Shelby, *Rare-Earths as Major Components in Oxide Glasses*. Rare Elements in Glasses, 1994. **94-9**: p. 1-41.
22. P.L. Higby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal, and E.J. Friebele, *Glass-Formation and Thermal-Properties of Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **126**(3): p. 209-215.
23. C. Huang and E.C. Behrman, *Structure and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **128**(3): p. 310-321.
24. D.A. Dutt, P.L. Higby, and D.L. Griscom, *A structural model for low silica content calcium aluminosilicate glasses*. Phys. Chem. Of Glasses, 1992. **33**: p. 51-55.
25. H. Hosono, . Yamazaki, K, e Abe, Y. , *Photosensitive mechanism of dopant-free, ultraviolet-sensitive calcium aluminate glasses*. J. Am. Ceram. Soc., 197. **70**(12): p. 870-873.
26. L. Cormier, D.R. Neuville, and G. Calas, *Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **274**(1-3): p. 110-114.

Referências Bibliográficas

27. L.-G. Hwa, C.-L. Lu, and L.-C. Liu, *Elastic moduli of calcium alumino-silicate glasses studied by Brillouin scattering*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(8): p. 1285-1292.
28. L. Cormier, D.R. Neuville, and G. Calas, *Relationship between structure and glass transition temperature in low-silica calcium aluminosilicate glasses: The origin of the anomaly at low silica content*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(8): p. 2292-2299.
29. A.A. Andrade, *Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-Scan ao estudo de sólidos dopados*, in Instituto de Física de São Carlos. 2002, USP: São Carlos. p. 155
30. K.C. Silva, O.A. Sakai, A. Steimacher, F. Pedrochi, M.L. Baesso, A.C. Bento, A.N. Medina, S.M. Lima, R.C. Oliveira, J.C.S. Moraes, K. Yukimitu, E.B. Araujo, M. Petrovich, and D.W. Hewak, *Temperature and wavelength dependence of the thermo-optical properties of tellurite and chalcogenide glasses*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(7): 073507.
31. C.R.R. Nave. *Hyperphysics*. 2000 [cited 2008; Available from: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>.
32. M. Carnohan. *Mie Scattering of Red Light Lasers*. 2005 [cited 2005; Available from: <http://www.cantedview.com/mie.html>.
33. E.S.S. Yousef, *Characterization of oxyfluoride tellurite glasses through thermal, optical and ultrasonic measurements*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005. **38**: p. 3970-3975.
34. J.A. Sampaio, M.L. Baesso, S. Gama, A.A. Coelho, J.A. Eiras, and I.A. Santos, *Rare earth doping effect on the elastic moduli of low silica calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **304**(1-3): p. 293-298.
35. A.N. Medina, A.M.F. Caldeira, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, T. Catunda, and F.G. Gandra, *Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **304**(1-3): p. 299-305.
36. M.L. Baesso, A.C. Bento, A.A. Andrade, J.A. Sampaio, E. Pecoraro, L.A.O. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, *Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids*. Physical Review B, 1998. **57**(17): p. 10545-10549.
37. M.L. Baesso, J. Shen, and 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**(8).
38. J. Shen, A.J. Soroka, M.L. Baesso, and R.D. Snook, *Probe Beam Image Detection for Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry*. Journal De Physique Iv, 1994. **4**(C7): p. 91-94.
39. S.M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, and M.L. Baesso, *Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties*

Referências Bibliográficas

- measurement in optical glasses: a review*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **273**(1-3): p. 215-227.
40. P.R.B. Pedreira, *Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real.*, in *Departamento de Física*. 2005, Universidade Estadual de Maringá: Maringá. p. 206.
 41. O.A. Sakai, *Aplicação da interferometria óptica no estudo da anisotropia de sistemas uniaxiais em função da temperatura*, in *Departamento de Física*. 2004, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
 42. E.A. Falcao, A. Steimacher, A.N. Medina, J.R.D. Pereira, A.C. Bento, M.L. Baesso, C.M.R. Remedios, and J.M. Sasaki, *Temperature dependence of the thermo-optical properties of KDP single crystal measured by thermal relaxation and thermal lens methods*. Journal De Physique Iv, 2005. **125**: p. 391-394.
 43. A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, and A.N. Medina, *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(32-35): p. 3613-3617.
 44. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. 1984, Cambridge: Pergamon Oxford.
 45. M.J. Barbosa, *Desenvolvimento de um dilatômetro para medidas de coeficiente de expansão térmica em vidros*, in *Departamento de Física*. 2006, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
 46. J.E. Shelby, *Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**(3): p. 155-158.
 47. J.A. Sampaio, T. Catunda, F.C.G. Gandra, S. Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, and 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.
 48. <http://www.vloc.com>. *Catálogo de Materiais Ópticos - VLOC*. 2008
 49. <http://www.kigre.com>. *Catálogo de Materiais Kigre Inc.* . 2007 [cited 2007; Available from: <http://www.kigre.com>.
 50. A. Hrubý, *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA*. J. Phys. B 1972. **22**: p. 1187-1193.
 51. F. Balembois, F. Druon, F. Falcoz, P. Georges, and A. Brun, *Optical Letter* 1997. **22**(22).
 52. R. Weber, B. Neuenschwander, and H.P. Weber, *Optical Materials*, 1999. **11**.
 53. J.A. Savage, *Infrared optical materials and their antireflection coatings*. 1985, Bristol: Adam Hilger Ltd.
 54. M.L. Baesso, A.C. Bento, A.R. Duarte, A.M. Neto, L.C.M. Miranda, J.A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, and F.C.G. Gandra, *Nd₂O₃ doped low silica calcium*

Referências Bibliográficas

- aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(12): p. 8112-8118.
55. L. Prod'homme, *A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses*. Phys. Chem. Glasses 1960. **1**: p. 119.
56. H.T. T. Izumitani, *Temperatura coefficient of eletronic polalizability in optical glasses*. J. Non-Cryst. Solids 30, 1980. **40**: p. 611-619.
57. S.M. Lima, W.F. Falco, E.S. Bannwart, L.H.C. Andrade, R.C. de Oliveira, J.C.S. Moraes, K. Yukimitu, E.B. Araujo, E.A. Falcao, A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A.C. Bento, A.N. Medina, and M.L. Baesso, *Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(32-35): p. 3603-3607.
58. N.G.C. Astrath, *Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas*, in Departamento de Física. 2006, UEM: Maringá.
59. P.W. Anderson, B.I. Halperin, and C.M. Varma, Philos. Mag. , 1978. **25**(1): p. 159.
60. E. Pelicon, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bentob, D.F. Souza, R.C. Oliveira, J.A. Sampaio, S.M. Lima, L.A.O. Nunes, and T. Catunda, *Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectroscopy*. J. Non-Cryst. Solids, 2002. **304**: p. 244-250.
61. A.R. Nunes, J.H. Rohling, A.N. Medina, J.R.D. Pereira, A.C. Bento, M.L. Baesso, L.A.O. Nunes, and T. Catunda, *Time-resolved thermal lens determination of the thermo-optical coefficients in Nd-doped yttrium aluminum garnet as a function of temperature*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(25): p. 5183.
62. S. Chénais, F. Druon, S. Forget, F. Balembois, and P. George, *On thermal effects in solid-state lasers: The case of ytterbium-doped materials*. Progress in Quantum Electronics, 2006. **30**: p. 89-153.
63. J.H. Brannon and D. Magde, J. Phys. Chem, 1979. **82**.
64. M.L. Lesiecki and J.M. Drake, Appl. Opt. , 1982. **21**: p. 557.
65. J. Shen and R.D. Snook, Chem. Phys. Lett, 1989. **155**.
66. N.G.C. Astrath, J.H. Rohling, A.C. Bento, M.L. Baesso, C. Jacinto, S.M. Lima, L.A.O. Nunes, and T. Catunda, *Fluorescence quantum efficiency in Nd₂O₃-doped aluminosilicate glasses by multiwavelength thermal lens method*. Journal De Physique Iv, 2005. **125**: p. 185-187.
67. C. Jacinto, D.N. Messias, A.A. Andrade, S.M. Lima, M.L. Baesso, and T. Catunda, *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - A review*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(32-35): p. 3582-3597.

Referências Bibliográficas

68. K. Gatterer, G. Pucker, H.P. Fritzer, and S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids*, 1994. **176**.
69. E. Pecoraro, J.A. Sampaio, L.A.D. Nunes, S. Gama, and M.L. Baesso, *Spectroscopic properties of water free Nd₂O₃-doped low silica calcium aluminosilicate glasses*. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000. **277**: p. 73-81.
70. Y.S. Han, J.H. Song, and J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids*, 2003. **321**.
71. Hiroki Yamauchi, Ganapathy Senthil Murugan, and Y. Onishi, *Spectroscopic properties of Tm³⁺ ions in PbO-PbF₂-Bi₂O₃-GaO₃ glasses for S-band optical amplifications*. *Journal of Applied Physics*, 2004. **96**(12).
72. J.H. Campbell and T.I. Suratwala, *Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers*. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000. **263&264**: p. 318-341.
73. T. Förster, *Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz*. *Ann. Physik*, 1948. **2**: p. 55-75.
74. D.L. Dexter, *A theory of sensitized luminescence in solids*. *J. Chem. Phys.* , 1953. **21**: p. 836.
75. T. Miyakawa and D.L. Dexter, *Cooperative and stepwise excitation of luminescence - trivalent rare-earth ions in yb³⁺-sensitized crystals* *Phys. Rev. B*, 1970. **1**.
76. T. Izumitani, H. Toratani, and H. Kuroda, *Compositional dependence of nonradiative decay-rate in nd laser glasses*. *J. Non-Cryst. Solids*, 1982. **52**: p. 303.