



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Bruna Ganzeli Mantovani**

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TERMO-  
ÓPTICA DE VIDROS TELURETO E ALUMINATO DE  
CÁLCIO DOPADOS COM PRASEODÍMIO**

**Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso  
Co-orientador: Prof. Dr. Sandro Marcio Lima**

Dissertação de mestrado apresentada à  
Universidade Estadual de Maringá para a  
obtenção do título de mestre em Física.

---

Maringá, Março/2009

## *Agradecimentos*

*Ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, por aceitar me orientar neste trabalho de mestrado.*

*Ao Prof. Dr. Sandro Marcio Lima pela co-orientação e ensinamentos durante a realização deste trabalho de mestrado, e pela sua preocupação na formação acadêmica de todos os seus alunos.*

*Ao Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade por incentivar-me a fazer o mestrado e também pelos ensinamentos e grande colaboração neste trabalho.*

*Ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu e o doutorando Salmo Moreira Sidel da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira UNESP, pela contribuição na produção das amostras de vidros teluretos.*

*Ao Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio da UFNF, pelo fornecimento das amostras de vidros aluminatos.*

*Ao Prof. Dr. Luis Antonio Oliveira Nunes do IFSC-USP pelas medidas de absorção e luminescência.*

*Aos colegas do GEOF-UEMS, Marcio, Fábio, Junior, Patrícia, Maryleide, Gustavo, Alex, Tatiane, Fernando e Renato pela divertida convivência e ajuda prestada na montagem e execução dos experimentos.*

*Às secretárias Akiko e Michele, que sempre atenderam a todos os nossos pedidos cordialmente.*

*Às amigas Josiane, Andressa, Bianca, Marília, Natália e Julia pelos bons momentos em Maringá. E também a todos os meus amigos e amigas que não estão aqui nomeados mas são de extrema importância na minha vida.*

*À Fundect e à CAPES pelo auxílio financeiro.*

*Em especial, ao meu noivo Anselmo, aos meus pais, Carlos e Ana, e à minha irmã Karla, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo nesta etapa da minha vida. Muito Obrigada!*

# Índice

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Índice de Figuras .....</b>                                          | <b>ii</b> |
| <b>Índice de Tabelas .....</b>                                          | <b>iv</b> |
| <b>Resumo .....</b>                                                     | <b>v</b>  |
| <b>Abstract .....</b>                                                   | <b>vi</b> |
| <b>Apresentação .....</b>                                               | <b>1</b>  |
| <b>Capítulo 1 .....</b>                                                 | <b>3</b>  |
| <b>Introdução .....</b>                                                 | <b>3</b>  |
| 1.1. Vidros .....                                                       | 3         |
| 1.1.1. Vidros Óxidos.....                                               | 6         |
| 1.1.2. Vidros Teluretos .....                                           | 7         |
| 1.1.3. Vidros Aluminato de Cálcio com Baixa Concentração de Sílica..... | 11        |
| 1.2. Terra Rara Praseodímio .....                                       | 13        |
| <b>Capítulo 2 .....</b>                                                 | <b>16</b> |
| <b>Materiais e Métodos .....</b>                                        | <b>16</b> |
| 2.1. Preparação de amostras .....                                       | 16        |
| 2.1.1. Vidros Teluretos .....                                           | 16        |
| 2.1.2. Vidros Aluminato de Cálcio com Baixa Concentração de Sílica..... | 20        |
| 2.2. Absorção Óptica UV-Vis-NIR .....                                   | 22        |
| 2.3. Luminescência Vis-NIR.....                                         | 25        |
| 2.4. Espectrometria de Lente Térmica .....                              | 28        |
| <b>Capítulo 3 .....</b>                                                 | <b>39</b> |
| <b>Resultados e Discussão .....</b>                                     | <b>39</b> |
| 3.1. Absorção Óptica UV-Vis-NIR.....                                    | 39        |
| 3.2. Luminescência Vis-NIR.....                                         | 44        |
| 3.3. Espectrometria de Lente Térmica .....                              | 54        |
| <b>Capítulo 4 .....</b>                                                 | <b>67</b> |
| <b>Conclusões e Perspectivas.....</b>                                   | <b>67</b> |
| <b>Referências .....</b>                                                | <b>71</b> |

# Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.1-</b> Ilustração bidimensional do arranjo atômico de um (a) cristal e um (b) vidro [1]..                                                                                                 | 4  |
| <b>Figura 1.2-</b> Relação entre volume específico e temperatura de materiais vítreos e cristalinos formados a partir de um líquido.....                                                              | 5  |
| <b>Figura 1.3-</b> Estruturas presentes nos materiais vítreos a base de $\text{TeO}_2$ , (a) Bipirâmide trigonal, (b) poliedro $\text{TeO}_{3+1}$ , (c) Pirâmide trigonal [17].                       | 7  |
| <b>Figura 1.4-</b> Espectros Raman das amostras (a) $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$ e (b) $70\text{TeO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O}$ em função da temperatura [18].....              | 8  |
| <b>Figura 2.1-</b> Esquema de fusão dos vidros teluretos.....                                                                                                                                         | 18 |
| <b>Figura 2.2-</b> Líquido resultante da fusão dos reagentes sendo despejado em um molde de latão. ....                                                                                               | 19 |
| <b>Figura 2.3-</b> Conjuntos das amostras TLT e TLW dopados com $\text{Pr}^{3+}$ .....                                                                                                                | 20 |
| <b>Figura 2.4-</b> Conjunto das amostras LSCAS dopados com $\text{Pr}^{3+}$ .....                                                                                                                     | 22 |
| <b>Figura 2.5-</b> – Perdas por refletividade na transmissão de um feixe ao passar por um material absorvedor. ....                                                                                   | 23 |
| <b>Figura 2.6-</b> Esquematização da excitação de um elétron no estado fundamental a partir da absorção de radiação UV-Vis-NIR.....                                                                   | 25 |
| <b>Figura 2.7-</b> Esquema do experimento de luminescência com excitação em 476,5 nm.....                                                                                                             | 26 |
| <b>Figura 2.8-</b> Esquema do arranjo experimental para detectar luminescência no infravermelho próximo.....                                                                                          | 28 |
| <b>Figura 2.9-</b> (a) Arranjo experimental da técnica de LT. (b)Esquema das cinturas dos feixes de excitação e de prova na ELT de feixe duplo no modo descasado. ....                                | 34 |
| <b>Figura 2.10-</b> Arranjo experimental para medir a cintura de um feixe laser. ....                                                                                                                 | 36 |
| <b>Figura 2.11-</b> Raio de feixe ao quadrado em função da distância (Z) a partir da lente L1 da Figura 2.10 para o laser de HeNe. ....                                                               | 37 |
| <b>Figura 3.1-</b> Espectros de absorção óptica das amostras (a) LSCAS e (b) TLT, em função da concentração de dopante, no intervalo espectral de 300 a 2500 nm.....                                  | 40 |
| <b>Figura 3.2-</b> Espectro de absorção óptica da amostra TLT:0,50% $\text{Pr}^{3+}$ e o diagrama parcial de energia para o íon $\text{Pr}^{3+}$ na matriz TLT.....                                   | 41 |
| <b>Figura 3.3-</b> Área integrada da banda de absorção referente à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ em função da concentração de dopante nas matrizes (a) LSCAS e (b) TLT e TLW..... | 42 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3.4-</b> Espectros de luminescência com excitação em 476,5 nm das amostras (a) TLT, (b) LSCAS, com respectivo (c) diagrama parcial de energia representando as transições verificadas para ambos sistemas vítreos entre 490 nm e 760 nm. A seta azul indica a excitação e as setas vermelhas as emissões.....                    | 45 |
| <b>Figura 3.5-</b> Comportamento relativo das intensidades de luminescência para as transições (4) ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ ) e (5) ( $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ ) para o conjunto LSCAS. ....                                                                                                                                           | 47 |
| <b>Figura 3.6-</b> Esquematização do processo de relaxação cruzada entre os íons $Pr^{3+}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                          | 48 |
| <b>Figura 3.7-</b> Absorção óptica referente à transição $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ para as amostras do conjunto (a) TLT e (b) LSCAS. ....                                                                                                                                                                                                  | 50 |
| <b>Figura 3.8-</b> Espectro de emissão das amostras TLT em função da concentração na região do infravermelho próximo. Ao lado, diagrama parcial de energia representando a excitação (seta azul), a emissão (seta vermelha) e os possíveis processos de relaxação cruzada (setas tracejadas) indicando o quenching com a concentração..... | 51 |
| <b>Figura 3.9-</b> Espectro de luminescência da amostra TLW:0,25% $Pr^{3+}$ para duas potências de excitação diferentes em 1064 nm. Esta figura indica a alteração estrutural sofrida pela amostra durante o experimento. ....                                                                                                             | 52 |
| <b>Figura 3.10-</b> Espectro de emissão com excitação em 990 nm para as amostras TLT em função da concentração de dopante. ....                                                                                                                                                                                                            | 53 |
| <b>Figura 3.11-</b> Sinal característico de LT para a amostra TLW:0,125% $Pr^{3+}$ , $\lambda_{exc} = 476,5$ nm, $P_e = 17,8$ mW. A curva em vermelho indica o ajuste teórico feito com a Equação (2.4). ...                                                                                                                               | 55 |
| <b>Figura 3.12-</b> Comportamento de $\theta$ determinado em medidas resolvidas no tempo e no estado estacionário para a amostra LSCAS:1,3% $Pr^{3+}$ em função da potência incidente do feixe de excitação. ....                                                                                                                          | 58 |
| <b>Figura 3.13-</b> Gráfico de $\theta$ em função da potência incidente de excitação $P_e$ para as amostras TLW. ....                                                                                                                                                                                                                      | 60 |
| <b>Figura 3.14-</b> Transmitância apresentada pela amostra TLT:0,50% $Pr^{3+}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                      | 61 |
| <b>Figura 3.15-</b> Comportamento linear de $\theta/P_e L_{eff}$ com $A_e$ , indicando a constância do produto $K^{-1} ds/dT$ para as amostras TLT e TLW. ....                                                                                                                                                                             | 63 |
| <b>Figura 3.16-</b> Fração de energia absorvida e convertida em calor pelos vidros LSCAS dopados com $Pr^{3+}$ . ....                                                                                                                                                                                                                      | 66 |

## Índice de Tabelas

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.1-</b> Energia de fônons para diferentes matrizes vítreas [1]. .....                                                                    | 10 |
| <b>Tabela 1.2-</b> Comprimento de onda de corte no infravermelho, energia de fônons, condutividade térmica de alguns materiais vítreos [1,8]. ..... | 12 |
| <b>Tabela 2.1-</b> Concentrações dos reagentes utilizados na preparação das amostras dos sistemas TLT e TLW. ....                                   | 17 |
| <b>Tabela 2.2-</b> Concentrações dos reagentes utilizados na preparação das amostras do sistema LSCAS. ....                                         | 21 |
| <b>Tabela 2.3-</b> Parâmetros utilizados na determinação de m e V .....                                                                             | 38 |
| <b>Tabela 3.1-</b> Atribuição dos níveis de energia para o $\text{Pr}^{3+}$ , no estado de vapor [55], e nas matrizes vítreas LSCAS e TLT/TLW ..... | 43 |
| <b>Tabela 3.2-</b> Difusividade térmica (D) e condutividade térmica (K) das amostras TLT, TLW e LSCAS. ....                                         | 56 |
| <b>Tabela 3.3-</b> Valores de $A_e L_{\text{eff}}$ , $\theta/P_e$ e $\Theta$ para as amostras TLT, TLW, LSCAS. ....                                 | 62 |

## Resumo

Neste trabalho foram produzidas amostras de duas composições de sistemas ternários vítreos teluretos (TLT e TLW) dopadas com íon  $\text{Pr}^{3+}$  em diferentes proporções. Também foram estudadas amostras de vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) preparadas em vácuo e dopadas com o mesmo íon. As propriedades espectroscópicas de tais amostras foram investigadas através das medidas de absorção óptica na região UV-Vis-NIR e luminescência Vis-NIR sob excitação em 476,5 nm, 990 e 1064 nm. A caracterização das propriedades termo-ópticas foi realizada por meio da espectrometria de Lente Térmica de feixe duplo no modo descasado com excitação em 476,5 e 1064 nm. Os espectros de absorção dos três sistemas estudados apresentaram picos de absorção referente às transições eletrônicas entre níveis  $4f-4f$  características do praseodímio trivalente. Já as amostras dos sistemas TLT e TLW apresentaram bandas de luminescência bastante estreitas (principalmente no vermelho) quando comparadas às amostras LSCAS, que apresentaram bandas de luminescência largas no azul, amarelo e vermelho, ambos sistemas sob excitação em 476,5 nm com um laser de  $\text{Ar}^+$ . Neste caso, todas as amostras apresentaram *quenching* da luminescência com a concentração de dopante inserida na matriz. Este efeito se deve aos mecanismos de relaxação cruzada bastante presente no  $\text{Pr}^{3+}$ . Também foi verificada luminescência em torno de 1,3  $\mu\text{m}$  para os vidros teluretos quando excitados por um laser  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  ou diodo. Dos espectros de luminescência com excitação no infravermelho próximo, também foi possível observar a ocorrência de uma transição na rede vítrea dos vidros à base de TLW dopados, devido ao aumento localizado de temperatura da amostra com a incidência de alta potência do feixe de excitação. Esta transição foi verificada através do alargamento da banda de emissão em 1,3  $\mu\text{m}$  referente à transição eletrônica  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ , quando comparado ao espectro de luminescência das amostras TLT na mesma região espectral. As medidas de lente térmica revelaram que as propriedades difusividade e condutividade térmica de tais amostras mantiveram-se constantes com a concentração de dopante, assim como o desvio do caminho óptico em função da temperatura ( $ds/dT$ ). Os vidros teluretos dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  apresentaram eficiência quântica de fluorescência menor que 10%, independente do nível emissor e da concentração, o que concorda com o encontrado na literatura para o íon  $\text{Pr}^{3+}$  presente em outros sistemas teluretos. Os vidros aluminatos dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  apresentaram um pequeno decréscimo na fração de energia absorvida e convertida em calor em função da concentração, indicando que maiores concentrações podem apresentar melhores propriedades luminescentes.

## Abstract

In this work, samples from the ternary tellurite systems (TLT and TLW) doped with  $\text{Pr}^{3+}$  were prepared with different concentration of the dopant ion. We had also studied low silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glasses prepared under vacuum atmosphere doped with the same ion. The spectroscopic properties of all samples were investigated by optical absorption in the UV-Vis-NIR spectra region and Vis-NIR luminescence under 476,5, 990 and 1064 nm excitation. Mode-mismatched dual beam thermal lens spectrometry with excitation at 476,5 and 1064 nm was employed to characterize the thermo-optical properties of all samples. The optical absorption spectra from the three systems showed absorption peaks due to the 4f-4f electronic transitions characteristic from trivalent praseodymium. TLT and TLW samples showed sharp emission bands (specially at red wavelength) when compared with LSCAS samples which presented wide emission bands over blue, yellow and red wavelengths, when both systems were pumped by the 476,5 nm line of an  $\text{Ar}^+$  laser. In this case, all the samples showed concentration quenching of luminescence. This effect is caused by the cross relaxation very common in materials doped with  $\text{Pr}^{3+}$ . Emission at 1,3  $\mu\text{m}$  was also observed for the tellurites glasses when pumped by a  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG or diode lasers due to the transition  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ . From the emission spectra at near infrared, it was possible to observe a transition on the network of the TLW samples due to the local heating because of the high power intensity of the excitation beam. This transition was verified through the widening of the emission band centered at 1,3  $\mu\text{m}$  when compared to the TLT emission spectra at the same wavelength range. The thermal lens measurements revealed that thermal diffusivity and thermal conductivity remained constant with increment of dopant, as well as the temperature coefficient of the optical path length ( $ds/dT$ ). The doped tellurite glasses presented a value less than 10% for the quantum efficiency, independent of the level and concentration of dopant, which is in good agreement with results found in the literature for tellurite glasses. The doped LSCAS glasses showed a decrease of the fraction of absorbed energy converted into heat in terms of the dopant concentration, indicating that samples with higher concentration may exhibit better luminescent properties.



# **Apresentação**

Os vidros são materiais utilizados pelo homem desde longa época, sendo incerta a data exata de sua descoberta. Atualmente estão presentes em diversas aplicações, que vão desde a utilização como objetos do cotidiano até a aplicação no desenvolvimento de materiais tecnológicos, como amplificadores ópticos, fibras ópticas, lasers, guias de onda, entre outros. É sabido que existem mais de 200 tipos de vidros ópticos disponíveis comercialmente [1], e apesar disto, a busca por novos sistemas vítreos ainda é intensa. Muitos pesquisadores dopam os vidros com elementos terras raras ou metais de transição, com o intuito de caracterizá-los e conseqüentemente aperfeiçoar suas propriedades visando o desenvolvimento de novos dispositivos, inclusive meio ativo laser [2].

Independente da finalidade a que se destina, o material vítreo precisa antecipadamente ser explorado do ponto de vista de suas propriedades estruturais, mecânicas, térmicas e ópticas. Assim, torna-se imperativo um estudo sistemático de todo novo sistema vítreo, como os estudos de caracterização óptica e termo-óptica desenvolvidos nesta dissertação em vidros teluretos e aluminato de cálcio dopados com Praseodímio (Pr). Estes vidros consistem de sistemas produzidos a partir de óxidos e apresentam transmitância em um grande intervalo espectral, diferentemente dos tradicionais vidros silicatos, e quando dopados com terras-raras ou metais de transição apresentam propriedades espectroscópicas e termo-ópticas favoráveis para aplicações tecnológicas.

Os íons terras raras possuem propriedades luminescentes que incentivam a sua dopagem em sistemas vítreos variados. O íon  $\text{Pr}^{3+}$  vem sendo estudado em diversas matrizes vítreas e cristalinas, pois possui a habilidade de emitir radiação desde o visível até o infravermelho próximo através das transições dos elétrons entre os níveis da camada  $4f$ .

Particularmente, o praseodímio trivalente quando dopado em uma matriz vítrea que apresenta baixa energia de fônons, emite radiação no comprimento de onda para o qual as fibras disponíveis comercialmente são otimizadas (1,3  $\mu\text{m}$ ) [3], e também é capaz de converter radiação infravermelha monocromática em radiação visível policromática através do processo de ganho ascendente de energia (*upconversion*) [4].

Nesta dissertação, as propriedades espectroscópicas e termo-ópticas de vidros telureto e aluminato de cálcio dopados com diferentes concentrações de Praseodímio foram caracterizados através de experimentos de absorção óptica, luminescência e espectrometria de lente térmica. Os experimentos de absorção óptica e luminescência caracterizam as bandas de absorção e emissão que ocorrem para tal íon devido à excitação radiativa. Já o método de lente térmica permite determinar a difusividade térmica, a condutividade térmica, o coeficiente térmico do caminho óptico e também a eficiência quântica de fluorescência destes vidros. Todas as medidas, englobando os três métodos utilizados na caracterização, foram realizadas em temperatura ambiente.

O Capítulo 1 desta dissertação expõe algumas considerações gerais sobre os vidros óxidos, os vidros teluretos e aluminato de cálcio e também sobre o íon dopante Praseodímio. O Capítulo 2 concentra-se em explicar os métodos de preparação das amostras vítreas e os respectivos métodos utilizados na caracterização das propriedades espectroscópicas e termo-ópticas das mesmas, como a absorção óptica no UV-Vis-NIR, luminescência e lente térmica. Os resultados obtidos a partir dos experimentos descritos são apresentados no Capítulo 3 juntamente com a discussão pertinente aos dados obtidos. Finalmente a conclusão do trabalho é apresentada no Capítulo 4.

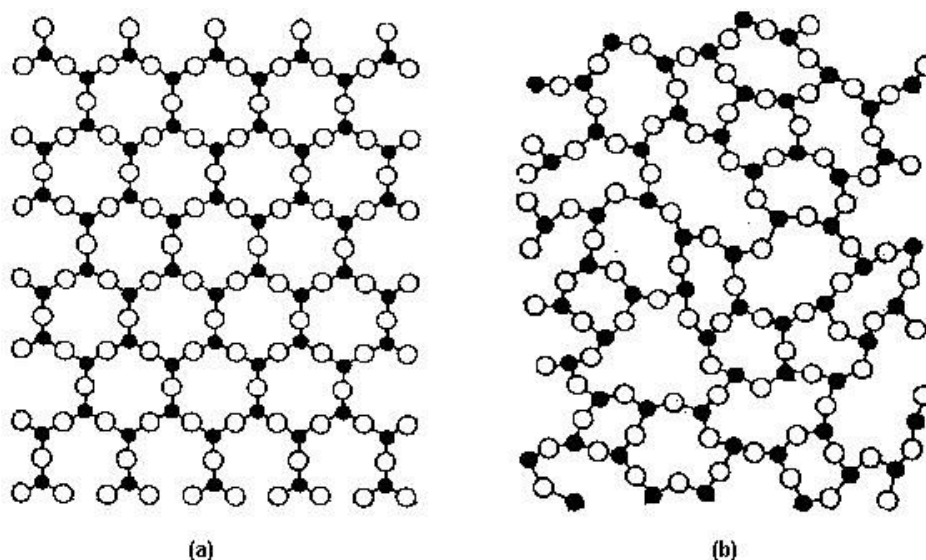
# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1. Vidros

Um vidro é definido como um sólido não-cristalino com ausência de simetria e periodicidade a longo alcance e que exhibe o fenômeno chamado de transição vítrea. A Associação Americana para Testes de Materiais (*American Society for Testing Materials, ASTM*), trata-o como um produto inorgânico de uma fusão que foi resfriado a uma condição rígida sem sofrer cristalização [1]. De acordo com estas definições, os materiais vítreos não podem ser classificados na categoria de sólido cristalino e tampouco na de líquido, pois são carentes de um arranjo atômico ordenado e periódico como o apresentado por materiais cristalinos, e apesar de apresentar semelhanças com o arranjo atômico de um líquido, sua condição rígida não os permite serem classificados como tal. A Figura 1.1 ilustra o arranjo atômico bidimensional de um material cristalino e um material vítreo de um mesmo composto hipotético  $A_2O_3$ , onde os círculos pretos representam os átomos A e os brancos os átomos de oxigênio, distinguindo muito bem uma estrutura ordenada de uma desordenada.

Vidros são produzidos através de diversas técnicas como sol-gel, deposição de vapor químico, entre outras, mas o método mais antigo, e que é usualmente utilizado para se produzir amostras vítreas, é o método de fusão/resfriamento (*melt quenching*) [1]. Este método consiste na fusão dos componentes em uma alta temperatura seguida de um rápido resfriamento.



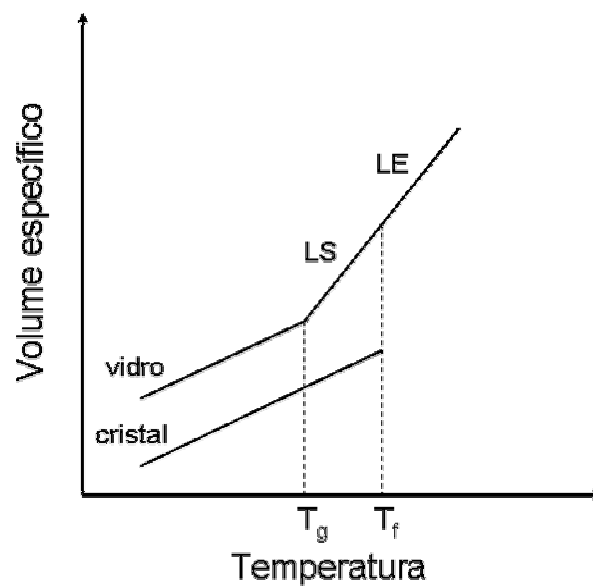
**Figura 1.1- Ilustração bidimensional do arranjo atômico de um (a) cristal e um (b) vidro [1].**

Uma das características mais versáteis do método de fusão/resfriamento está no leque de formas geométricas que podem ser obtidas através da modelagem do fundido, e também na possibilidade de se produzir grandes quantidades de vidro por um período de tempo relativamente curto, diferentemente do que acontece nas técnicas de crescimento de cristais, que necessitam de condições rigorosas de controle de atmosfera e temperatura para a produção vagarosa de poucas gramas de tais materiais.

Durante o processo de resfriamento, um fundido pode tanto se tornar um vidro como um cristal de acordo com a taxa de resfriamento, ou seja, se a taxa for relativamente alta o líquido estável (LE) transforma-se em um líquido viscoso denominado de líquido super-resfriado (LS), passando ao estado vítreo em uma temperatura denominada de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Desta forma, os átomos não possuem tempo suficiente para se ordenarem na rede, ao contrário do que ocorre quando a taxa de resfriamento é lenta, resultando em uma rede cristalina ordenada.

A Figura 1.2 indica o comportamento do volume específico do fundido em relação à temperatura. O que pode ser visto através da figura é que, tomando o material no estado líquido, e decrescendo gradativamente a temperatura do sistema até a temperatura de fusão

( $T_f$ ), o fundido passará por uma descontinuidade no volume específico, devido a uma contração no espaço ocupado pelos átomos, no caso da formação de um cristal, ou passará para uma fase de LS sem ocorrer descontinuidade em  $T_f$ . Como resultado do aumento da viscosidade com o decréscimo da temperatura, o fundido passa ao estado vítreo ao atingir  $T_g$  [5]. A temperatura  $T_g$  é totalmente dependente da taxa de resfriamento, podendo apresentar valores diferentes para amostras que possuam a mesma composição.



**Figura 1.2- Relação entre volume específico e temperatura de materiais vítreos e cristalinos formados a partir de um líquido.**

A temperatura de transição vítrea é de grande importância na caracterização e aplicabilidade dos materiais vítreos e pode ser medida através da técnica DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) que também é capaz de determinar as temperaturas de cristalização ( $T_x$ ), pico de cristalização ( $T_p$ ) e  $T_f$  de um determinado material. É importante ressaltar que tais temperaturas já foram determinadas para as matrizes puras dos três sistemas estudados nesta dissertação pelo Grupo de Vidros e Cerâmicas, GVC da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” UNESP, Ilha Solteira [6,7], e pelo Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos, GEFF da Universidade Estadual de Maringá, UEM [8], em

trabalhos de mestrado e doutorado de seus estudantes, por isso não será abordado nesta dissertação.

### 1.1.1. Vidros Óxidos

Em 1932, o trabalho de Zachariasen [9] causou impacto na pesquisa sobre a estrutura dos vidros óxidos, assumindo que a energia interna da forma vítrea deveria ser essencialmente a mesma da forma cristalina para um óxido, apresentando o mesmo tipo de oxigênio poliédrico. Desta forma uma rede tridimensional estendida seria formada, mas sem simetria e periodicidade devido aos diferentes ângulos e comprimentos das ligações dos oxigênios. A partir desta condição Zachariasen propôs um conjunto de quatro regras para a estrutura dos óxidos que tendem à vitrificação e definiu tais óxidos como formadores de rede [10]:

- i) Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido;
- ii) Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions;
- iii) O poliedro de oxigênio compartilha vértices, mas não faces e lados;
- iv) Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Sabe-se que os vidros são formados basicamente por meio das ligações covalentes dos formadores de rede, que obedecem ao conjunto de regras proposto por Zachariasen [9].

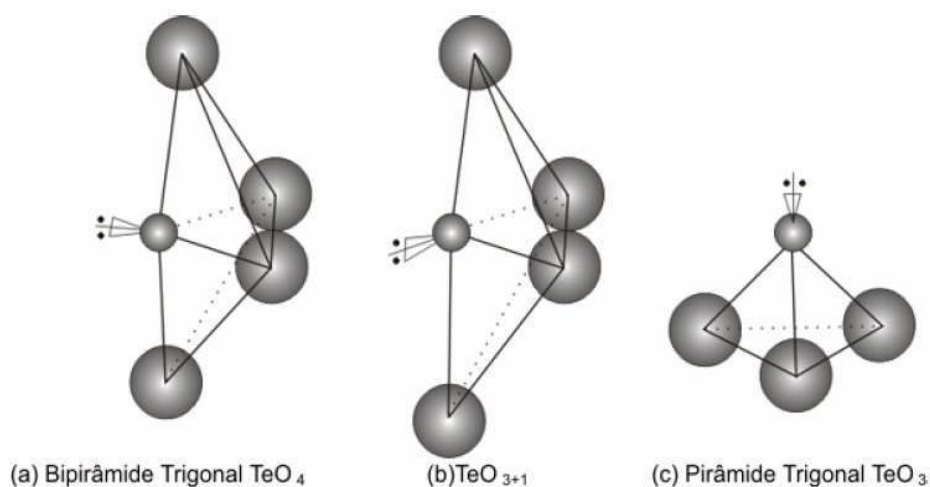
Os compostos que não participam diretamente da estrutura vítrea, mas ocupam os sítios termodinamicamente estáveis são denominados modificadores. A introdução de um óxido modificador, geralmente constituído de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos, causa uma depolimerização à rede covalente composta pelos formadores [11], ou seja, as pontes de oxigênio são quebradas levando a formação de oxigênios não ligados (*Non Bridging Oxygens*) que são neutralizados pelos cátions metálicos. Já os óxidos que não formam

vidro por si só, mas que podem tanto juntar-se à rede como ocupar as vacâncias existentes nela são denominados de intermediários.

### 1.1.2. Vidros Teluretos

É bem sabido que os vidros teluretos possuem habilidade de formação vítrea apenas quando em combinação com outros óxidos modificadores, utilizando taxas de resfriamento menores que 1 K/min. No entanto, a síntese de um vidro  $\text{TeO}_2$  puro só é possível a taxas de resfriamento ultra-rápidas, maiores que 200 K/s [12,13].

O modelo estrutural para vidros a base de  $\text{TeO}_2$  foi desenvolvido por Neov et. al. [14] no fim da década de 70 através dos estudos do sistema binário  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ . Tal modelo explica o papel fundamental do óxido modificador de rede no processo de vitrificação de tais materiais, e sugere que a rede tridimensional é basicamente formada por bipirâmides trigonais distorcidas (BPT) de  $\text{TeO}_4$ , tipicamente como nos polimorfos  $\text{TeO}_2$  cristalinos. Nesta unidade estrutural o Te está no centro de uma bipirâmide trigonal, apresentando dois átomos de oxigênios axiais e outros dois em posições equatoriais, com uma terceira posição ocupada por um par de elétrons livres, conforme pode ser visto na Figura 1.3.



**Figura 1.3- Estruturas presentes nos materiais vítreos a base de  $\text{TeO}_2$ , (a) Bipirâmide trigonal, (b) poliedro  $\text{TeO}_{3+1}$ , (c) Pirâmide trigonal [17].**

A incorporação dos modificadores na rede faz com que algumas das ligações  $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$  sejam estiradas e rompidas, formando uma estrutura denominada de pirâmide trigonal (PT)  $\text{TeO}_3$  a partir do poliedro  $\text{TeO}_{3+1}$ , onde um átomo de oxigênio axial encontra-se mais distanciado do átomo central de Te que no poliedro  $\text{TeO}_4$ , conforme pode ser visto na Figura 1.3. A interação do modificador em regiões estruturais ativas entre duas cadeias ou camadas, causa uma quebra parcial das mesmas, e um íon de oxigênio do poliedro  $\text{LiO}_4$  liga-se ao átomo de Te através da posição onde encontram-se os elétrons livres, voltando o átomo de Te a apresentar número de coordenação 4, porém com três ligações equatoriais estáveis e apenas uma ligação axial. Contudo, nem todas as ligações axiais separam-se devido à baixa concentração de modificadores [14].

Desta forma, sabe-se que a estrutura de tais materiais vítreos apresentam duas unidades estruturais básicas: BPT e PT, sendo a transformação de uma estrutura em outra, totalmente dependente da quantidade de modificador inserido na rede [15-18], conforme pode ser visto nos espectros Raman de amostras do sistema binário Te-Li contendo concentrações distintas de óxido modificador, que são ilustrados na Figura 1.4.

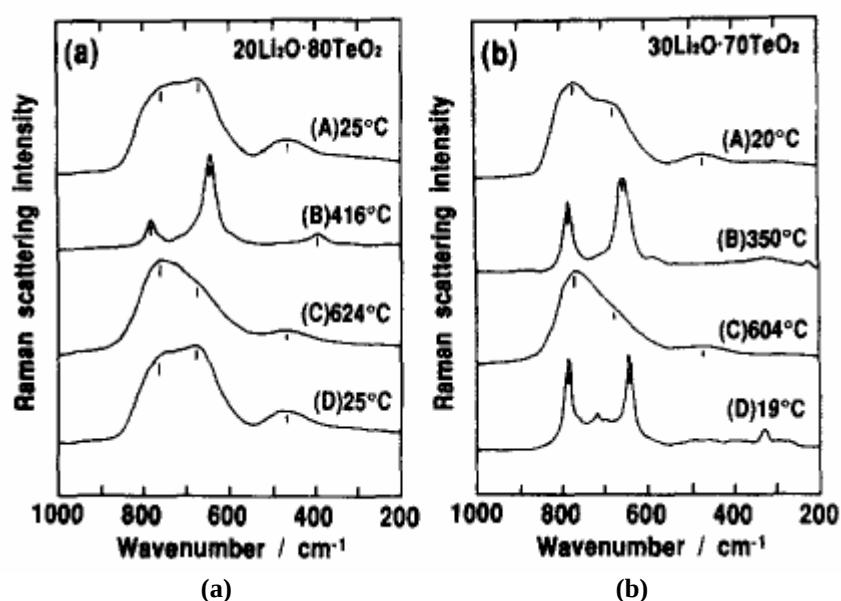


Figura 1.4- Espectros Raman das amostras (a)  $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$  e (b)  $70\text{TeO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O}$  em função da temperatura [18].



Os espectros ilustrados na Figura 1.4 representam o espalhamento Raman provocado por duas amostras distintas de sistemas teluretos: (a)  $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$  e (b)  $70\text{TeO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O}$ , estudadas por Tatsumisago et. al. [18]. Neste trabalho eles analisaram a diferença da estrutura local destes vidros em função da temperatura, por meio de espectroscopia Raman em alta temperatura. Baseados nas intensidades relativas dos picos situados em  $770$ ,  $670$  e  $460\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídos aos modos vibracionais de estiramento das PT, BPT, e às deformações angulares das ligações Te-O-Te ou O-Te-O, respectivamente, eles observaram que, anteriormente ao aquecimento (curva A), as amostras  $70\text{TeO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O}$  apresentaram uma maior quantidade de unidades PT com NBO devido ao aumento da concentração do óxido modificador. Também foi possível observar que a intensidade do pico em  $770\text{ cm}^{-1}$  aumentou com relação ao pico em  $670\text{ cm}^{-1}$  durante a fase líquida (curva C), indicando que o aumento da temperatura resulta em um aumento no número de unidades estruturais PT com NBO para qualquer uma das composições. Maiores informações podem ser encontradas em [18].

Entre os vidros óxidos, os vidros teluretos são bastante atrativos com vantagens de possuir baixa temperatura de fusão, resistência à corrosão, boa estabilidade térmica, ampla janela de transmitância ( $\sim 0,4$  até  $6\text{ }\mu\text{m}$ ), alto índice de refração ( $\sim 2,1$  a  $2,3$ ), alta solubilidade de terras raras e a mais baixa energia de fônons apresentada entre os vidros óxidos ( $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ ) [2-3,12]. A Tabela 1.1 mostra as energias de fônons para alguns vidros óxidos. Sabe-se que para ter uma boa eficiência radiativa, os materiais hospedeiros de íons terras raras devem apresentar baixa energia de fônons para minimizar a taxa de relaxação multifônons que compete com a relaxação radiativa.

Devido ao seu alto índice de refração e a presença de um par de elétrons livres na estrutura eletrônica, tais sistemas são promissores no desenvolvimento de instrumentos ópticos não-lineares como chaveadores ópticos. Alguns sistemas teluretos apresentam

geração de segundo harmônico quando submetidos a um intenso campo elétrico ou quando sujeitos a uma intensa radiação luminosa [19,20], e também apresentam susceptibilidade não linear de terceira ordem pelo menos uma ordem de grandeza maior que em vidros silicatos e boratos [21], evidenciando sua possível aplicação em dispositivos ópticos não lineares.

**Tabela 1.1- Energia de fônons para diferentes matrizes vítreas [1].**

| Matriz Vítreas | Energia de Fônons ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------|----------------------------------------|
| Borato         | 1400                                   |
| Fosfato        | 1200                                   |
| Silicato       | 1100                                   |
| Germanato      | 900                                    |
| Telureto       | 700                                    |

Quando dopados com íons terras raras, os vidros teluretos apresentam aplicações como sensores de temperatura [22], amplificador de fibra óptica [3], e podem também ser aplicados para a geração de novas linhas de emissão laser no visível através da excitação no infravermelho através do mecanismo de *upconversion* [4,23].

As propriedades termo-ópticas de três composições de vidros teluretos foram estudadas recentemente em um trabalho em conjunto entre o GVC-UNESP, GEFF-UEM e o Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF) da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. Nestes estudos foram utilizadas as técnicas de lente térmica, interferometria óptica e relaxação térmica, para caracterizar as propriedades termo-ópticas como difusividade térmica (D), condutividade térmica (K), coeficiente térmico do desvio do caminho óptico ( $ds/dT$ ), calor específico (C), e a variação térmica do índice de refração ( $dn/dT$ ), de matrizes teluretos à base de  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ . [24]. Nesta dissertação foi dado continuidade aos estudos anteriores, preparando novas amostras deste sistema dopadas

com diferentes concentrações de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , e também uma matriz equivalente, porém utilizando o  $\text{WO}_3$  em substituição do  $\text{TiO}_2$ .

### **1.1.3. Vidros Aluminato de Cálcio com Baixa Concentração de Sílica**

O precursor dos vidros aluminatos de cálcio com baixa concentração de sílica, conhecidos por LSCAS (*Low Silica Calcium Aluminosilicate*), foi descoberto por Sheperd et. al., no estudo do diagrama de fases do sistema ternário  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$  onde foi verificada uma pequena quantidade de vidro  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  formada. Contudo, o vidro formado não apresentava estabilidade vítrea, uma vez que nenhum dos óxidos apresentava-se como formador de rede [25]. Isto foi contornado por Stanworth e Sun, que no fim da década de 40, descobriram que a adição de pouca quantidade de  $\text{SiO}_2$  no sistema é capaz de aumentar a estabilidade vítrea do sistema, mas que em quantidades elevadas, ou seja, maior que 10% em peso, poderia afetar a transmissão no infravermelho através do deslocamento do comprimento de corte no infravermelho dos vidros de 5,0  $\mu\text{m}$  para o intervalo de 2,8 a 3,0  $\mu\text{m}$ , onde é observada a absorção da água contida no material, mais precisamente dos grupos hidroxilas  $\text{OH}^-$  [26].

Mas foi em 1978 que Davy reportou sobre a produção de amostras com transmitância semelhante a da safira, quando o processo de fusão é realizado no vácuo. Este trabalho contribuiu imensamente para o estudo de tais matrizes e indica a concentração 40,8 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -49 $\text{CaO}$ -6,1 $\text{SiO}_2$ -4,1 $\text{MgO}$  (% em peso), a qual é bastante semelhante a composição das amostras estudadas nesta dissertação, como uma das mais estáveis produzidas em seu trabalho [27].

O vidro LSCAS possui propriedades térmicas, mecânicas e ópticas superiores aos vidros silicatos e fosfatos [28], ou seja, apresentam alta condutividade térmica, alta resistência mecânica, ampla transmitância que vai desde o ultravioleta até 5,5 $\mu$ m, boa durabilidade química e alta resistência contra choque térmico [8,27-29]. A Tabela 1.2 compara algumas das propriedades dos vidros LSCAS com as de outros vidros óxidos. Fica evidente o destaque em termos de baixa energia de fônons e alta condutividade térmica quando comparados aos demais.

**Tabela 1.2- Comprimento de onda de corte no infravermelho, energia de fônons, condutividade térmica de alguns materiais vítreos [1,8].**

| Propriedade                                      | LSCAS   | Silicato | Fosfato |
|--------------------------------------------------|---------|----------|---------|
| Comprimento de corte no infravermelho ( $\mu$ m) | 5,5     | 4        | 4,5     |
| Energia de fônons ( $\text{cm}^{-1}$ )           | 800     | 1000     | 1100    |
| Condutividade térmica ( $\text{mW/cm K}$ )       | 14,3-15 | 8,3-13   | 5,8-8,4 |

Devido aos vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica exibirem propriedades térmicas, mecânicas e ópticas superiores que em vidros com alta concentração de sílica, tornam-se candidatos promissores como meio ativo laser. Um exemplo é a emissão laser em 1077 nm verificada em tal material quando dopado com 2% em peso de  $\text{Nd}^{3+}$ , onde o limiar de potência de 20mW foi alcançado e a inclinação de eficiência de emissão de 34% foi verificada [30]. Recentemente, o GEOF-UEMS juntamente com o GEFF-UEM, sintetizaram e caracterizaram as propriedades ópticas de um vidro LSCAS dopado com  $\text{Ti}^{3+}$  e observaram que o material tem grande potencial para aplicação como meio ativo para laser de estado sólido de alta potência sintonizável. O tempo de vida medido é maior que o encontrado na literatura para o cristal laser de Ti:safira, assim como a largura da banda de emissão. Os resultados dessa pesquisa foram publicados em periódicos de grande prestígio internacional [31,32].

## **1.2. Terra Rara Praseodímio**

Os elementos da série dos lantanídeos ( $Z=57$  a  $71$ ), assim como os elementos Sc ( $Z=21$ ) e Y ( $Z=39$ ) são comumente designados como metais de terras raras. Porém não são elementos particularmente raros, exceto o Pm ( $Z=61$ ), todos são mais abundantes que o Iodo, mas carregam esta definição por apresentarem dificuldades no processo de separação dos minerais que os contêm. Os elementos lantanídeos caracterizam-se por possuir uma configuração eletrônica equivalente à do gás nobre Xenônio, sendo a camada  $4f$  preenchida sucessivamente com o aumento do número atômico, e por apresentar cátions trivalentes de ocorrência comum e estáveis [33]. O Praseodímio trivalente possui a configuração eletrônica  $1s^2-2s^2-2p^6-3s^2-3p^6-4s^2-3d^{10}-4p^6-5s^2-4d^{10}-5p^6-4f^2$ . Tal configuração eletrônica induz uma blindagem da camada  $4f$  pelos elétrons mais externos  $5s$  e  $5p$ , ou seja, a probabilidade radial dos elétrons  $4f$  está interna às camadas  $5s$  e  $5p$  preenchidas e estáveis. Sendo assim os elétrons  $6s$  são mais facilmente perdidos que os elétrons da camada  $4f$ . Como resultado da blindagem, os elétrons de valência interagem muito pouco com o campo ligante no qual o íon está inserido, o que resulta em uma fraca mistura de orbitais. Desta forma, os estados de energia do íon são muito pouco afetados quando inseridos em um material hospedeiro. Além disso, os elétrons que se encontram no nível fundamental da camada  $4f$  podem ser elevados aos níveis de maior energia, por meio da absorção de radiação luminosa, e consequentemente relaxar radiativamente aos estados de menor energia emitindo fótons de diferentes frequências.

A notação espectroscópica permite distinguir e caracterizar estes estados de energia, onde cada nível é representado através do símbolo  $^{2S+1}L_J$ , onde  $S$  representa o número quântico de momento angular de spin, que pode ser um número inteiro ou múltiplo de  $\frac{1}{2}$ ,  $J=L+S$  representa o número quântico de momento angular total, variando de  $L-S$  a

$L+S$  e  $L$  representa o número quântico de momento angular orbital, com valores 0, 1, 2, 3, 4..., representando as letras S, P, D, F, G... [34].

O  $\text{Pr}^{3+}$  já foi extensivamente estudado em diversos materiais, apresentando propriedades espectroscópicas distintas dependentes da matriz hospedeira [35]. Nos materiais vítreos é possível obter bandas de absorção e emissão largas, enquanto que em cristais as linhas são bastante estreitas. Isto se deve ao fato dos vidros apresentarem-se como um meio desordenado onde o ambiente dos íons dopantes não é uniforme como em um material cristalino. Sabe-se que quando inseridos em um material hospedeiro, os íons  $\text{Pr}^{3+}$  apresentam bandas de absorção no azul, amarelo e infravermelho próximo [36-38], referentes às transições eletrônicas  $4f-4f$ .

O  $\text{Pr}^{3+}$  chama a atenção dos pesquisadores pelo fato de apresentar luminescência em torno de 1,3  $\mu\text{m}$ , sendo este o comprimento de onda para o qual a maioria das fibras de telecomunicações são otimizadas, com baixa perda de sinal [3]. A transição responsável por tal emissão é estimulada apenas quando o nível emissor é excitado diretamente, conforme foi reportado por Man et. al. em estudos de vidros teluretos contendo zinco e bário [39] e por Wei et. al. [40] em vidros calcogenetos, ambos dopados com  $\text{Pr}^{3+}$ .

Os materiais dopados com Praseodímio também apresentam luminescência em uma vasta região do espectro visível quando excitados por um laser de  $\text{Ar}^+$  nas linhas 488, 476 e 457 nm [22,35,38,41], sendo apropriados para aplicação como meio ativo laser de estado sólido. Cornacchia et. al. demonstraram emissão laser no vermelho com uma inclinação de eficiência de 38% e potência de saída de 208 mW, em cristais fluoretos dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  sob excitação em 444 nm [41]. Recentemente V. K. Rai et. al. [22] reportaram sobre a possível aplicação de vidros teluretos dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  como sensores de temperatura, utilizando a variação da intensidade de luminescência entre dois níveis termicamente acoplados. Foi observado que estes materiais são capazes de detectar

variações de temperatura no intervalo entre 273 e 454 K com um limite de sensibilidade de 1,15 K.

Outra característica deste íon é que alguns níveis de energia são separados por quantidades equivalentes de energia facilitando o processo de ganho ascendente de energia (*upconversion*) e a relaxação cruzada. Tais processos influenciam diretamente na eficiência de algumas transições e ocorrem devido à equivalência entre as diferenças de energia apresentada por um par de níveis. O processo de *upconversion* pode ser favorável no caso em que se deseja obter radiação luminescente de mais alta energia através da excitação com radiação de mais baixa energia, ou seja, o íon  $\text{Pr}^{3+}$  possui a habilidade de transformar radiação infravermelha em radiação visível. Tal processo consiste na absorção da energia de um fóton incidente por um elétron que se encontra em um nível excitado sendo promovido a um nível de maior energia. A partir daí o elétron decai radiativamente emitindo um fóton de energia maior que o fóton incidente. O processo de *upconversion* em vidros fluoretos de cálcio, bário e alumínio, sob excitação de um feixe laser Ti:safira em 810 nm, resulta na emissão de radiação visível [37].

Por estas e outras razões, há uma enorme busca por um material hospedeiro que apresente propriedades que elevem a eficiência das emissões dos íons  $\text{Pr}^{3+}$ , tanto no visível como no infravermelho, e também da concentração ideal que deve ser utilizada para maximizar os processos radiativos provenientes da absorção óptica. Com o intuito de contribuir para esta linha de pesquisa é que o presente trabalho de dissertação foi desenvolvido. Dois tipos de vidros teluretos e um vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica foram preparados, todos dopados com diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$ , e suas propriedades de absorção UV-Vis-NIR, fluorescência Vis-NIR, difusividade térmica e eficiência quântica de fluorescência puderam ser determinadas.

## Capítulo 2

### Materiais e Métodos

O conteúdo deste capítulo concentra-se em explicar os métodos de preparação das amostras estudadas nesta dissertação, que consistem de duas classes diferentes de vidros óxidos: teluretos e aluminatos. As bases teóricas dos métodos utilizados na caracterização espectroscópica destas amostras também são apresentadas, como a absorção óptica, luminescência e lente térmica.

#### **2.1. Preparação de amostras**

##### **2.1.1. Vidros Teluretos**

As amostras de vidros teluretos foram preparadas no Grupo de Vidros e Cerâmicas (GVC), no Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), em Ilha Solteira-SP. Foram produzidas um total de dez amostras dos sistemas  $(100-x)(80\text{TeO}_2 + 15\text{Li}_2\text{O} + 5\text{TiO}_2) + (x)\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (mol%) e  $(100-x)(80\text{TeO}_2 + 15\text{Li}_2\text{O} + 5\text{WO}_3) + (x)\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (mol%), aqui nomeadas TLT e TLW respectivamente, conforme as proporções indicadas na Tabela 2.1, onde também é ilustrado o número de íons de  $\text{Pr}^{3+}$  por unidade de volume de amostra (N).

O método de produção utilizado foi o método convencional de fusão/resfriamento (*melt quenching*) em atmosfera ambiente e o processo de dopagem foi feito por adição do óxido de Praseodímio em ambos os sistemas teluretos, utilizando os seguintes reagentes analíticos: óxido de telúrio,  $\text{TeO}_2$  (Sigma-Aldrich, 99+%); carbonato de lítio  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,



(Sigma-Aldrich, 99+%); óxido de tungstênio  $\text{WO}_3$ , (Sigma-Aldrich, 99+%); óxido de titânio  $\text{TiO}_2$ , (Dinâmica, 99%) e óxido de praseodímio  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , (Sigma-Aldrich, 99,9+%).

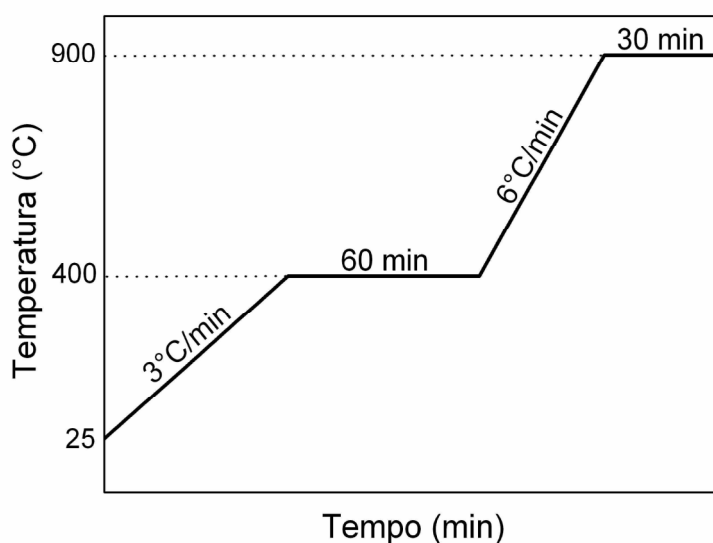
**Tabela 2.1- Concentrações dos reagentes utilizados na preparação das amostras TLT e TLW.**

| Amostra                    | $\text{TeO}_2$ | $\text{Li}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{WO}_3$ | $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ | $N \times 10^{20}$     |
|----------------------------|----------------|-----------------------|----------------|---------------|----------------------------|------------------------|
|                            | (mol%)         |                       |                |               |                            | (íons/ $\text{cm}^3$ ) |
| TLT pura                   | 80             | 15                    | 5              | -             | -                          | -                      |
| TLT:0,125 $\text{Pr}^{3+}$ | 79,9           | 14,98                 | 4,99           | -             | 0,125                      | 0,28                   |
| TLT:0,25 $\text{Pr}^{3+}$  | 79,8           | 14,96                 | 4,99           | -             | 0,25                       | 0,55                   |
| TLT:0,50 $\text{Pr}^{3+}$  | 79,6           | 14,93                 | 4,98           | -             | 0,50                       | 1,08                   |
| TLT:0,75 $\text{Pr}^{3+}$  | 79,4           | 14,89                 | 4,96           | -             | 0,75                       | 1,60                   |
| TLW pura                   | 80             | 15                    | -              | 5             | -                          | -                      |
| TLW:0,125 $\text{Pr}^{3+}$ | 79,9           | 14,98                 | -              | 4,99          | 0,125                      | 0,27                   |
| TLW:0,25 $\text{Pr}^{3+}$  | 79,8           | 14,96                 | -              | 4,99          | 0,25                       | 0,54                   |
| TLW:0,50 $\text{Pr}^{3+}$  | 79,6           | 14,93                 | -              | 4,98          | 0,50                       | 1,06                   |
| TLW:0,75 $\text{Pr}^{3+}$  | 79,4           | 14,89                 | -              | 4,96          | 0,75                       | 1,56                   |

Para a síntese de ambos os sistemas vítreos teluretos, quantidades pré-calculadas dos reagentes analíticos foram pesadas em balança de alta precisão (Shimadzu AY220) totalizando uma massa de 10 gramas, e então misturadas e homogeneizadas durante 1 hora em almofariz de porcelana. É importante ressaltar que ao utilizar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  como reagente, uma correção em sua massa se faz necessária para que, ao final do processo de fusão, a massa de  $\text{Li}_2\text{O}$  represente a porcentagem molar indicada na Tabela 2.1.

Posteriormente, a mistura foi colocada em um cadinho de platina para iniciar o processo de fusão em um forno mufla (EDGCON F-1800). A Figura 2.1 esquematiza o processo de fusão dos vidros teluretos. Primeiramente o forno foi programado com rampa

inicial de 3°C/min até atingir a temperatura de 400°C, permanecendo neste patamar por 60 minutos. Este processo é necessário para evitar a perda descontrolada de massa durante a liberação de CO<sub>2</sub> proveniente do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e vaporizar eventuais elementos orgânicos presentes na amostra [6]. Percorrido o patamar de 60 minutos, a temperatura foi elevada a uma taxa de 6°C/min até atingir a temperatura de fusão (900°C), permanecendo nesta temperatura por 30 minutos para uma completa fusão dos reagentes.



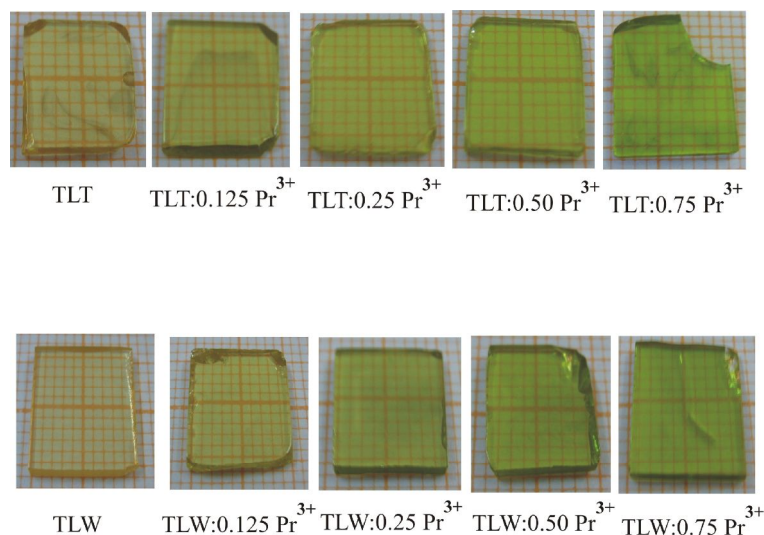
**Figura 2.1- Esquema de fusão dos vidros teluretos.**

Vencido o tempo de 30 minutos de fusão, o fundido foi despejado em um molde de latão pré-aquecido a uma temperatura de 280°C para o conjunto TLT, e 270°C para o conjunto TLW, que são temperaturas próximas à de transição vítrea ( $T_g$ ) de cada matriz:  $T_g^{TLT} = 285^\circ\text{C}$  e  $T_g^{TLW} = 272^\circ\text{C}$  [6,7]. Tal processo é denominado choque térmico, uma vez que o fundido sofre uma queda brusca em sua temperatura quando em contato com o molde, tendendo a vitrificar-se. A Figura 2.2 ilustra o momento em que o líquido é despejado no molde de latão.



**Figura 2.2- Líquido resultante da fusão dos reagentes sendo despejado em um molde de latão.**

Logo após o choque térmico, foi realizado o recozimento da amostra por 2 horas, à mesma temperatura a qual o molde foi aquecido. Este recozimento é necessário para aliviar as tensões provocadas pelo choque térmico. Após o recozimento, a amostra permanece no interior do forno até atingir a temperatura ambiente. Desta forma, tem-se como resultado amostras vítreas em forma de *bulk* com dimensões de aproximadamente 15 x 12 x 10 mm. Para análise óptica, elas foram cortadas em lâminas de espessura de 2 mm, e então lixadas em lixas d'água e polidas em feltros com alumina líquida. Todas as amostras dos conjuntos TLT e TLW foram sintetizadas sob as mesmas condições, com exceção da temperatura de tratamento térmico, que apresenta valores distintos para cada conjunto. A Figura 2.3 ilustra os dois conjuntos teluretos TLT e TLW dopados com Praseodímio, que estão sobre papel milimetrado para noção de dimensão e transparência. Observa-se que com a adição do íon Praseodímio a tonalidade das amostras vai mudando de amarelo para esverdeada, que é uma característica deste íon.



**Figura 2.3- Conjuntos das amostras TLT e TLW dopados com  $\text{Pr}^{3+}$ .**

### **2.1.2. Vidros Aluminato de Cálcio com Baixa Concentração de Sílica**

Os vidros aluminatos de cálcio com baixa concentração de sílica (*Low silica calcium aluminosilicate* - LSCAS) dopados com praseodímio foram produzidos no GEFF-UEM pelo Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio. Foram produzidas um total de seis amostras do sistema  $(57,5\text{CaO} + (27,7-x) \text{Al}_2\text{O}_3 + 7,9\text{SiO}_2 + 6,9\text{MgO} + x\text{Pr}_6\text{O}_{11})$  (mol%). O processo de dopagem foi feito através da substituição do óxido de alumínio por óxido de Praseodímio na matriz LSCAS, conforme proporções indicadas na Tabela 2.2, utilizando reagentes puros. O número de íons de  $\text{Pr}^{3+}$  por unidade de volume de amostra (N) também é apresentado na Tabela 2.2 para cada uma das concentrações estudadas.

Depois de pesadas em balança de alta precisão, as massas dos reagentes foram homogeneizadas e colocadas em um cadinho de grafite ultrapuro para ir ao forno para fusão. O cadinho contendo as massas dos reagentes foi acoplado em uma haste que se encontra na tampa do forno.

**Tabela 2.2- Concentrações dos reagentes utilizados na preparação das amostras LSCAS.**

| Amostra                   | CaO    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | MgO | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | N × 10 <sup>20</sup>    |
|---------------------------|--------|--------------------------------|------------------|-----|---------------------------------|-------------------------|
|                           | (mol%) |                                |                  |     |                                 | (íons/cm <sup>3</sup> ) |
| LSCAS pura                | 57,5   | 27,7                           | 7,9              | 6,9 | -                               | -                       |
| LSCAS:0,3Pr <sup>3+</sup> | 57,5   | 27,4                           | 7,9              | 6,9 | 0,3                             | 0,88                    |
| LSCAS:0,5Pr <sup>3+</sup> | 57,5   | 27,2                           | 7,9              | 6,9 | 0,5                             | 1,44                    |
| LSCAS:0,9Pr <sup>3+</sup> | 57,5   | 26,8                           | 7,9              | 6,9 | 0,9                             | 2,47                    |
| LSCAS:1,3Pr <sup>3+</sup> | 57,5   | 26,4                           | 7,9              | 6,9 | 1,3                             | 3,41                    |
| LSCAS:2,1Pr <sup>3+</sup> | 57,5   | 25,6                           | 7,9              | 6,9 | 2,1                             | 5,07                    |

Primeiramente foi necessário fazer vácuo dentro do forno para produzir amostras livres de hidroxila (OH<sup>-</sup>), para posteriormente ligar a fonte de alimentação fornecendo corrente elétrica gradualmente para produzir o aquecimento no interior do forno. Durante o processo de fusão, a temperatura dentro do forno foi monitorada através de um pirômetro óptico. Quando a temperatura de 1000°C foi atingida no interior do forno, as amostras permaneceram neste patamar durante 1 hora para a liberação dos carbonatos e assim que o vácuo foi restituído no interior do forno, continuou-se aumentando a temperatura no interior do forno até atingir a temperatura de fusão (1600°C). Assim que foi atingida esta temperatura, a amostra foi mantida neste patamar durante 1h30min. Vencido este tempo, realizou-se o choque térmico, que consistiu em deslocar a amostra, puxando a haste na qual o cadinho contendo o fundido está acoplado, para uma região do forno onde a temperatura é menor que a T<sub>g</sub> da matriz, que apresenta um valor de 841° C [8]. Passados alguns minutos, a amostra foi devolvida à parte mais quente do forno e mantida ali até atingir a temperatura ambiente. Desta forma, amostras livres de tensões mecânicas foram obtidas. Maiores detalhes sobre o equipamento e o processo de fusão dos vidros aluminatos são detalhados nas referências [26,42].

De posse das amostras, as mesmas foram cortadas em lâminas, lixadas e polidas para análise óptica. A Figura 2.4 ilustra o conjunto de amostras LSCAS, que estão sobre papel milimetrado para noção de dimensão e transparência. Observa-se pelas imagens praticamente a mesma tonalidade esverdeada para as maiores concentrações de Praseodímio, idêntico ao caso dos teluretos dopados com este íon.

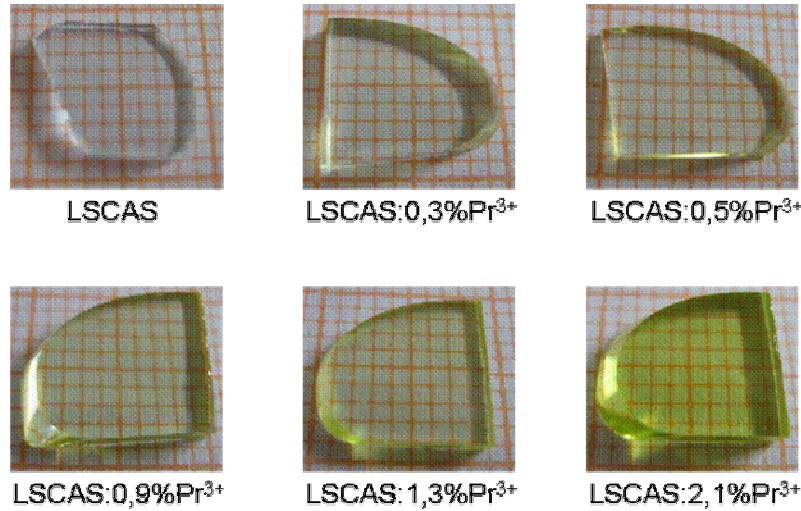


Figura 2.4- Conjunto das amostras LSCAS dopados com  $\text{Pr}^{3+}$ .

## 2.2. Absorção Óptica UV-Vis-NIR

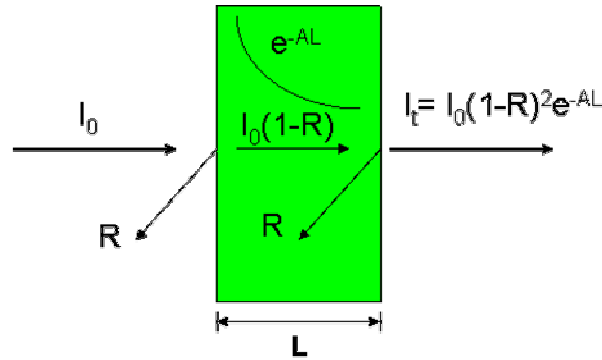
Neste trabalho foram realizadas medidas do coeficiente de absorção nos comprimentos de onda usados como excitação nos experimentos de lente térmica, conforme se verá a seguir, e também medidas dos espectros de absorção nas faixas do UV-Vis-NIR. Assim, a seguir será apresentada uma idéia do princípio de absorção dos materiais.

A absorção óptica de um material é regida pela Lei de Beer-Lambert por [43]:

$$I_t = I_0 e^{-AL} \quad (2.1)$$

com  $I_t$  sendo a intensidade da radiação transmitida,  $I_0$  a intensidade da radiação incidente,  $A$  o coeficiente de absorção óptica e  $L$  o espaço percorrido pela luz no interior do material

(muitas vezes  $L$  representa a espessura do material). A fim de compensar as perdas por reflexões nas faces do material é necessário introduzir o termo  $(1-R)^2$  no lado direito da Equação (2.1), com  $R = [(n-1)/(n+1)]^2$  sendo a refletividade e  $n$  o índice de refração linear para o comprimento de onda do feixe incidente. A Figura 2.5 ilustra o comportamento da intensidade de radiação quando atravessa um meio óptico como um vidro.



**Figura 2.5- – Perdas por refletividade na transmissão de um feixe ao passar por um material absorvedor.**

Isolando o produto  $AL$  na Equação (2.1) pode-se escrever:

$$AL = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0(1-R)^2}\right). \quad (2.2)$$

Quando um determinado material apresenta absorção relativamente alta (maior que  $10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), o caminho óptico no qual a intensidade da radiação cai a  $1/e$  pode ser menor que a espessura da amostra e, nesse caso, deve-se corrigir o caminho óptico do feixe pela espessura efetiva, dada por  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-AL}) / A$  [44].

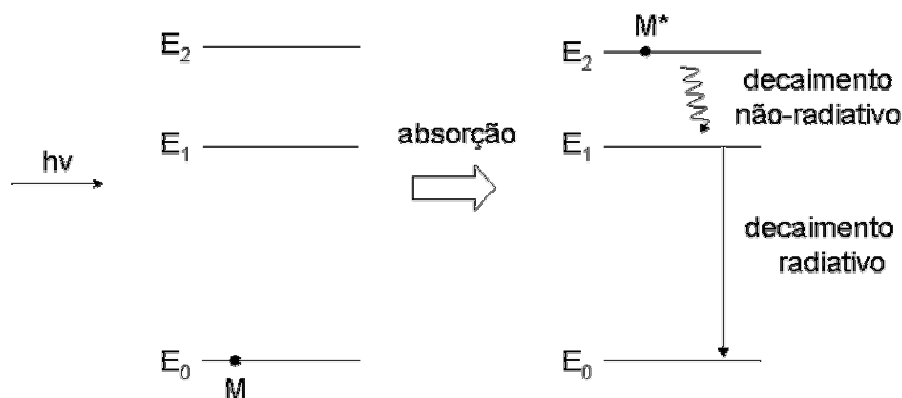
Através de medida das potências incidente e transmitida de um feixe laser de  $\text{Ar}^+$ , que atravessa a amostra, foi possível calcular os coeficientes de absorção óptica dos sistemas teluretos e aluminato dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  em 476,5 nm, através da Equação (2.2). Isso é possível tendo em vista a proporcionalidade entre a intensidade e a potência do laser. As medições da potência incidente e transmitida através da amostra foram realizadas

utilizando um medidor de potência Coherent Fieldmate, concomitantemente com as medidas de lente térmica (LT) que serão explanadas mais a diante neste Capítulo. A vantagem de se determinar o coeficiente de absorção óptica na montagem de LT está na garantia de se analisar a mesma posição da amostra onde o efeito térmico é criado na amostra, evitando assim problemas de não-homogeneidade das amostras.

A absorção óptica que ocorre na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), que compreende o intervalo de comprimento de onda de 200 a 2500 nm, envolve a excitação dos elétrons dos átomos presentes em um determinado material. Estes elétrons estão distribuídos de acordo com suas energias e com o Princípio da Exclusão de Pauli, em níveis ou estados de energias [45]. Como estes estados de energia são quantizados, um elétron no estado fundamental pode transitar para outro estado de maior energia absorvendo energia radiativa. O processo de absorção pode ser acompanhado através da Figura 2.6 e é explicado simplificadamente da seguinte maneira: um elétron (M) no estado fundamental  $E_0$  é excitado por um fóton de energia  $h\nu$ , que é exatamente a diferença de energia entre o estado fundamental e um estado mais energético ( $E_1$  ou  $E_2$  na Figura), sendo  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência da radiação incidente. Como um exemplo, considere um fóton de energia  $h\nu$  interagindo com o elétron M e provocando uma transição eletrônica para o nível de energia  $E_2$ . O elétron excitado é representado por  $M^*$ .

Para o caso dos elementos lantanídeos da tabela periódica, como o Praseodímio estudado nesta dissertação, o processo de absorção na região UV-Vis-NIR resulta das transições dos elétrons da camada 4f, que é blindada pelos elétrons mais externos. Estes íons são geralmente empregados como dopantes em materiais vítreos e cristalinos para atribuir propriedades luminescentes a tais materiais.





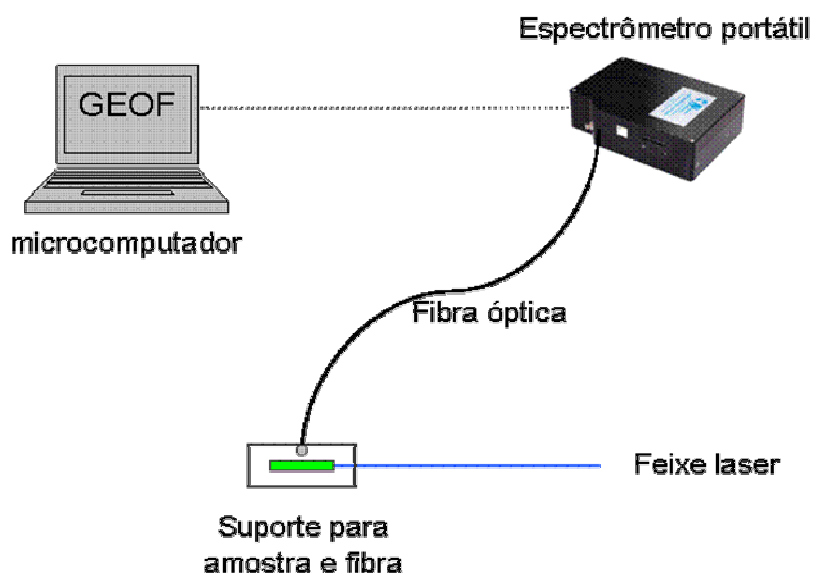
**Figura 2.6- Esquematização da excitação de um elétron no estado fundamental a partir da absorção de radiação UV-Vis-NIR.**

Os espectros de absorção das amostras dos conjuntos TLT, TLW e LSCAS, que serão apresentados no próximo Capítulo, foram obtidos pelo Prof. Dr. Luis Antonio de Oliveira Nunes no Laboratório de Laser e Aplicações (LLA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP) em São Carlos-SP. O equipamento para aquisição dos espectros consiste em um espectrofotômetro de feixe duplo Perkin Elmer modelo lambda 900. Os espectros foram coletados na região espectral de 300 a 2500 nm com passo de 1 nm. Espectros de absorção entre 400 e 1100 nm também foram obtidos com um espectrômetro Ocean Optics com fontes de Deutério-Tungstênio acopladas.

### ***2.3. Luminescência Vis-NIR***

O processo pelo qual os elétrons situados em um nível excitado decaem radiativamente é conhecido como luminescência. Os elétrons que absorvem energia radiativa quantizada tendem a voltar ao estado fundamental, e a rota de decaimento pode ocorrer através da geração de fônons, transições não-radiativas, ou da emissão da radiação, dependendo das propriedades (energia de fônons, eficiência quântica e tempo de vida do estado excitado) que influenciam no decaimento radiativo entre os níveis de energia do íon dopante inserido no material. O experimento de luminescência ajuda na caracterização das bandas de emissão óptica de diferentes tipos de sistemas.

Dois experimentos foram montados no laboratório do GEOF-UEMS para verificar a luminescência das amostras em temperatura ambiente. O primeiro experimento foi montado para verificar a luminescência, na região do visível, para as amostras dopadas com Praseodímio, as quais foram excitadas com um laser de  $\text{Ar}^+$  emitindo na linha espectral de 476,5 nm. Um esquema do arranjo experimental pode ser visto na Figura 2.7, onde a excitação foi feita na face não polida da amostra enquanto que a emissão é verificada na face polida da mesma: a fibra óptica está localizada na direção perpendicular à face da excitação.



**Figura 2.7- Esquema do experimento de luminescência com excitação em 476,5 nm.**

Os espectros de luminescência das amostras na região visível foram medidos através de um Espectrômetro Portátil da marca Ocean Optics modelo HR4000, com uma fibra acoplada ao suporte onde a amostra foi fixada. O espectro de luminescência foi detectado através de uma câmera CCD e a aquisição do espectro foi feita pelo próprio *software* do espectrômetro. A constante de integração utilizada na obtenção dos espectros foi de 300 ms realizando um número de 29 médias. As amostras foram mantidas na mesma posição no suporte para garantir que as medidas fossem realizadas sob condições similares.

Um segundo experimento foi montado para excitação das amostras com um feixe de laser de YAG:Nd<sup>3+</sup>, operando em modo contínuo, no comprimento de onda de 1064 nm. Nesta configuração foi possível detectar a luminescência das amostras vítreas em torno de 1300 nm, típica para o Praseodímio. Esse arranjo experimental é esquematizado na Figura 2.8. O feixe de excitação inicialmente passa por um prisma para separar o feixe de laser do plasma e também da radiação das outras linhas de emissão do Nd<sup>3+</sup> que podem ser emitidas. Em seguida é direcionado à amostra através de espelhos (E1 e E2), passando por uma íris para permitir que apenas o feixe de laser siga em direção à amostra. O feixe laser incide na amostra após passar por uma lente de comprimento focal de aproximadamente 5 cm (L1). O laser incide na face não polida da amostra que se encontra em um suporte acoplado a um posicionador XYZ. A emissão é então verificada na face polida da amostra (a 90° da direção de incidência do feixe de excitação), após ser colimada por duas lentes (L2 e L3), modulada por um *chopper*, e focada na fenda de entrada de um monocromador da marca Jobin Yvon modelo iHR-320, com redes de difração de 600 ranhuras/mm e blaze de 500nm. A intensidade da luminescência foi coletada por um detector InGaAs da marca Oriel Instruments, o qual foi acoplado na fenda de saída do monocromador. O sinal detectado foi amplificado por um *lock-in* da marca Stanford modelo SR810 DSP e digitalizado no computador através do próprio *software* do monocromador (Syner JY).

A emissão no infravermelho próximo também foi monitorada com excitação em 990 nm utilizando um laser de diodo. Estas medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. Luis Antonio de Oliveira Nunes no Laboratório de Laser e Aplicações (LLA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP) em São Carlos-SP. A montagem experimental é semelhante à ilustrada na Figura 2.8, com diferença nas marcas dos equipamentos.

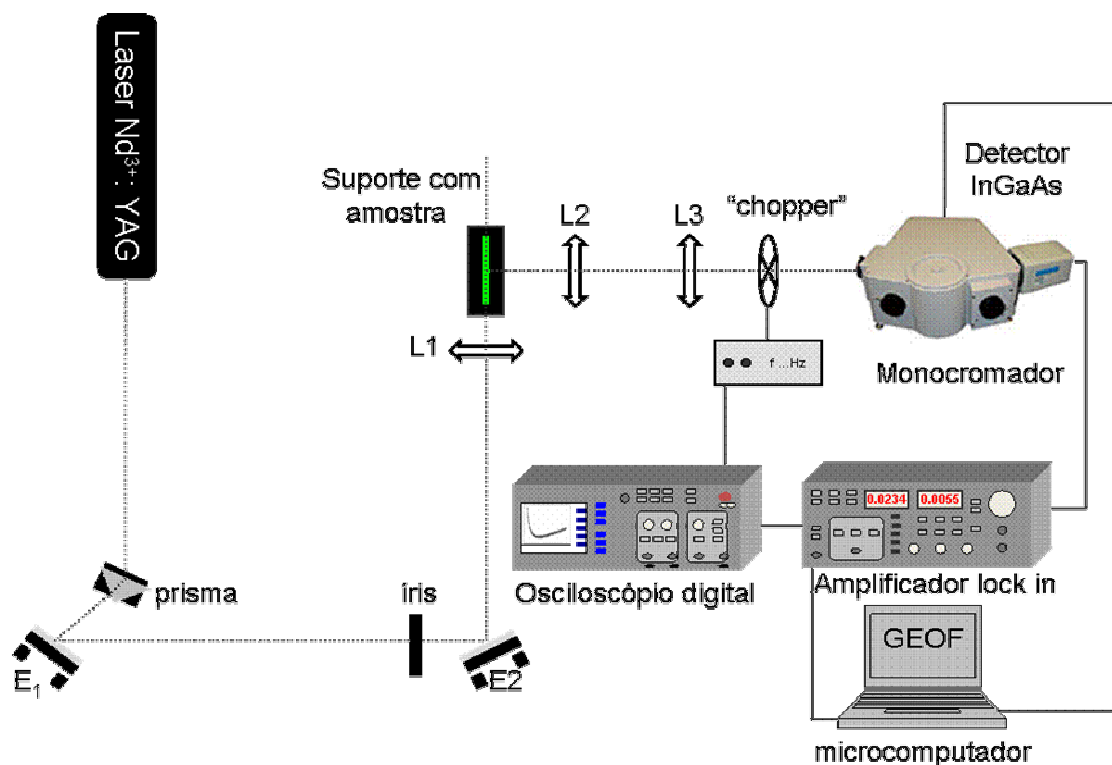


Figura 2.8- Esquema do arranjo experimental para detectar luminescência no infravermelho próximo.

É importante ressaltar que nas medidas de luminescência realizadas, tanto para a excitação em 476,5 nm, quanto em 1064 nm, não foi possível quantificar a intensidade das emissões verificadas, pois as amostras possuem espessuras e formas diferentes, e mesmo tomando todos os cuidados para que as medidas fossem feitas sob as mesmas condições, o alinhamento do sistema utilizado é muito sensível.

## 2.4. Espectrometria de Lente Térmica

Este tópico destina-se a apresentar a técnica de Lente Térmica utilizada para caracterizar as amostras vítreas estudadas neste trabalho. O experimento descrito a seguir foi montado no GEOF-UEMS durante a realização deste trabalho de mestrado. Por ser uma configuração nova para o grupo, será dada uma descrição mais detalhada para este experimento.

O fenômeno que originou a Espectrometria de Lente Térmica (ELT) foi observado acidentalmente por Gordon et. al., em 1964, em experimentos de espalhamento Raman em líquidos. Ao colocar uma célula contendo líquido dentro da cavidade ressonante de um laser de HeNe, observou-se a formação e decaimento de transientes, mudança no modo do laser e relaxação de oscilação, tudo com uma constante de tempo da ordem de segundos [46]. A explicação para tal comportamento levou-os a acreditar na ocorrência de um fenômeno térmico relacionado à mudança do índice de refração com a temperatura, o chamado efeito de lente térmica (LT).

O efeito de LT surge quando a radiação luminosa incidente em uma amostra de absorção óptica finita é absorvida e convertida em calor. O aumento da temperatura em uma posição localizada da amostra induz um perfil de índice de refração semelhante à distribuição da intensidade de luz do feixe, afetando assim a sua propagação após passar pela amostra, a qual passa a possuir comportamento semelhante ao de uma lente, daí o nome LT.

Após a primeira proposição por Gordon e colaboradores de um modelo teórico para o efeito de LT [46], denominado modelo parabólico, muitos outros modelos foram desenvolvidos, sendo o modelo proposto por Shen et. al. [47] o que foi utilizado neste trabalho. Este utiliza dois feixes de laser, um para gerar a LT, denominado feixe de excitação, e o outro para prová-la, denominado feixe de prova. As posições dos raios mínimos dos feixes de prova e de excitação são desalinhadas, isto é, não são coincidentes. Este modelo apresenta uma expressão para a intensidade no centro do feixe de prova no campo distante utilizando a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, considerando todas as aberrações ópticas observadas no efeito. Assim, trata-se de um método conveniente tanto para medidas resolvidas no tempo quanto no estado estacionário.

Algumas suposições são feitas para o desenvolvimento do modelo teórico de Shen [47]:

- i) A espessura da amostra deve ser pequena comparada à distância confocal do feixe de prova para assegurar a constância do diâmetro do feixe dentro da amostra;
- ii) As dimensões da amostra devem ser grandes comparadas ao raio do feixe de excitação  $w_e$ , no intuito de evitar efeitos de borda;
- iii) A potência absorvida pela amostra é baixa e nenhum efeito de convecção é induzido;
- iv) O coeficiente da variação do índice de refração com a temperatura,  $dn/dT$ , mantém-se constante dentro da variação de temperatura sofrida pela amostra pelo efeito térmico.

A partir destas suposições, o desenvolvimento teórico segue três passos: 1º) encontra-se uma expressão para a distribuição de temperatura radial na amostra  $\Delta T(r,t)$  através da equação de difusão; 2º) determina-se a variação do índice de refração  $dn/dT$  (líquidos), ou do caminho óptico  $ds/dT$  (sólidos) com a temperatura a partir de  $\Delta T(r,t)$ ; 3º) calcula-se a intensidade do campo elétrico do feixe de prova no plano do detector através da teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff.

Por ser uma técnica bastante conhecida e utilizada para caracterização de muitos materiais, sua descrição teórica é apresentada em diversos trabalhos [48,49], portanto nesta dissertação será apresentada apenas a expressão utilizada para determinar a intensidade no centro do feixe de prova no campo distante. Tal expressão é utilizada para ajustar os sinais transientes coletados no experimento realizado neste trabalho e é definida como [47]:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] (t_c / 2t) + [1+2m+V^2]} \right) \right]^2 \quad (2.4)$$

com  $I(0)$  sendo a intensidade quando  $t$  ou  $\theta$  for zero,  $m$  e  $V$  são parâmetros determinados na montagem da técnica,  $t_c$  é a constante de tempo característica da formação da LT, ou seja, o tempo que o calor leva para atingir a posição  $r=w_e$ , dada por:

$$t_c = \frac{w_e^2}{4D} \quad (2.5)$$

com  $D$  sendo a difusividade térmica, que está relacionada diretamente com a condutividade térmica ( $K$ ), a densidade ( $\rho$ ) e o calor específico ( $C$ ) do material e é definida por  $D = K / \rho C$ .

O parâmetro  $m$  indica o grau de descasamento das cinturas dos feixes de prova e de excitação, definido como:

$$m = \left( \frac{w_{1p}}{w_e} \right)^2. \quad (2.6)$$

Já o parâmetro  $V$  depende da distância entre as cinturas dos dois feixes ( $Z_1$ ), e do comprimento confocal do feixe de prova (onde o raio assume um valor de  $\sqrt{2}w_{op}$ ) definido por [48]:

$$Z_{cp} = \frac{\pi w_{op}^2}{\lambda_p} \quad (2.7)$$

onde  $w_{op}$  é o raio mínimo do feixe de prova e,  $\lambda_p$  seu comprimento de onda. Desta forma,  $V$  é matematicamente expresso por [47]:

$$V = V' + \frac{Z_{cp}}{Z_2} (V'^2 + 1). \quad (2.8)$$

Quando a distância confocal do laser de prova ( $Z_{cp}$ ) for muito menor em comparação à distância da amostra ao dectetor ( $Z_2$ ), ou seja,  $Z_{cp} \ll Z_2$ , :

$$V = V' = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \quad (2.9)$$

A amplitude do sinal transiente ( $\theta$ ) que aparece na Equação (2.4), é proporcional à mudança de fase do feixe de prova induzida pela LT, e é expressa por:

$$\theta = -\frac{PA_e L_{eff}}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (2.10)$$

com  $P$  sendo a potência incidente do feixe de excitação,  $A_e$  o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação,  $L_{eff}$  a espessura efetiva da amostra,  $\varphi$  a fração de energia absorvida convertida em calor pela amostra,  $K$  a condutividade térmica da amostra, e  $ds/dT$  a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura.

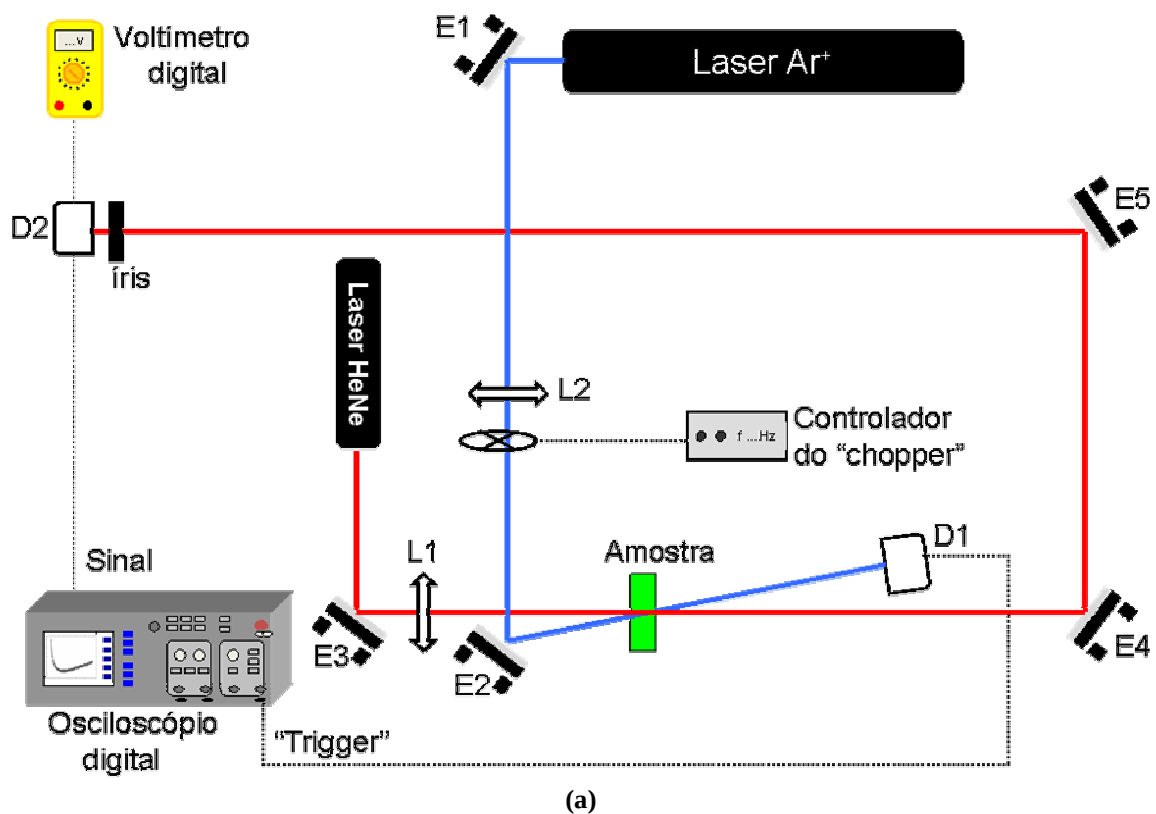
Para materiais que não luminescem,  $\varphi=1$ , ou seja, toda a energia absorvida é convertida em calor. Já no caso de materiais luminescentes,  $\varphi = 1 - \eta(\lambda_e \times <\lambda_{em}>^{-1})$ , com  $\eta$  sendo a eficiência quântica de fluorescência,  $\lambda_e$  o comprimento de onda do feixe de excitação e  $<\lambda_{em}>^{-1}$  o inverso do comprimento de emissão médio.

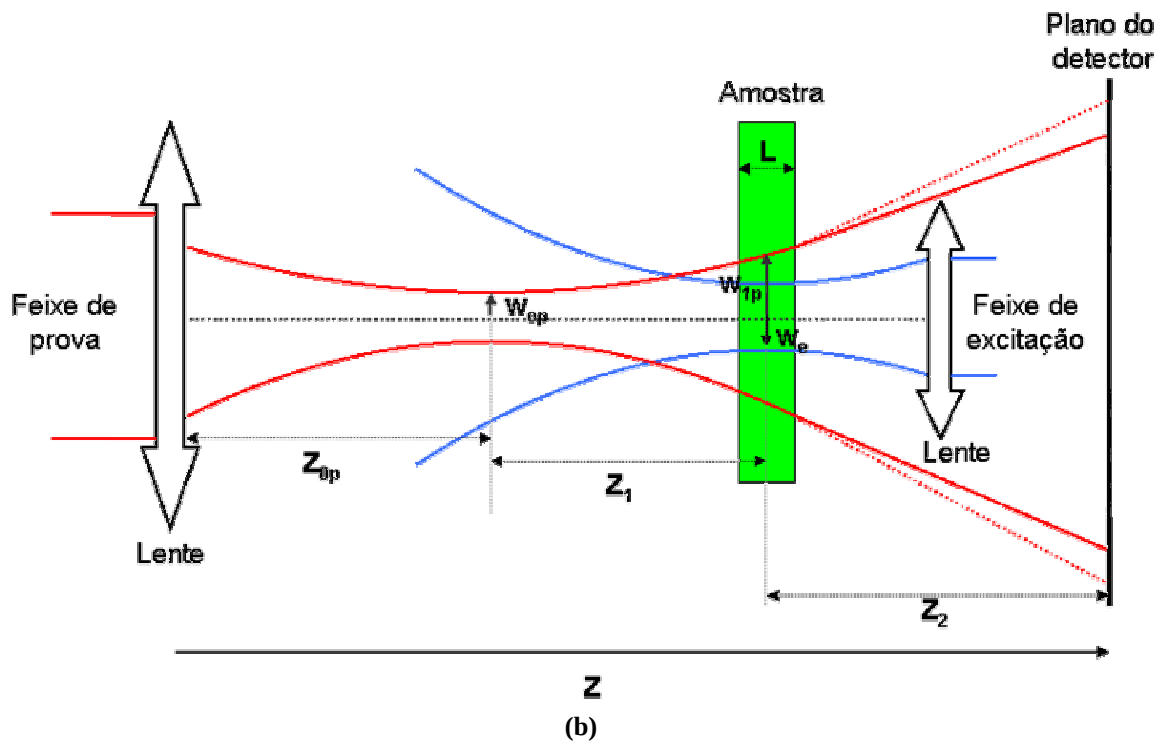
Como se observa pela descrição teórica deste modelo, com a ELT de feixe duplo no modo descasado é possível determinar as propriedades termo-ópticas dos materiais, tais como a difusividade térmica ( $D$ ), a condutividade térmica ( $K$ ) e o desvio do caminho óptico com a temperatura ( $ds/dT$ ) [50-52]. Adicionalmente, é possível determinar a eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ), que consiste na razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos pela amostra quando a mesma é bombeada por radiação laser [44].

A Figura 2.9 ilustra o arranjo experimental utilizado e a disposição dos feixes de excitação e de prova na posição da amostra. O arranjo experimental consiste em dois feixes lasers no modo TEM<sub>00</sub> gaussianos, ou seja, que possuem distribuição de intensidade radial, alinhados colinearmente. O feixe de excitação incide sobre uma amostra, enquanto que a propagação do feixe de prova, que não é absorvido pela amostra e apresenta menor



potência, é afetada pelo aumento local da temperatura na amostra induzida pela absorção de energia luminosa convertida em calor do feixe de excitação no modo contínuo (cw). A posição do raio mínimo do feixe de prova é tomada como a origem do eixo Z, localizada a uma distância  $Z_{op}$  da lente de focalização do feixe de prova. A amostra é localizada em  $Z_1$  e colocada na posição na qual o feixe de excitação é mínimo, enquanto que o detector é localizado em  $Z_1+Z_2$ . Os raios do feixe de prova e de excitação na posição da amostra são  $w_{1p}$  ou  $w_p(Z_1)$  e  $w_e$  respectivamente.





**Figura 2.9- (a) Arranjo experimental da técnica de LT. (b) Esquema das cinturas dos feixes de excitação e de prova na ELT de feixe duplo no modo descasado.**

O feixe de excitação é focalizado pela lente L2 na posição em que se encontra a amostra e através do espelho E2 ele é direcionado à amostra. Após incidir sobre a mesma causando a LT, ele é coletado pelo detector D1 e usado como referência no sistema de aquisição. O tempo de exposição do feixe de excitação sobre a amostra é controlado através do *chopper*. Já o feixe de prova é direcionado à amostra pelo espelho E3 e é focalizado pela lente L1. Após passar pela amostra e ser afetado pela LT, ele é direcionado pelos espelhos E4 e E5 até o detector D2 posicionado atrás de uma íris. A utilização da íris é essencial para que somente a parte central do feixe incida sobre o detector. Conectado ao detector D2 estão um voltímetro e um osciloscópio digital: o primeiro é utilizado nas medidas no estado estacionário enquanto que o segundo é utilizado nas medidas resolvidas no tempo. Ambos os feixes, cruzam-se em um ângulo menor que  $1,5^\circ$  na posição da amostra.

Quando a amostra é inserida na trajetória do feixe de prova é necessário procurar uma região que apresente uma forma uniforme e circular no plano do detector. Geralmente estrias, riscos e não-homogeneidade das amostras influenciam tanto nas medidas de LT quanto nas medidas do coeficiente de absorção, o que precisa ser evitado.

A maximização do sinal de LT é realizada fazendo com que a intensidade lida no voltímetro seja máxima ajustando os posicionadores do espelho E5 sem que o feixe de excitação esteja incidindo na amostra, isto para garantir que estamos observando apenas a parte central do feixe de prova no plano do detector que carrega toda a informação do efeito térmico. Feito isto, o feixe de excitação é desbloqueado e a maximização é feita da mesma maneira com o espelho E2. Este procedimento é necessário para garantir que os dois feixes estejam se cruzando na posição em que a amostra está localizada.

Foram utilizados dois arranjos experimentais da técnica de LT de feixe duplo no modo descasado: no primeiro foram utilizados um laser de  $\text{Ar}^+$  da marca Coherent modelo Innova 308, operando no comprimento de onda de 476,5 nm, como feixe de excitação, e um laser de HeNe da marca Coherent, com comprimento de onda 632,8 nm, como feixe de prova, ambos apresentando um perfil gaussiano. Um osciloscópio digital da marca Tektronix modelo TDS 2022B, um multímetro digital Icel MD 6110 utilizado na função de voltímetro, além de componentes ópticos como espelhos, lentes, íris e um *chopper*, completam a lista dos equipamentos que compõem o experimento.

A segunda configuração difere da primeira apenas no comprimento de onda de excitação das amostras, que no caso, foi um feixe de laser de  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ , com comprimento de onda em 1064 nm. Além disso, um *shutter* foi utilizado ao invés do *chopper* para controlar o tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação.

Tanto as medidas resolvidas no tempo quanto as medidas no estado estacionário foram realizadas para diferentes potências e para ambos os feixes de excitação. No

primeiro caso, os transientes foram coletados através de um osciloscópio digital e transferidos para um microcomputador para posterior ajuste com a curva teórica. No segundo, o sinal do feixe de prova coletado pelo voltímetro com e sem a incidência do laser de excitação na amostra foi utilizado para calcular  $\theta$  no estado estacionário.

Como descrito acima, o modelo teórico da LT apresenta os parâmetros  $m$  e  $V$  que são essenciais para o bom uso do método na caracterização dos materiais. Por conta disso, a seguir será descrito o procedimento experimental adotado para a determinação destes parâmetros. O método utilizado tem arranjo experimental ilustrado na Figura 2.10. O feixe laser é focalizado por uma lente (L1), a qual é definida como a origem do eixo Z, e modulado por um *chopper* que está fixado na base de um translador unidirecional. O feixe incide em um detector (D) que está posicionado atrás de uma lente (L2) que converge toda luz do laser na área de detecção do sensor.

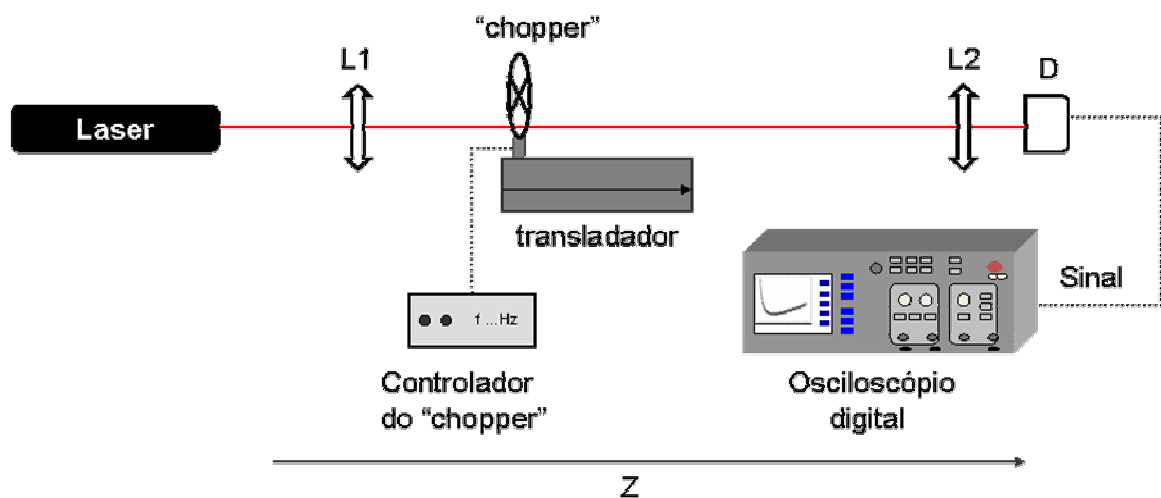
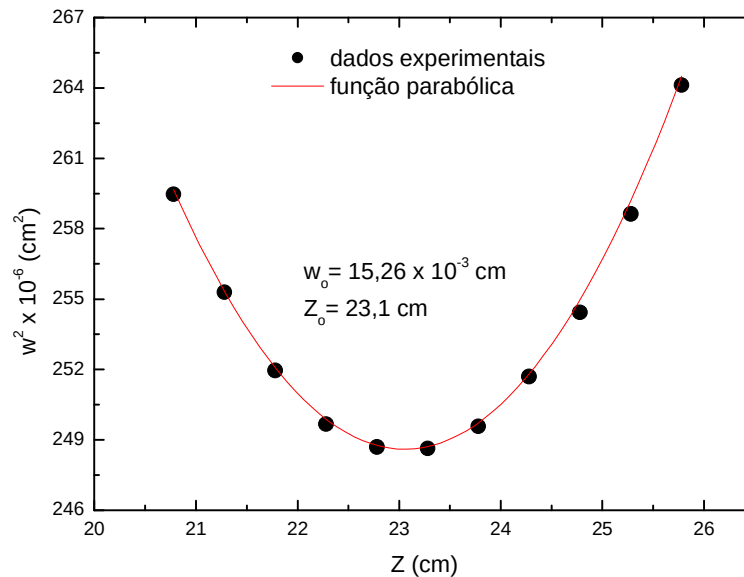


Figura 2.10- Arranjo experimental para medir a cintura de um feixe laser.

Este método consiste na obtenção do sinal que chega ao detector em função do tempo de abertura e corte provocado pelo *chopper* em rotação, através de um osciloscópio digital acoplado ao detector. Este procedimento é realizado para cada uma das posições do eixo Z afastadas entre si por distâncias da ordem de milímetros.

Sabendo-se a velocidade de rotação do *chopper*, é possível transformar o eixo temporal em espacial através da relação:  $S = 2\pi Rft / n$ , com  $S$  sendo o eixo espacial,  $R$  a distância radial do centro do disco até onde o feixe está incidindo,  $f$  a frequência do *chopper* pré-estabelecida através de seu controlador,  $t$  o eixo temporal e  $n$  o número de fendas existentes no disco do *chopper*. A derivada desta função sigmoideal, resulta em uma gaussiana, cuja largura na qual a intensidade do pico é reduzida a  $1/e$  dá o valor do raio do feixe de laser na respectiva posição do eixo  $Z$ .

Para determinar a posição do raio mínimo, faz-se um gráfico de  $w^2(Z) \times Z$ . Utilizando a relação  $w^2(Z - Z_o) = w_o^2 \{1 + [(Z - Z_o) / Z_c]^2\}$  [48], a qual indica o comportamento do raio de um feixe laser gaussiano quando focado por uma lente convergente, é possível determinar o raio mínimo do feixe  $w_o$ , sua respectiva distância focal  $Z_o$ , além da sua distância confocal  $Z_c$ . A Figura 2.11 mostra o gráfico do quadrado do raio do feixe de HeNe da configuração experimental com excitação em 476,5 nm em função da distância  $Z$  em relação a lente L1 da Figura 2.10, apenas para ilustração do tipo de curva obtida.



**Figura 2.11- Raio do feixe ao quadrado em função da distância (Z) a partir da lente L1 da Figura 2.10 para o laser de HeNe.**

A Tabela 2.3 indica os valores dos raios dos feixes nas posições das cinturas obtidos nos experimentos, além das distâncias focais e confocais, assim como as distâncias  $Z_1$  e  $Z_2$ . Os valores dos parâmetros  $m$  e  $V$  calculados para os arranjos experimentais também são apresentados.

**Tabela 2.3- Parâmetros utilizados na determinação de  $m$  e  $V$ .**

|                           | Ar <sup>+</sup> | HeNe  | Nd:YAG | HeNe  |
|---------------------------|-----------------|-------|--------|-------|
| $\lambda$ (nm)            | 476,5           | 632,8 | 1064   | 632,8 |
| $w_o \times 10^{-3}$ (cm) | 5,34            | 15,26 | 39,06  | 22,43 |
| $Z_o$ (cm)                | 25,64           | 23,1  | 27,0   | 25,4  |
| $w_p \times 10^{-3}$ (cm) | -               | 19,23 | -      | 42,97 |
| $Z_c$ (cm)                | 1,74            | 11,6  | -      | 24,98 |
| $Z_1$ (cm)                | 8,9             | -     | 36     | -     |
| $Z_2$ (cm)                | ~500            | -     | ~500   | -     |
| $m$                       | 12,96           | -     | 1,16   | -     |
| $V$                       | 0,767           | -     | 1,58   | -     |

## Capítulo 3

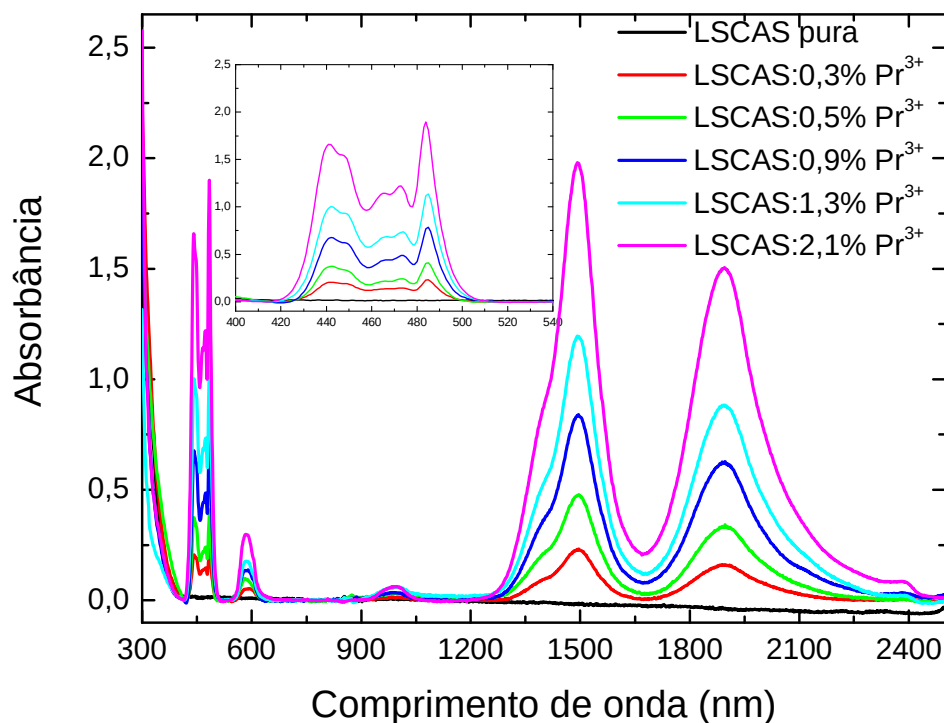
### Resultados e Discussão

Os experimentos descritos no capítulo anterior permitiram o estudo espectroscópico das amostras TLT, TLW e LSCAS dopadas com Praseodímio. Os espectros de absorção óptica na região UV-Vis-NIR bem como os espectros de luminescência na região do visível e no infravermelho próximo, além dos resultados das propriedades termo-ópticas destes materiais são discutidos neste capítulo.

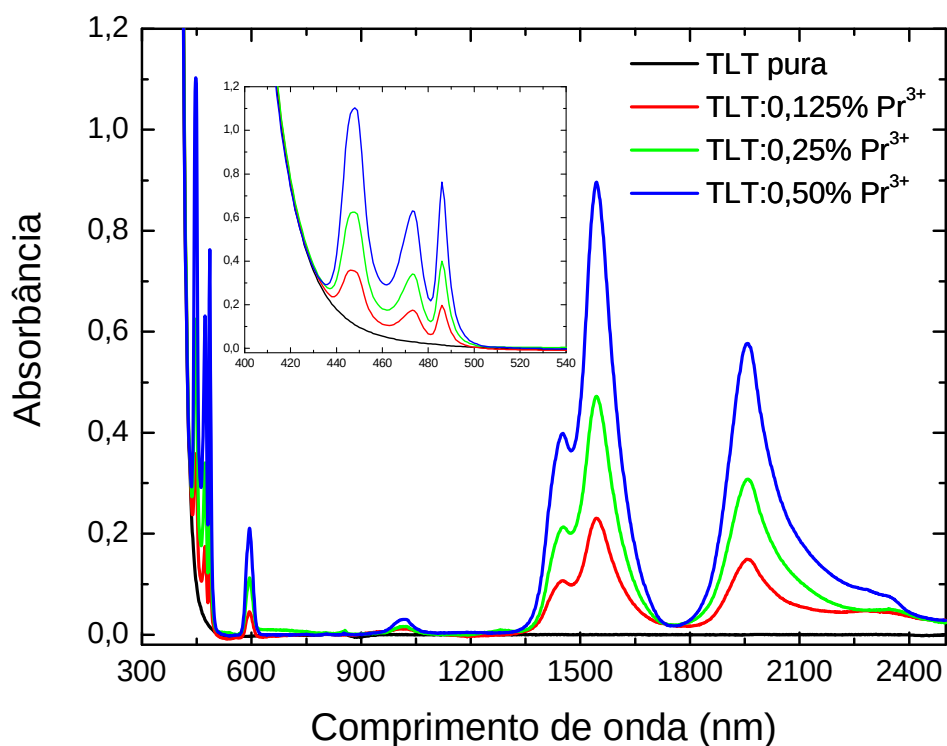
#### ***3.1. Absorção Óptica UV-Vis-NIR***

Os espectros de absorção das amostras estudadas foram coletados conforme descrito no Capítulo 2 desta dissertação através de um espectrofotômetro Perkin Elmer lambda 900, na região espectral de 300 a 2500 nm. Através dos espectros de absorção óptica das amostras é possível averiguar a incorporação do íon  $\text{Pr}^{3+}$  em todos os sistemas vítreos estudados. A Figura 3.1 ilustra os espectros de absorção óptica para os conjuntos LSCAS (a) e TLT (b) que apresentam oito bandas de absorção na referida região espectral. A região em torno de 476,5 nm é ampliada para uma melhor visualização das bandas. A parte (a) da Figura 3.1 contém os espectros da matriz LSCAS pura e das dopadas com 0,3; 0,5; 0,9; 1,3 e 2,1 % molar de  $\text{Pr}^{3+}$ , enquanto que na parte (b) são observados os espectros da matriz TLT pura e das dopadas com 0,125; 0,25 e 0,50 % molar de  $\text{Pr}^{3+}$ . As bandas de absorção presentes nos espectros dos sistemas vítreos são características do íon dopante e referem-se às transições entre o nível fundamental  $^3\text{H}_4$  para os níveis internos da camada 4f de maior energia. Estas bandas são similares às aquelas observadas, no mesmo intervalo espectral, em outras matrizes vítreas dopadas com Praseodímio, como germanatos,

borosulfatos e fluoretos [38,53,54], com uma pequena variação na posição central de cada banda, largura e respectiva intensidade.



(a)



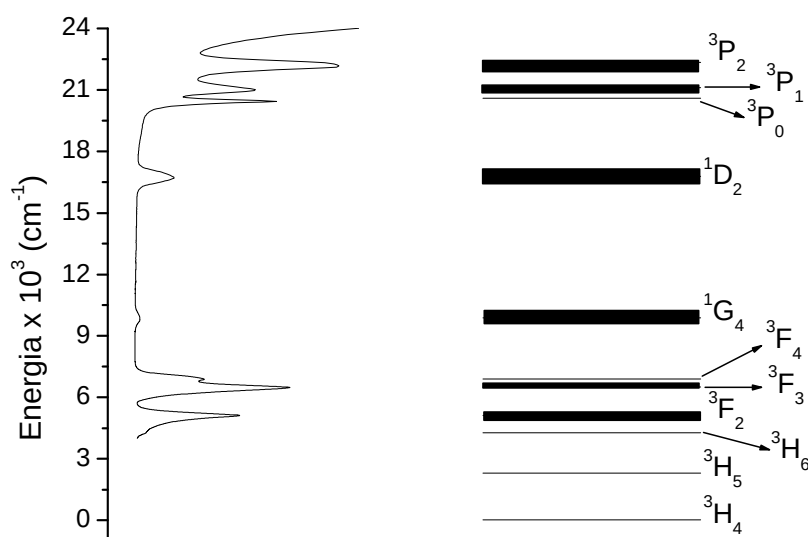
(b)

**Figura 3.1-** Espectros de absorção óptica das amostras (a) LSCAS e (b) TLT, em função da concentração de dopante, no intervalo espectral de 300 a 2500 nm.



Os espectros das amostras do conjunto TLW apresentam o mesmo comportamento dos espectros das amostras TLT, devido ao fato das duas matrizes possuírem composição e, conseqüentemente, estruturas muito semelhantes, ao contrário do comportamento apresentado pelas amostras LSCAS que possuem bandas de absorção mais largas que as apresentadas por ambos os sistemas teluretos.

A Figura 3.2 ilustra o diagrama parcial de energia do íon  $\text{Pr}^{3+}$  originado a partir do espectro de absorção da amostra TLT:0,50%  $\text{Pr}^{3+}$ , onde, para cada nível, foi estipulado seu respectivo valor em energia através do comprimento de onda central das absorções referentes às transições do nível fundamental para os níveis  $^3\text{P}_2$ ,  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_0$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_2$ ,  $^3\text{H}_6$  e  $^3\text{H}_5$ . O valor para a energia do nível  $^3\text{H}_5$  foi adotado de outro sistema vítreo telureto dopado com  $\text{Pr}^{3+}$  [35] por não estar presente no espectro de absorção óptica aqui apresentado. Este diagrama será usado nas seções seguintes para interpretar os resultados de luminescência.



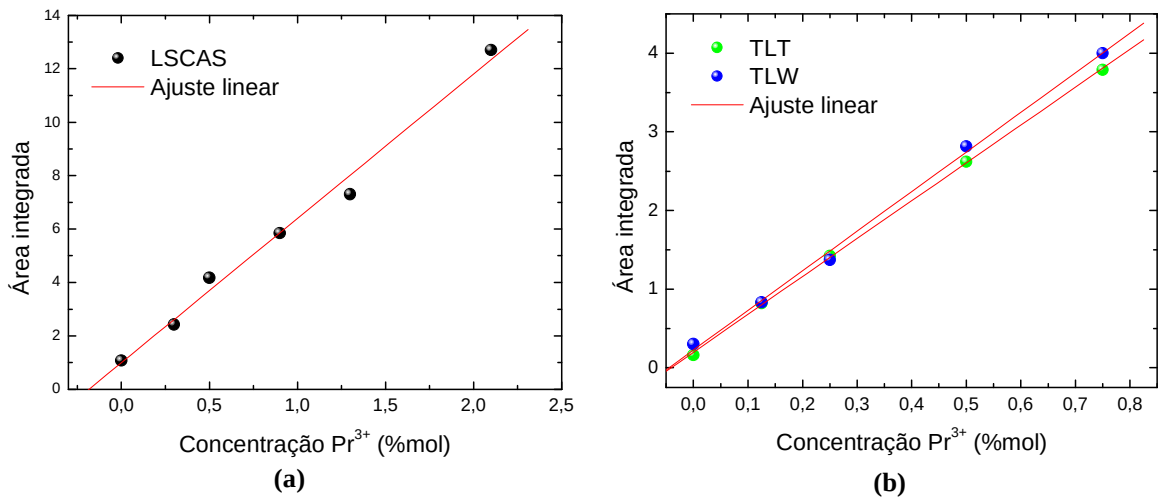
**Figura 3.2- Espectro de absorção óptica da amostra TLT:0,50%  $\text{Pr}^{3+}$  e o diagrama parcial de energia para o íon  $\text{Pr}^{3+}$  na matriz TLT.**

Analisando os espectros de absorção óptica ilustrados nas Figuras 3.1(a) e (b), é possível notar que as absorções referentes às transições do nível  $^3\text{H}_4$  para os níveis  $^3\text{P}_{0,1,2}$  (ver Figura 3.2) localizadas em torno de 450 nm, estão sobrepostas à banda de absorção da

própria matriz nas amostras TLT, assim como nas amostras TLW. Estas matrizes apresentam comprimento de corte da janela de transparência em 400 (TLT) e 396 nm (TLW) [17]. Esta sobreposição matriz-íon observada para os teluretos pode contribuir satisfatoriamente ou não nas propriedades de luminescência e tempo de vida desses materiais. Já o conjunto LSCAS apresenta transmitância desde o ultravioleta, deixando tais bandas mais isoladas e distantes da banda de absorção intrínseca da matriz.

A transição que apresenta a mais baixa intensidade de absorção, tanto nas amostras LSCAS quanto nas amostras TLT, é a absorção em torno de 1000 nm, referente à transição  $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ , e as bandas mais largas observadas estão localizadas na região do infravermelho próximo e são devidas às transições do nível fundamental para os níveis  $^3F_{2,3,4}$ .

Outro aspecto notável nos espectros da Figura 3.1 é o aumento da intensidade da absorção com o incremento de dopante para ambos os sistemas vítreos apresentados. A Figura 3.3 ilustra a proporcionalidade linear da intensidade de absorção com a concentração de dopante para as amostras (a)LSCAS e (b)TLT e TLW através do monitoramento da área integrada sob a banda de absorção referente à transição  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ . Isso dá uma indicação de que a porcentagem do dopante que fora adicionado na matriz foi absorvido pelo sistema.



**Figura 3.3- Área integrada da banda de absorção referente à transição  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  em função da concentração de dopante nas matrizes (a) LSCAS e (b) TLT e TLW.**

Na Tabela 3.1 estão indicadas as transições do nível fundamental para os níveis de maior energia da camada 4f do íon  $\text{Pr}^{3+}$ . Nela também está indicada a frequência de cada banda nas matrizes estudadas, bem como os valores para as frequências das transições para o íon livre que foram retiradas da referência [55]. As porcentagens apresentadas entre parênteses ao lado da frequência das transições indicam a porcentagem de desvio da posição central de cada banda em relação à respectiva transição para o íon livre. Nota-se que a posição central de cada banda de absorção do íon é muito pouco afetada quando este é inserido nas matrizes estudadas, onde o maior desvio apresentado foi de 5,6% para o vidro LSCAS e 3,9% para os teluretos nas frequências de  $4996,7 \text{ cm}^{-1}$  e  $21141,6 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Tanto esta discrepância nas posições centrais quanto a diferença entre as larguras das bandas de absorção podem ser entendidas pela basicidade dos vidros.

**Tabela 3.1- Atribuição dos níveis de energia para o  $\text{Pr}^{3+}$ , no estado de vapor [55], e nas matrizes vítreas LSCAS e TLT/TLW.**

| Transição $^3\text{H}_4 \rightarrow \dots$ | Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                  |                  |
|--------------------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|
|                                            | Íon livre [28]                  | LSCAS            | TLT/TLW          |
| $^3\text{P}_2$                             | 23160,9                         | 22675,7 (< 2,1%) | 22321,4 (< 3,6%) |
| $^3\text{P}_1$                             | 22007,6                         | 21321,9 (< 3,1%) | 21141,6 (< 3,9%) |
| $^3\text{P}_0$                             | 21390,1                         | 20661,2 (< 3,4%) | 20576,1 (< 3,8%) |
| $^1\text{D}_2$                             | 17334,5                         | 17123,3 (< 1,2%) | 16806,7 (< 3%)   |
| $^1\text{G}_4$                             | 9921,4                          | 10080,6 (< 1,6%) | 9861,9 (< 1%)    |
| $^3\text{F}_4$                             | 6854,9                          | 7183,9 (< 4,8%)  | 6887,1 (< 1%)    |
| $^3\text{F}_3$                             | 6414,4                          | 6702,4 (< 4,5%)  | 6476,7 (< 1%)    |
| $^3\text{F}_2$                             | 4996,7                          | 5279,8 (< 5,6%)  | 5107,3 (< 2,2%)  |
| $^3\text{H}_6$                             | 4389,1                          | 4173,6 (< 4,9%)  | 4273,5 (< 2,6%)  |
| $^3\text{H}_5$                             | 2152,2                          | -                | -                |

Este comportamento é explicado através do conceito de basicidade proposto por Duffy et. al. [56] que revela a habilidade dos íons  $O^{2-}$  doarem sua carga negativa nas ligações presentes em materiais compostos de óxidos. Quando possui um valor alto, a basicidade indica que os íons  $O^{2-}$  não são influenciados pelos cátions ao seu redor, concluindo que as ligações são predominantemente iônicas. Contudo quando a ligação é covalente, a habilidade dos ânions doarem sua carga negativa decresce e os oxigênios ficam mais ligados com os cátions do material. Assim como verificado, o íon comporta-se de maneira distinta nas matrizes pelo fato da basicidade das mesmas serem diferentes, permitindo ao íon dopante possuir caráter mais covalente nos sistemas LSCAS ou mais iônico nos sistemas TLT/TLW, ou seja, os sistemas teluretos permitem ao íon localizar-se mais isoladamente na rede aleatória vítrea de suas matrizes.

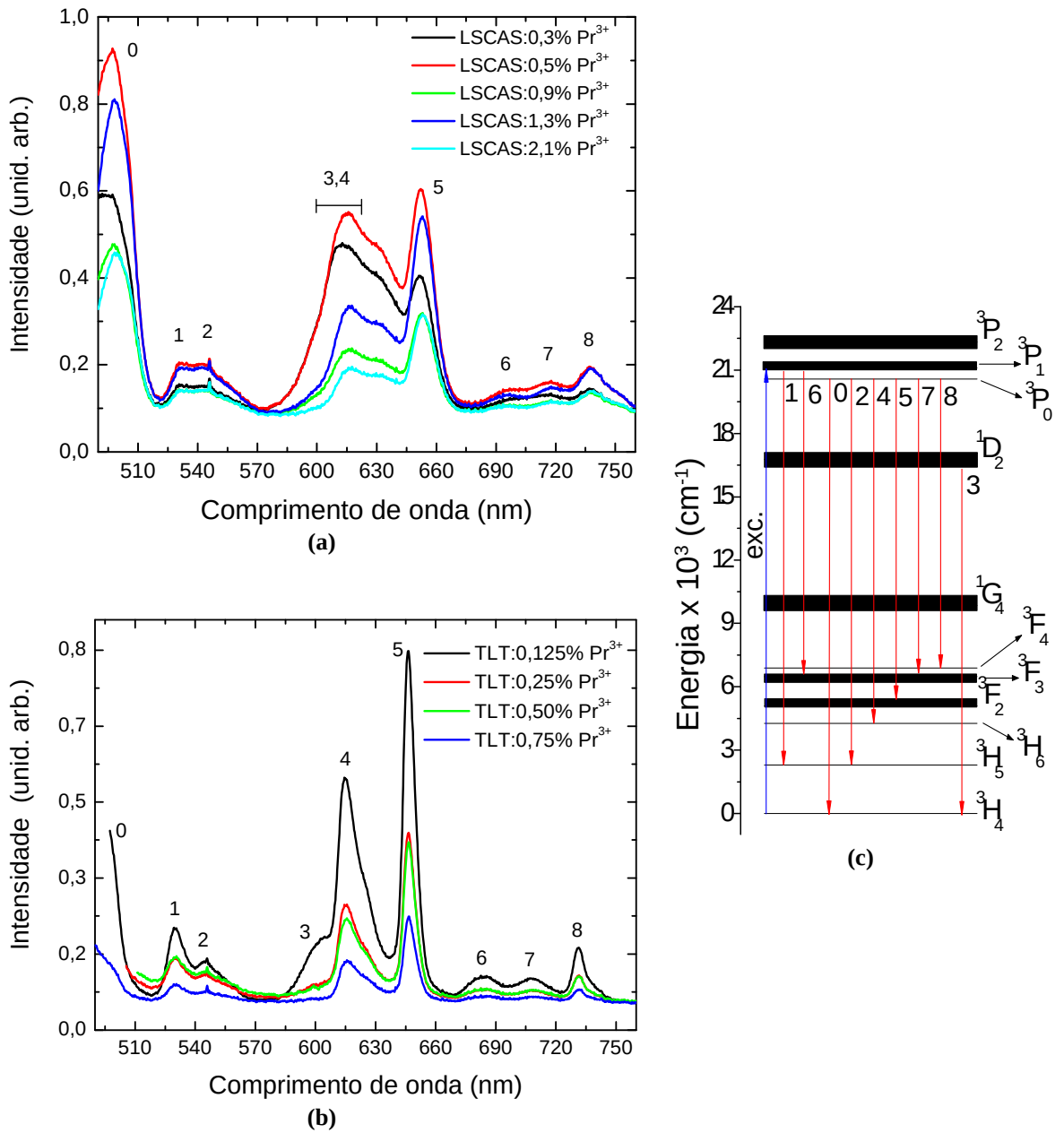
### ***3.2. Luminescência***

Os espectros de luminescência com excitação em 476,5 nm, ressonante com o nível  $^3P_1$ , foram coletados para as amostras TLT e LSCAS em uma potência fixa de 10 mW, e nas amostras TLW em uma potência de 13 mW, através do arranjo experimental apresentado no item 2.3.

A Figura 3.4(a) ilustra os espectros de luminescência para as amostras do conjunto LSCAS, enquanto que na parte (b) estão representados os espectros de luminescência para as amostras TLT. Todos os sistemas apresentam uma banda de luminescência na região espectral do azul ressonante com o bombeio, mas que por motivos de detecção não está apresentada no espectro das amostras TLT. Assim como nos espectros de absorção óptica, as amostras TLW apresentaram comportamento idêntico ao das amostras TLT.

As emissões verificadas para ambos os sistemas vítreos estão devidamente numeradas e representadas no diagrama parcial de energia do  $Pr^{3+}$  na parte (c) da figura.

Através desta figura é possível traçar alguns paralelos entre as emissões dos dois sistemas vítreos. As emissões verificadas são as mesmas para os dois sistemas estudados, o que se nota é que as bandas de emissão são bastante distintas tanto para os sistemas LSCAS quanto para os sistemas TLT/TLW. As amostras LSCAS apresentam bandas de emissão mais largas, e os sistemas teluretos apresentam bandas mais estreitas pelo mesmo motivo explicitado anteriormente nos resultados de absorção óptica.



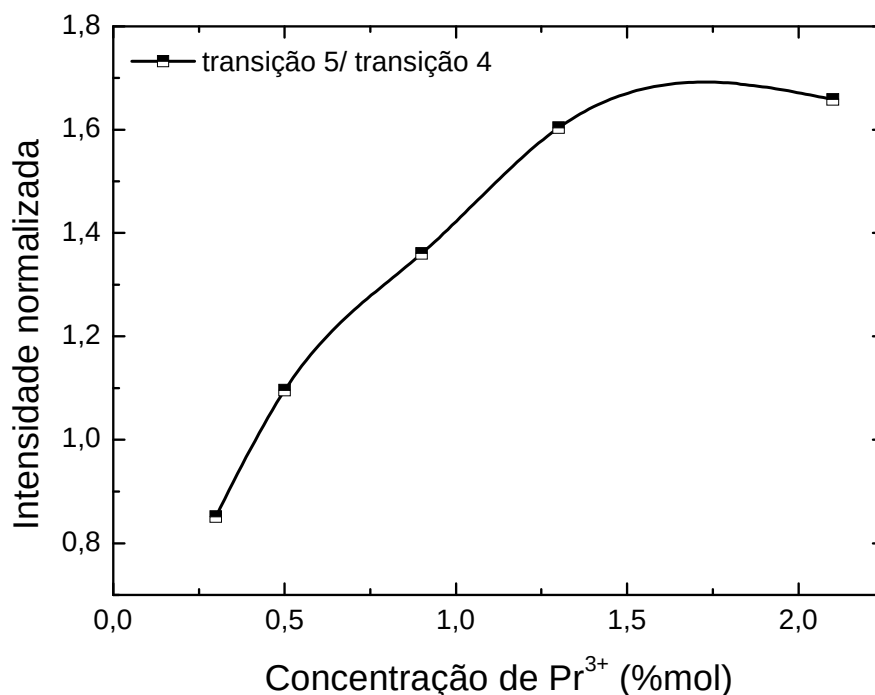
**Figura 3.4-** Espectros de luminescência com excitação em 476,5 nm das amostras (a) TLT, (b) LSCAS, com respectivo (c) diagrama parcial de energia representando as transições verificadas para ambos sistemas vítreos entre 490 nm e 760 nm. A seta azul indica a excitação e as setas vermelhas as emissões.

Um fato importante para ser notado nos espectros de emissão das amostras dos conjuntos TLT/TLW, é que há uma banda de emissão bastante estreita na região do vermelho, referente à transição 5, onde recentemente, foi obtida emissão laser em três tipos de cristais fluoretos sob excitação de um laser de diodo GaN operando em 444 nm e de um laser  $\text{Ar}^+$  sintonizado na linha de 457,9 nm [41]. Ainda, A. Rai e V. K. Rai [37] investigaram a fluorescência de vidros fluoretos sob excitação de 476,5 nm obtendo também um espectro de emissão com uma banda estreita na região em torno de 650 nm.

O estudo da emissão de radiação no comprimento de onda das cores primárias, a partir de sistemas vítreos dopados com íons que emitam no intervalo do espectro visível, apresenta grande importância no desenvolvimento de dispositivos empregados para alta resolução de imagens como monitores coloridos, displays planos ou tridimensionais, dispositivos optoeletrônicos entre outros [57]. Os espectros de luminescência das amostras LSCAS apresentam bandas largas na região do azul (0), verde (1 e 2), amarelo (3), laranja (4) e vermelho (5), necessárias para a formação de luz branca a partir de excitação no comprimento de onda do azul.

Enquanto que para as amostras TLT e TLW todas as bandas de emissão diminuem com o incremento de dopante conforme é ilustrado na Figura 3.4(b), uma particularidade observada nos espectros das amostras LSCAS ilustradas na Figura 3.4(a) é a emissão atribuída à transição 5, que na concentração inicial de 0,3% molar de  $\text{Pr}^{3+}$  apresenta menor intensidade que a transição 4, mas com o aumento da concentração esta relação é invertida. A Figura 3.5 indica o comportamento relativo das intensidades das transições 4 ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) e 5 ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ), a qual evidencia uma diminuição da luminescência de 4 em detrimento de 5. Observa-se que as intensidades de luminescência de tais transições devem igualar-se para uma concentração aproximada de 0,4% molar  $\text{Pr}^{3+}$  e, a partir deste ponto, a relação entre as intensidades é cada vez mais crescente, até a concentração de aproximadamente

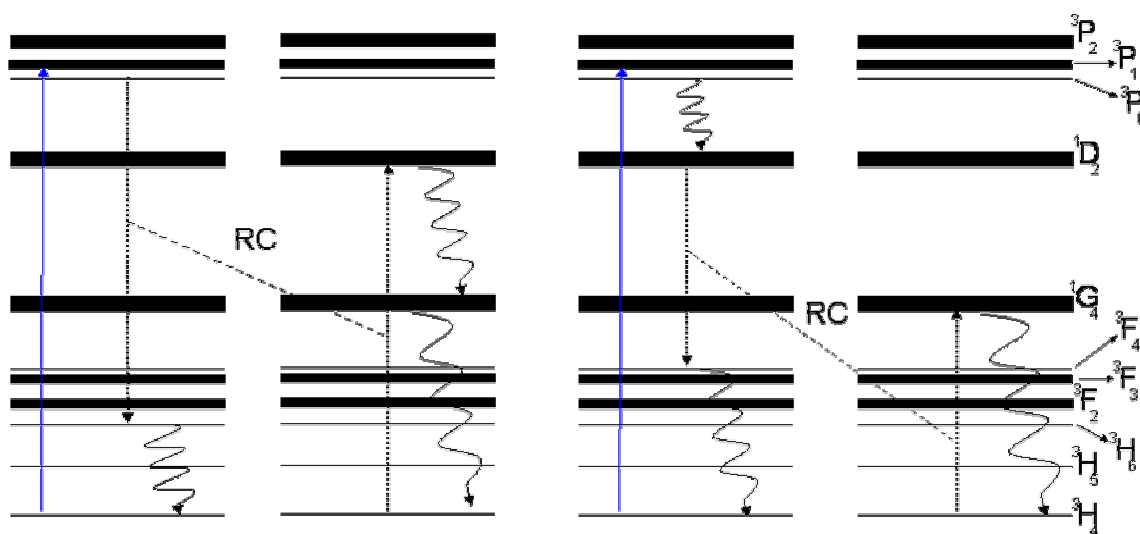
1,5% de  $\text{Pr}^{3+}$ . Acima disto observa-se a saturação da luminescência, indicando que tanto 4 quanto 5 sofrem a mesma diminuição de intensidade de fluorescência provavelmente devido ao mecanismo de relaxação cruzada (RC) que será abordado a seguir.



**Figura 3.5-** Comportamento relativo das intensidades de luminescência para as transições (4) ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) e (5) ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ) para o conjunto LSCAS.

Assim como a diminuição na intensidade relativa da transição 4 em relação à transição 5 verificada na Figura 3.5 para as amostras LSCAS, a diminuição das intensidades de luminescência para as amostras dos sistemas teluretos pode ser explicada em termos do processo de relaxação cruzada (RC) entre os íons de  $\text{Pr}^{3+}$ . Este processo é observado quando a concentração destes íons na matriz é aumentada, provocando um *quenching* da luminescência do material. Em uma concentração baixa os íons podem ser considerados como estando mais isolados na matriz vítrea, mas com o aumento da concentração, o espaçamento entre íons é diminuído e a transferência de energia entre eles é estabelecida. A RC é observada quando dois pares de níveis são separados pelo mesmo valor de energia. Um íon no estado excitado transfere parte de sua energia para um íon no

estado fundamental, resultando em dois íons em estados intermediários. A partir daí, ambos os íons decaem rapidamente ao estado fundamental via emissão de fônons provocando a geração de calor no material. Tal processo é explicitado na Figura 3.6: os íons no estado excitado  $^3P_0$  interagem com um íon no estado fundamental promovendo-o ao nível intermediário  $^1D_2$ , diminuindo a relaxação radiativa a partir do nível  $^3P_0$ , assim como do nível  $^1D_2$ . A relaxação cruzada pode ocorrer entre ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ ):( $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ ) e ( $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ):( $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ ), uma vez que as diferenças entre esses níveis são equivalentes. O íon  $Pr^{3+}$  possui vários níveis de energia espaçados entre si por uma energia que coincide com a diferença de outros níveis, facilitando a ocorrência do processo de RC entre estes íons. A fim de aplicação de matrizes vítreas dopadas com  $Pr^{3+}$  é imprescindível que a concentração do íon seja a menor possível para evitar perdas como as geradas pelo processo de relaxação cruzada.



**Figura 3.6- Esquematização do processo de relaxação cruzada entre os íons  $Pr^{3+}$ . As setas em zigue-zague representam as transições não-radiativas.**

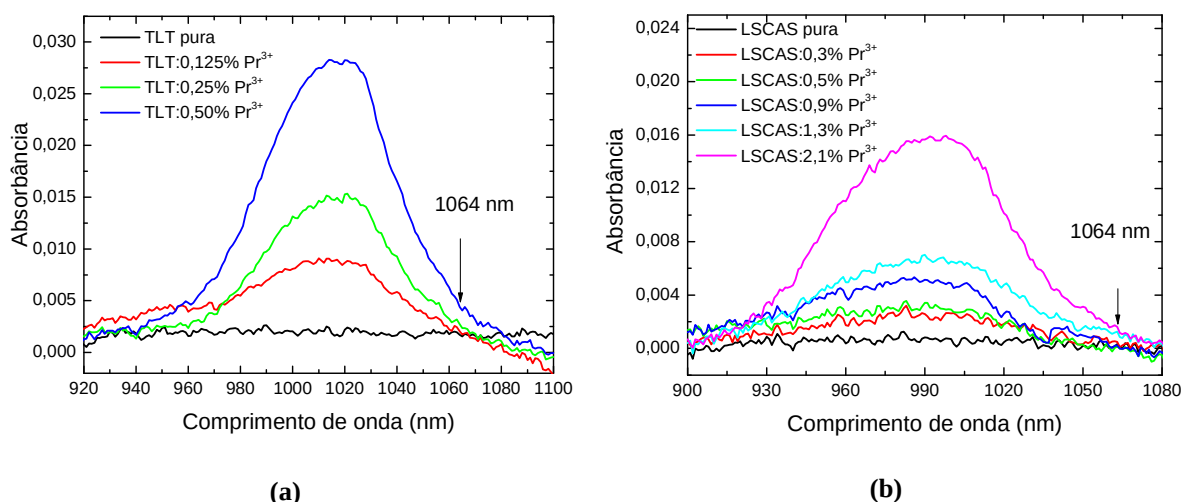
A diminuição maior da transição 4 em detrimento da 5 é explicada observando que na Figura 3.6 o principal mecanismo de RC do sistema envolve a transição 4 ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ ). Além disso, não se pode descartar que o íon  $Pr^{3+}$  pode interferir localmente na estrutura do



material, o que poderá ser explorado em trabalhos futuros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e espectroscopia Raman.

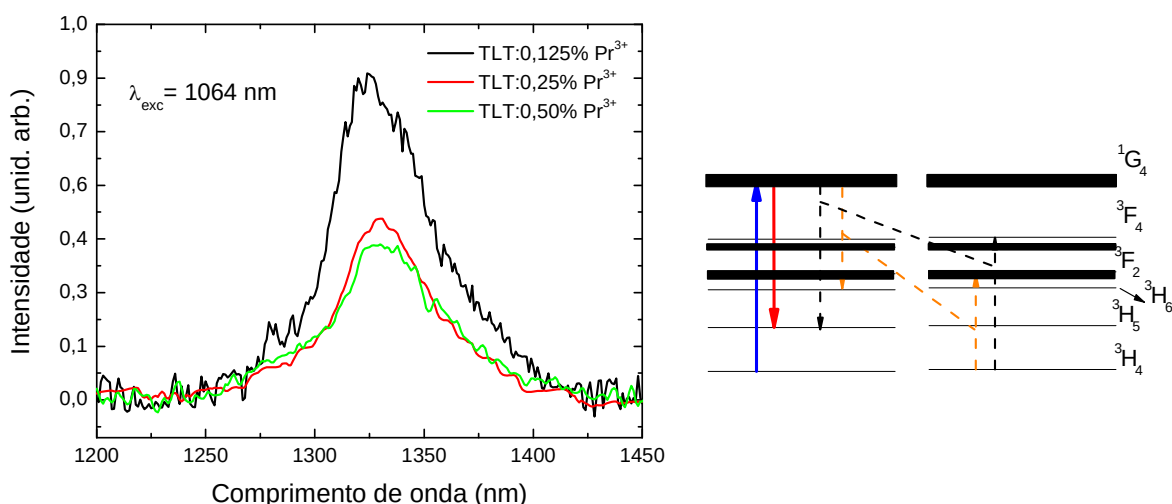
Vale destacar que o tempo de vida de luminescência do nível  $^3P_0$  é muito pequeno da ordem de 10  $\mu$ s [23], e portanto muito difícil de ser determinado sob excitação com fonte de radiação contínua. Por este motivo o mesmo não foi determinado neste trabalho, mas em breve isso será possível com a aquisição, pelo GEOF-UEMS, de um laser  $Nd^{3+}$ :YAG pulsado acoplado a um oscilador paramagnético óptico (OPO), que opera sintonizavelmente de 210 a 2500 nm. Com este experimento espera-se reforçar as hipóteses aqui apresentadas para o mecanismo de RC presentes no  $Pr^{3+}$ .

A luminescência das amostras também foi monitorada quando estas foram excitadas no infravermelho próximo com o laser de  $Nd^{3+}$ :YAG no comprimento de onda de 1064 nm no modo contínuo, e com alta potência de excitação. Os espectros foram monitorados na região de 1200 a 1450 nm, que compreende a região de 1300 nm, onde já foi observada luminescência devido à transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  em vidros teluretos contendo zinco e sódio dopados com  $Pr^{3+}$  sob excitação com um laser de titânio safira sintonizado em 980 nm [39]. Nesta dissertação, a emissão em torno de 1300 nm foi observada apenas para as amostras dos sistemas teluretos em uma alta potência de excitação, não sendo possível a observação para o LSCAS. Antes de mostrar a luminescência porém, vale indicar a região do espectro onde fora feita a excitação das amostras. A Figura 3.7 ilustra a região da absorção referente à transição  $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$  para as amostras (a) TLT e (b) LSCAS, que foram ampliadas dos espectros mostrados na Figura 3.1. Através desta ampliação, é possível averiguar que a absorção óptica na região de 1064 nm é bastante fraca para as amostras TLT e TLW, sendo menor ainda para as amostras LSCAS, justificando a alta potência utilizada para verificar tal emissão nos conjuntos TLT e TLW.



**Figura 3.7- Absorção óptica referente à transição  $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$  para as amostras do conjunto (a) TLT e (b) LSCAS.**

A Figura 3.8 apresenta a emissão verificada para as amostras TLT, sob excitação em 1064 nm, com uma potência incidente de 1,2 W. A transição responsável pela emissão em torno de 1300 nm encontra-se apresentada em vermelho no diagrama parcial de energia que está ao lado do gráfico. Nela, as transições pontilhadas em preto e laranja representam os possíveis processos de relaxação cruzada entre os níveis ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ ):( $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ) e ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ):( $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ ), responsáveis pelo *quenching* da luminescência com a concentração. Este processo compete com a relaxação radiativa diminuindo a luminescência e aumentando o calor gerado na amostra, através da relaxação de múltiplos fônons na rede, conforme mencionado anteriormente. O pico de emissão da transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  situa-se em torno de 1325 nm e a banda apresenta uma largura aproximada de 50 nm. A escolha deste comprimento de onda de excitação se deu pela possibilidade de excitar os íons ao nível  $^1G_4$  sem que seja provocado o processo de *upconversion* (ganho ascendente de energia) no material, uma vez que a energia do fóton de excitação não é suficiente para excitar os íons ao nível  $^3P_0$  a partir do nível metaestável  $^1G_4$ . Desta forma, somente os processos de relaxação provenientes do nível  $^1G_4$  são observados.

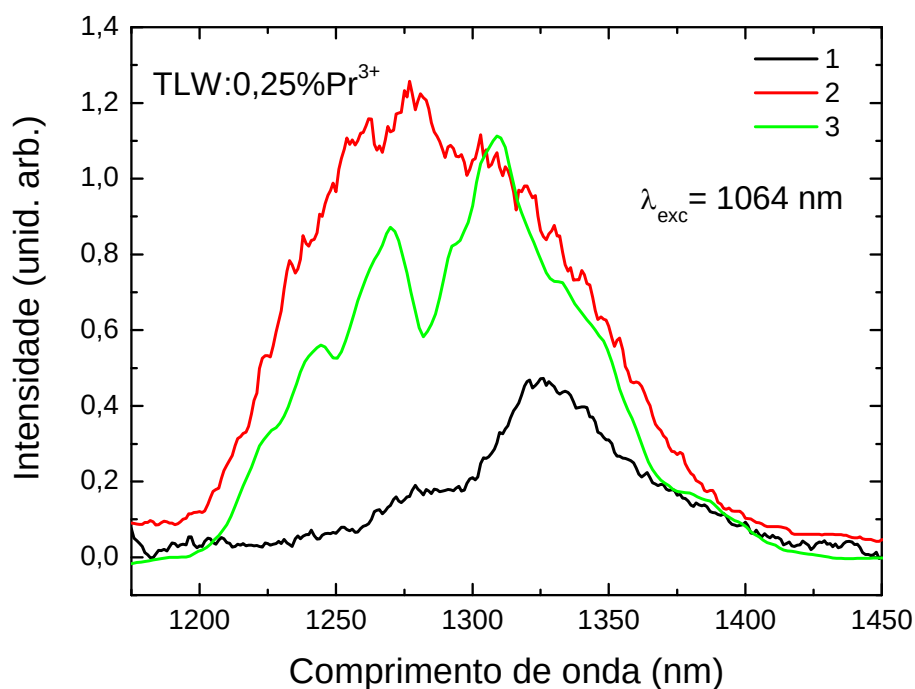


**Figura 3.8-** Espectro de emissão das amostras TLT em função da concentração na região do infravermelho próximo. Ao lado, diagrama parcial de energia representando a excitação (seta azul), a emissão radiativa (seta vermelha) e os possíveis processos de relaxação cruzada (setas tracejadas) indicando o quenching com a concentração.

A ocorrência da luminescência referente à transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  é totalmente dependente do valor da energia de fônons apresentada por cada matriz vítrea. Sabe-se que a luminescência neste comprimento de onda não é verificada em vidros silicatos e fosfatos, devido às suas altas energia de fônons em torno de 1100 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [1]. Isto porque apenas três fônons são necessários para relaxar o íon do nível  $^1G_4$  para o nível  $^3F_4$  cuja diferença de energia entre níveis é de aproximadamente 3000  $\text{cm}^{-1}$ , confirmado através dos dados da Tabela 3.1. Este fato justifica a ausência de luminescência neste comprimento de onda para os vidros aluminatos, cuja energia de fônons, em torno de 800  $\text{cm}^{-1}$  [8] é maior que nos vidros teluretos, que apresentam valor aproximado de 700  $\text{cm}^{-1}$  [1].

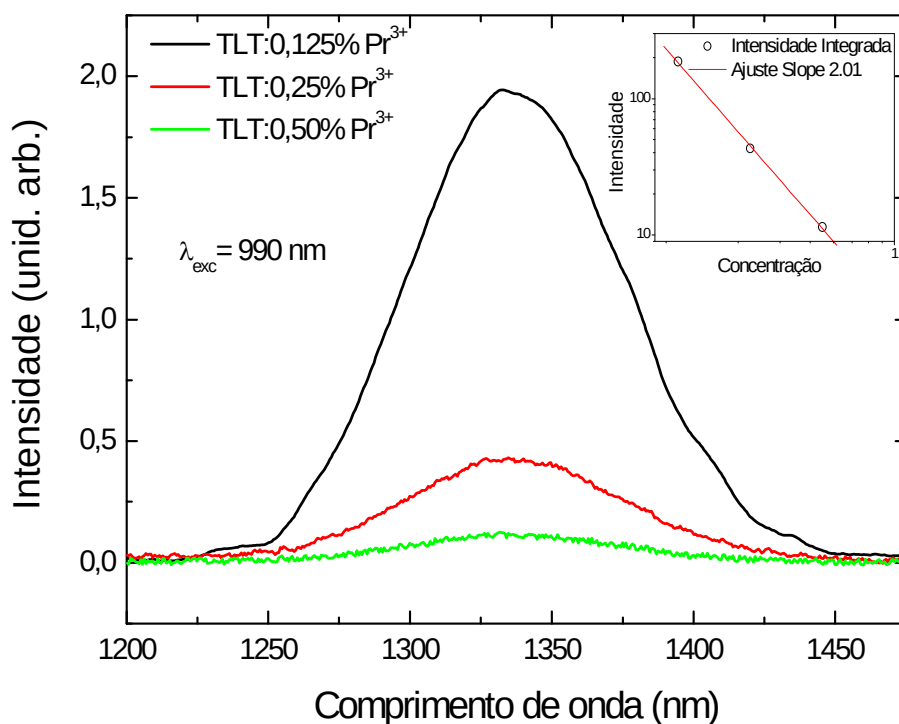
Na Figura 3.9 está ilustrada a emissão da amostra TLW:0,25%  $\text{Pr}^{3+}$  sob excitação em 1064 nm para duas potências incidentes. Os espectros 1 e 2 indicam as medidas realizadas na potência incidente de 1,8W enquanto que o espectro 3 foi coletado para uma potência de 0,68 W. Estes espectros indicam a evolução de uma transição na rede vítrea de tal material devido ao aumento localizado da temperatura na amostra, provocado pelo feixe de excitação. É possível notar que o espectro 1 ilustra o começo desta evolução, uma vez

que apresenta a mesma banda de emissão centrada em 1325 nm como apresentada pelas diferentes amostras do conjunto TLT conforme visto na Figura 3.8. O aparecimento de um pico em torno de 1270 nm foi observado quando a amostra já havia sido excitada por um tempo longo. Percebendo tal comportamento, a medida do espectro de luminescência foi refeita com o intuito de observar as conseqüências deste longo tempo de excitação. Logo em seguida a amostra trincou e, depois disso, ela apresentou um crescente sinal de luminescência no amplificador lock-in quando irradiada pelo feixe de excitação. O espectro 2 indica um alargamento na banda de emissão, que neste caso apresenta uma largura de aproximadamente 125 nm, e aumento da intensidade de luminescência. O espectro 3 confirma a transição e mostra que após a quebra, o espectro de emissão é composto de pelo menos duas bandas sobrepostas, bem mais intensas.



**Figura 3.9- Espectro de luminescência da amostra TLW:0,25% Pr<sup>3+</sup> para duas potências de excitação diferentes em 1064 nm. Esta figura indica a alteração estrutural sofrida pela amostra durante o experimento.**

Os espectros de luminescência das amostras TLT com excitação no comprimento de onda de 990 nm, foram coletados pelo Prof. Dr. Luis Antonio Oliveira Nunes, no LLA, no Instituto de Física de São Carlos na USP, e estão apresentados na Figura 3.10. Tais espectros apresentam pico de emissão em torno de 1335 nm e uma largura de banda em torno de 75 nm. A excitação neste comprimento de onda pode provocar o processo de *upconversion* de um íon no nível  $^1G_4$  para o nível  $^3P_0$ , diminuindo desta forma o processo de relaxação radiativa da transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ , responsável pela emissão em 1300 nm. O *quenching* da fluorescência com a concentração, observado com a excitação em 990nm, concorda com o obtido com excitação em 1064nm. A Figura 3.10 mostra ainda a dependência da área integrada da intensidade em função da concentração de  $Pr^{3+}$  na amostra. Fica evidente pelo ajuste linear da curva obtida, com coeficiente angular de 2,01, que dois íons estão envolvidos no processo de *quenching* da luminescência, conforme afirmado e mostrado na Figura 3.8, que pode se dever tanto ao processo de upconversion quanto ao mecanismo de RC.

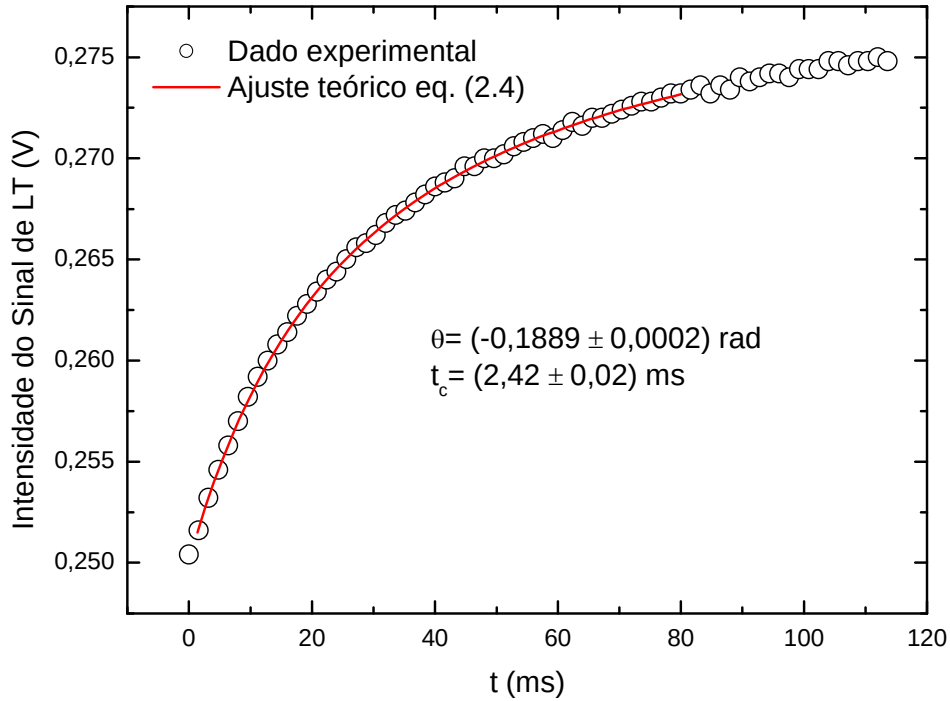


**Figura 3.10-** Espectro de emissão com excitação em 990 nm para as amostras TLT em função da concentração de dopante.

### 3.3. Espectrometria de Lente Térmica

Previamente à montagem do experimento de LT com excitação em 476,5 nm, os parâmetros  $m$  e  $V$  foram determinados através do método do *chopper* explicitado no capítulo anterior. Estes parâmetros são fundamentais para a determinação de  $\theta$  e  $t_c$ , tanto nas medidas resolvidas no tempo quanto no estado estacionário. Com o intuito de verificar a calibração do arranjo experimental montado, foi realizada uma medida com o vidro fluoreto ZBLAN, já estudado previamente pelo grupo e também bastante conhecido da literatura. Do ajuste teórico realizado para o transiente coletado, foi encontrado o valor de  $t_c$ , que juntamente com o valor do raio do feixe de excitação, relacionados através da Equação (2.5), possibilitou a determinação da difusividade térmica de  $(2,7 \times 10^{-3} \pm 5\%) \text{ cm}^2/\text{s}$ , consistente com o valor encontrado na literatura [58].

A Figura 3.11 ilustra um transiente típico de LT para a amostra TLW:0,125%  $\text{Pr}^{3+}$ , coletado em uma potência incidente de 17,8 mW. Observa-se pela figura que o sinal do feixe de prova aumenta no tempo, cujo comportamento fora também verificado para os vidros TLT e LSCAS, indicando que tanto os sistemas teluretos quanto o sistema aluminato apresentam um  $ds/dT > 0$ , e comportam-se como lentes convergentes quando absorvem energia radiante do feixe de excitação gerando o efeito de LT. O ajuste teórico da curva através da Equação (2.4) revela os valores de  $\theta$  e  $t_c$ , que para este caso foram de  $(-0,1889 \pm 0,0002) \text{ rad}$  e  $(2,42 \pm 0,02) \text{ ms}$ , respectivamente. Com o valor de  $t_c$  conhecido e o valor de  $w_e$ , calculou-se a difusividade térmica da amostra através da Equação (2.5), resultando em  $2,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  com erro de  $\pm 5\%$ . Este procedimento foi realizado para todas as amostras estudadas, inclusive nas amostras com diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$ .



**Figura 3.11-** Sinal característico de LT para a amostra TLW:0,125% Pr<sup>3+</sup>,  $\lambda_{\text{exc}} = 476,5 \text{ nm}$ ,  $P_e = 17,8 \text{ mW}$ . A curva em vermelho indica o ajuste teórico feito com a Equação (2.4).

A difusividade térmica ( $D$ ) de cada amostra é mostrada na Tabela 3.2 juntamente com os valores da condutividade térmica ( $K$ ). Os valores de  $K$  foram calculados através da relação  $K = \rho CD$ . Para tanto, foi assumido que a densidade e o calor específico de cada matriz são muito pouco afetados pela introdução do íon em pequenas concentrações. A densidade em  $\text{g/cm}^3$  dos teluretos e dos aluminatos encontrados na literatura são  $(4,825 \pm 0,025)$  [59] e  $(2,928 \pm 0,003)$  [60], respectivamente. Contudo, dados recentes de medidas de densidade para os teluretos foram realizadas indicando um valor de  $(5,19 \pm 0,05) \text{ g/cm}^3$  [17], o que influencia diretamente no valor de  $K$ . Sendo assim, optou-se por utilizar o dado mais recente de densidade para calcular a condutividade térmica dos vidros teluretos. Já os valores encontrados para o calor específico em  $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$  dos teluretos e dos aluminatos foram  $(0,47 \pm 0,02)$  [24] e  $(0,93 \pm 0,03)$  [61], respectivamente.

**Tabela 3.2- Difusividade térmica (D) e condutividade térmica (K) das amostras TLT, TLW e LSCAS.**

| Amostra                    | $D \pm 5\%$                             | $K \pm 10\%$                                 |
|----------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
|                            | $(10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$ | $(10^{-3} \text{ W K}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ |
| TLT pura                   | 2,8                                     | 6,8                                          |
| TLT:0,125 Pr <sup>3+</sup> | 3,0                                     | 7,3                                          |
| TLT:0,25 Pr <sup>3+</sup>  | 3,1                                     | 7,5                                          |
| TLT:0,50 Pr <sup>3+</sup>  | 2,9                                     | 7,1                                          |
| TLW pura                   | 3,0                                     | 7,3                                          |
| TLW:0,125 Pr <sup>3+</sup> | 2,9                                     | 7,1                                          |
| TLW:0,25 Pr <sup>3+</sup>  | 2,8                                     | 6,8                                          |
| TLW:0,50 Pr <sup>3+</sup>  | 3,0                                     | 7,3                                          |
| TLW:0,75 Pr <sup>3+</sup>  | 2,7                                     | 6,6                                          |
| LSCAS pura                 | 5,3                                     | 14,4                                         |
| LSCAS:0,3 Pr <sup>3+</sup> | 5,1                                     | 13,9                                         |
| LSCAS:0,5 Pr <sup>3+</sup> | 4,8                                     | 13,1                                         |
| LSCAS:0,9 Pr <sup>3+</sup> | 5,1                                     | 13,9                                         |
| LSCAS:1,3 Pr <sup>3+</sup> | 5,2                                     | 14,2                                         |
| LSCAS:2,1 Pr <sup>3+</sup> | 5,3                                     | 14,4                                         |

Os valores para a difusividade térmica estão em bom acordo, dentro do erro experimental estimado, com os valores encontrados na literatura para as matrizes puras TLT e LSCAS, as quais apresentam estudos publicados sobre suas propriedades termo-ópticas determinadas através da técnica de LT [24,60]. Já para a matriz TLW, não são encontrados dados sobre suas propriedades na literatura por ser um material ainda não estudado do ponto de vista de suas propriedades termo-ópticas. De qualquer forma, o vidro TLW revelou um valor para a difusividade térmica bastante semelhante ao atribuído à

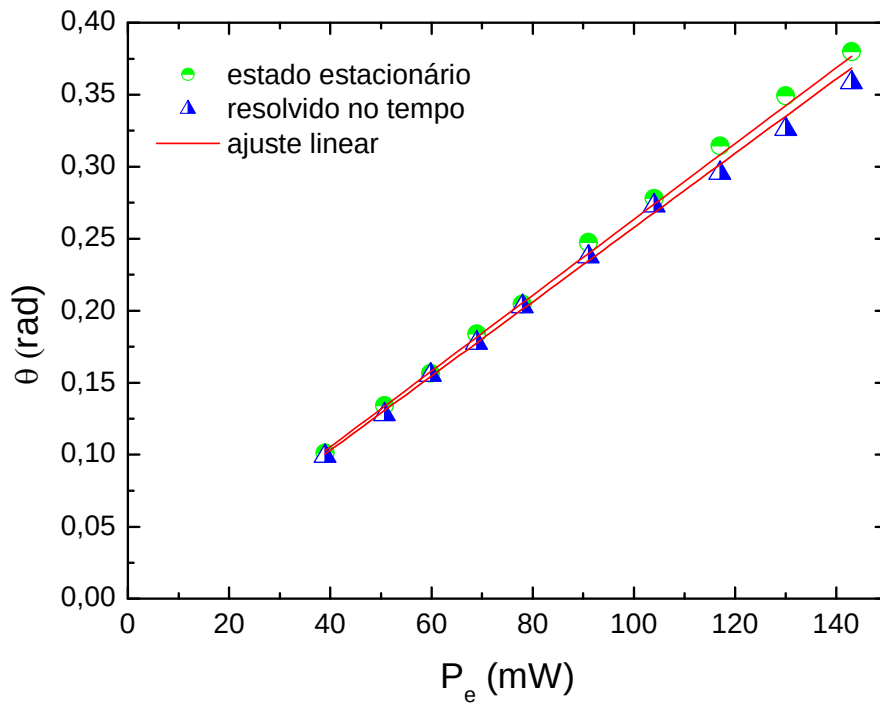


matriz TLT. Observa-se que dentro dos limites de sensibilidade da técnica, tanto a difusividade quanto a condutividade térmica não foram alteradas para as amostras dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$ . Os valores de difusividade térmica observados para as matrizes TLT e TLW são comparáveis aos valores encontrados na literatura para os vidros fluoroindatos PGIZCa, ISZn e InSBZnGdN, que apresentam valores para a difusividade térmica de 2,9; 3,1 e  $3,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  [58], respectivamente, e também aos vidros calcogenetos (GaLaS) que apresentam  $D = 2,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  [51].

A difusividade térmica determinada para as amostras LSCAS é aproximadamente 1,8 vezes maior que para as amostras TLT e TLW, conforme é observado nos dados da Tabela 3.2. Sabe-se que, para muitas aplicações, são desejáveis altos valores tanto para a difusividade quanto para a condutividade térmica a fim de evitar a carga térmica durante processos de excitação das matrizes vítreas [24]. É relevante citar que a condutividade térmica apresentada pelas amostras TLT e TLW equivale a aproximadamente 50% da condutividade apresentada pelas amostras LSCAS que por sua vez, apresentam magnitude 65% maior do que a apresentada por vidros calcogenetos GaLaS ( $5,1 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [51]. Estes dados revelam a potencialidade da matriz LSCAS para aplicação como meio ativo para lasers de estado sólido, uma vez que apresenta altos valores de difusividade e condutividade térmica quando comparados a outros vidros óxidos.

Para determinar a eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ) através da técnica de LT por meio do método que utiliza amostra referência, é necessário fazer uma análise da magnitude do sinal térmico ( $\theta$ ) com a potência da radiação absorvida por cada uma das amostras. Portanto, transientes como o ilustrado na Figura 3.11 foram coletados para um número de aproximadamente dez potências distintas de excitação para cada amostra. De cada ajuste teórico realizado nas curvas experimentais obteve-se um valor de  $\theta$ , sendo este definido como resolvido no tempo, uma vez que é determinado através da análise temporal

do efeito térmico. Para as mesmas potências, foram realizadas medidas de LT no estado estacionário: neste caso são coletadas as intensidades do sinal através do voltímetro conectado ao detector D2 da Figura 2.9(a), com e sem a incidência do feixe de excitação, representando as intensidades  $I_{\infty}$  e  $I_0$  em  $t=\infty$  e  $t=0$  s, respectivamente. Fazendo-se a aproximação para  $t=\infty$  na Equação (2.4) e utilizando os parâmetros  $m$  e  $V$ ,  $\theta$  pode ser determinado e caracterizado pela sua medida no estado estacionário. Através da Figura 3.12 é possível observar o comportamento de  $\theta$ , no estado estacionário e resolvido no tempo, determinados para a amostra LSCAS:1,3%Pr<sup>3+</sup>, em diversas potências de excitação, que representa também o comportamento de  $\theta$  para o restante das amostras.



**Figura 3.12-** Comportamento de  $\theta$  determinado em medidas resolvidas no tempo e no estado estacionário para a amostra LSCAS:1,3%Pr<sup>3+</sup> em função da potência incidente do feixe de excitação.

Um fato importante para ser notado na Figura 3.12 é que a variação entre os valores de  $\theta$ , diferenciados pelo método de determinação, é insignificante. Portanto optou-se por utilizar os dados de  $\theta$  no estado estacionário para a análise. É importante ressaltar que apenas os valores de  $\theta$  menores de 0,20 foram utilizados na análise dos dados que serão

apresentados, pois acima deste valor,  $\theta$  pode deixar de ser linear com a potência incidente, o que não condiz com o modelo teórico da LT. Esta não linearidade é mais visível nos dados resolvidos no tempo, conforme também pode ser visto na Figura 3.12. Como ambos os sistemas possuem  $ds/dT$  positivo, os valores de  $\theta$  estão representados nos gráficos pelos seus módulos.

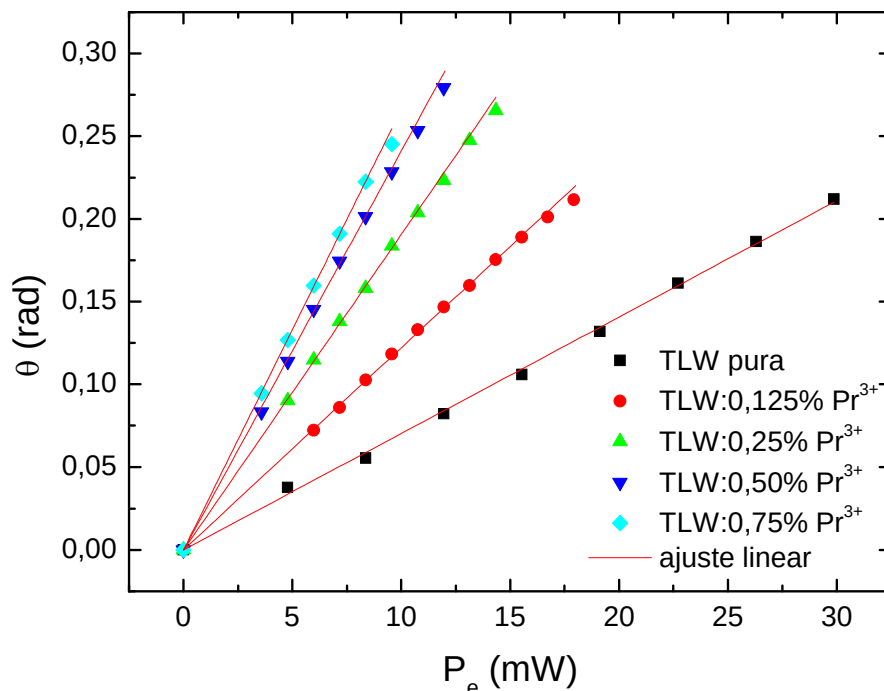
O passo seguinte foi determinar o sinal de LT normalizado pela potência absorvida pela amostra ( $\Theta$ ), que é proporcional a fração de energia convertida em calor ( $\varphi$ ) e é aqui definido através da Equação (2.10) como [51,60]:

$$\Theta = \frac{\theta}{P_e A_e L_{eff}} = -\frac{1}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (3.2)$$

Lembrando que  $\varphi = 1$  para as matrizes puras, ou seja, elas não luminescem e, portanto toda a energia incidente absorvida é convertida em calor nestas amostras, a determinação de  $\varphi$  e consequentemente  $\eta$ , é feita através da normalização do  $\Theta_d$  da amostra dopada pelo  $\Theta_p$  da matriz pura, resultando em:

$$\frac{\Theta_d}{\Theta_p} = \varphi = 1 - \eta(\lambda_{exc} < \lambda_{em} >^{-1}) \quad (3.3)$$

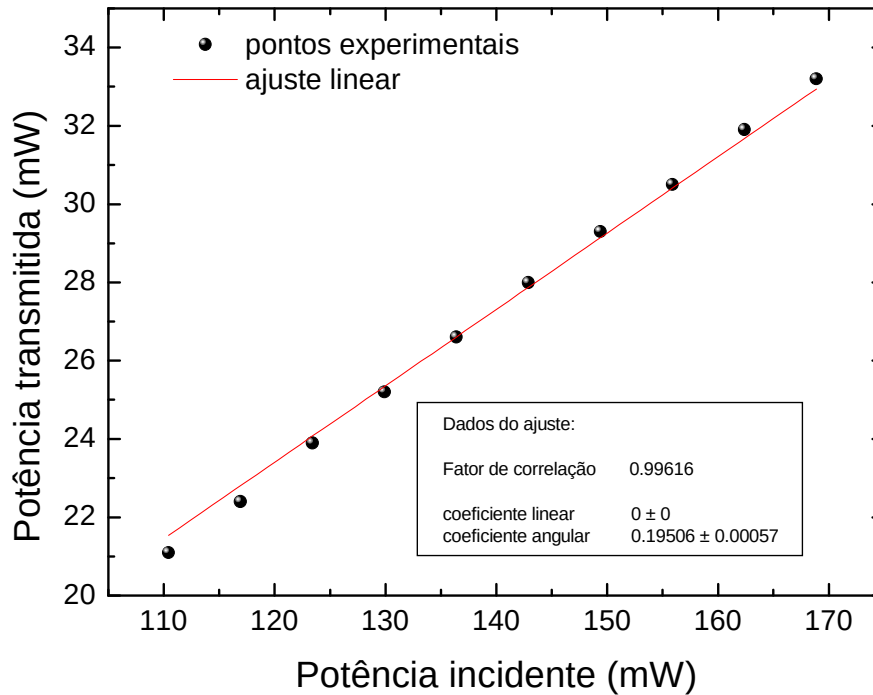
Para o cálculo do valor de  $\Theta$  de cada amostra, a quantidade  $\theta/P_e$  foi determinada através do ajuste linear dos dados experimentais de  $\theta$  obtidos no estado estacionário em função da potência incidente de excitação. A Figura 3.13 mostra um gráfico de  $\theta \times P_e$  para o conjunto de amostras TLW, com as respectivas curvas de ajustes lineares de onde foi retirada a relação  $\theta/P_e$  para cada amostra. Este procedimento também foi seguido para os outros dois conjuntos de amostras. Pelas curvas nota-se que há um aumento da inclinação das curvas em função do aumento da concentração do  $\text{Pr}^{3+}$ , que pode ser tanto devido ao aumento do coeficiente de absorção quanto pela possível variação em  $\varphi$ .



**Figura 3.13-** Gráfico de  $\theta$  em função da potência incidente de excitação  $P_e$  para as amostras TLW.

De acordo com a Equação (3.2), para determinar  $\Theta$  também é necessário conhecer os valores da espessura efetiva e do coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda de excitação ( $A_e$ ).

A metodologia de determinação do coeficiente de absorção óptica das amostras no comprimento de onda 476,5 nm consistiu na medida direta da potência incidente e transmitida pela amostra da radiação do feixe de excitação com um medidor de potência na posição ocupada pelas mesmas durante as medidas de LT mas com o feixe de prova sendo bloqueado por um anteparo para não influenciar nas medidas de potência. Os valores da potência incidente e transmitida são arranjados em um gráfico que mostra o comportamento linear da transmitância da amostras. Na figura 3.14 é possível visualizar o comportamento da transmitância para a amostra TLT:0,50%  $Pr^{3+}$ , que também representa o comportamento verificado para o restante das amostras.



**Figura 3.14- Transmitância apresentada pela amostra TLT:0,50% Pr<sup>3+</sup>.**

Do ajuste linear dos pontos experimentais é possível retirar o valor da razão da potência transmitida pela potência incidente através do coeficiente angular. Utilizando a Lei de Beer através da substituição da intensidade pela potência da radiação e a correção pela refletância nas faces da amostra (Equação. 2.2), e sabendo que os índices de refração linear para os sistemas estudados apresentam um valor aproximado de  $n = 2,18$  para os vidros teluretos [17] e  $n = 1,67$  para os aluminatos [8], os resultados dos coeficientes de absorção óptica em 476,5 nm foram determinados.

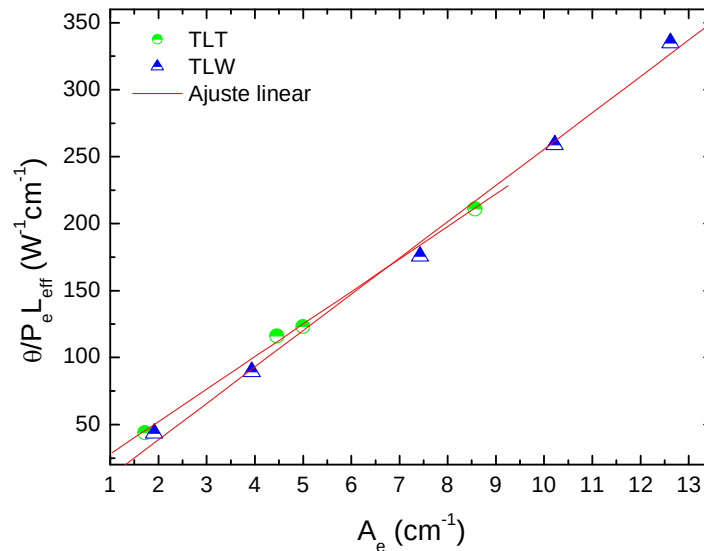
A Tabela 3.3 mostra os valores de  $AL_{\text{eff}}$ ,  $\theta/P_e$ , juntamente com os valores de  $\Theta$  calculados para cada amostra dos sistemas estudados.

**Tabela 3.3- Valores de  $A_e L_{eff}$ ,  $\theta/P_e$  e  $\Theta$  para as amostras TLT, TLW e LSCAS.**

| Amostra             | $A_e L_{eff}$       | $\theta/P_e$ ( $W^{-1}$ ) | $\Theta$ ( $W^{-1}$ ) |
|---------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|
| TLT pura            | $0,23 \pm 0,02$     | $5,86 \pm 0,04$           | $25 \pm 2$            |
| TLT:0,125 $Pr^{3+}$ | $0,49 \pm 0,03$     | $13,0 \pm 0,1$            | $26 \pm 2$            |
| TLT:0,25 $Pr^{3+}$  | $0,55 \pm 0,03$     | $13,7 \pm 0,4$            | $25 \pm 2$            |
| TLT:0,50 $Pr^{3+}$  | $0,74 \pm 0,04$     | $19,9 \pm 0,2$            | $27 \pm 2$            |
| TLW pura            | $0,27 \pm 0,02$     | $6,66 \pm 0,08$           | $25 \pm 2$            |
| TLW:0,125 $Pr^{3+}$ | $0,47 \pm 0,03$     | $12,7 \pm 0,1$            | $27 \pm 2$            |
| TLW:0,25 $Pr^{3+}$  | $0,70 \pm 0,04$     | $18,5 \pm 0,2$            | $26 \pm 2$            |
| TLW:0,50 $Pr^{3+}$  | $0,83 \pm 0,05$     | $22,3 \pm 0,2$            | $27 \pm 2$            |
| TLW:0,75 $Pr^{3+}$  | $0,88 \pm 0,05$     | $23,9 \pm 0,3$            | $27 \pm 2$            |
| LSCAS pura          | $0,0052 \pm 0,0009$ | $0,075 \pm 0,001$         | $14,4 \pm 0,4$        |
| LSCAS:0,3 $Pr^{3+}$ | $0,135 \pm 0,005$   | $1,88 \pm 0,03$           | $13,9 \pm 0,7$        |
| LSCAS:0,5 $Pr^{3+}$ | $0,144 \pm 0,005$   | $1,70 \pm 0,03$           | $12,0 \pm 0,6$        |
| LSCAS:0,9 $Pr^{3+}$ | $0,274 \pm 0,007$   | $3,03 \pm 0,05$           | $11,1 \pm 0,5$        |
| LSCAS:1,3 $Pr^{3+}$ | $0,258 \pm 0,006$   | $2,64 \pm 0,02$           | $10,2 \pm 0,3$        |
| LSCAS:2,1 $Pr^{3+}$ | $0,569 \pm 0,004$   | $6,92 \pm 0,06$           | $12,0 \pm 0,2$        |

Embora estejam mostrados na Tabela 3.3 os valores de  $\Theta$  para cada uma das amostras estudadas, a Figura 3.15 foi montada para se avaliar o comportamento linear de  $\theta/P_e L_{eff}$  em função do coeficiente e absorção  $A_e$  para as amostras TLT e TLW. As linhas em vermelho são curvas teóricas de ajustes lineares, com coeficientes de correlação  $R^2 = 0,999$  e  $0,998$  para o TLT e TLW, respectivamente. Pelo ajuste, observa-se que os coeficientes angulares das curvas são praticamente idênticos para ambos os materiais. Isso significa que, para as diferentes matrizes de teluretos e concentrações de  $Pr^{3+}$ , o produto  $K^{-1}ds/dT$  manteve-se constante, de acordo com o estabelecido pelo modelo teórico

apresentado na Equação (3.2), além de que  $\varphi \approx 1$  independente do vidro e da concentração de dopante. Portanto não é possível mensurar o valor absoluto de  $\varphi$  para as diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$  uma vez que a variação entre  $\Theta_d$  e  $\Theta_p$  não é significativa. Deste modo pode-se assumir que o valor de  $\eta$  apresentados por tais amostras deve estar dentro do erro experimental da medida, que é menor que 10% ( $\eta < 0,1$ ). Não foi encontrado na literatura qualquer material dopado com  $\text{Pr}^{3+}$  que tenha tido sua eficiência quântica de fluorescência medida por qualquer método experimental, independente do nível emissor. Apenas a teoria de Judd-Ofelt (JO) é usada para calcular o valor deste parâmetro para o  $\text{Pr}^{3+}$ , a qual é uma teoria com erro da ordem de 20% [62,63]. Esse erro pode ser maior ainda para o  $\text{Pr}^{3+}$ , que é um dos íons terras-raras que a teoria de JO não consegue apresentar resultados coerentes. Man et. al. calcularam pela teoria de JO o valor de  $\eta$  para o nível  $^1G_4$  do  $\text{Pr}^{3+}$  e encontraram o valor de 2,6%. Rai et. al. calcularam a eficiência quântica para o nível  $^3P_0$  do  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\eta = 3,3\%$ . Ambos valores encontrados na literatura correspondem a matrizes de teluretos dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  [23,39]. Os valores são menores que 10% conforme encontrado neste trabalho.



**Figura 3.15- Comportamento linear de  $\theta/P_e L_{eff}$  com  $A_e$ , indicando a constância do produto  $K^{-1}ds/dT$  para as amostras TLT e TLW.**

Com todos os parâmetros obtidos até o presente momento torna-se possível calcular o desvio de caminho óptico com a temperatura para os vidros teluretos. Para isso, basta substituir os valores de  $\theta/P_e$ ,  $A_e L_{eff}$ ,  $K$  e  $\Theta_p$  na Equação 3.2. Os resultados de  $ds/dT$  para as amostras TLT e TLW apresentaram um valor de  $(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-5} K^{-1}$  e está de acordo com valor previamente determinado para a matriz TLT [24]. Lembrando que  $ds/dT$  é um parâmetro que está relacionado com as características microestruturais do material, o fato dos vidros TLT e TLW apresentarem resultados semelhantes significa que não há influência significativa dos 5% de Ti ou W adicionado à matriz telureto nas propriedades termo-ópticas.

Para o caso particular do vidro LSCAS:Pr<sup>3+</sup> pode-se notar pela Tabela 3.3 que os valores obtidos para  $\Theta$  variam com a concentração do íon. Assim, para tornar mais didática a discussão, o valor de  $\phi$  foi calculado fazendo a razão  $\Theta_d/\Theta_p$ , e os valores obtidos estão mostrados na Figura 3.16. Observa-se que para baixas concentrações de Pr<sup>3+</sup> na matriz,  $\phi \approx 1$  dentro do erro experimental, mas com o aumento da concentração  $\phi$  vai diminuindo até chegar a um valor mínimo para as amostras com 1,3 e 1,5% molar de Pr<sup>3+</sup> ( $\phi \sim 70\%$ ) e depois apresenta um ligeiro aumento para a concentração de 2,1% molar de Pr<sup>3+</sup>. Uma hipótese plausível para esse comportamento de  $\phi$  está no fato do íon Pr<sup>3+</sup> poder ocupar diferentes sítios na matriz LSCAS, tendo isolamentos diferenciados para as diferentes concentrações do íon, o que implicaria na diminuição do calor gerado na amostra em função da concentração (Figura 3.16) e no aumento da luminescência da transição 5 relativa à transição 4 mostrada na Figura 3.5. Para concentrações maiores de 1,3% de Pr<sup>3+</sup> o mecanismo de RC torna-se mais evidente, competindo com a probabilidade de emissão do íon, por isso o aumento no calor gerado para o vidro com concentração de 2,1% de Pr<sup>3+</sup> é visualizado.



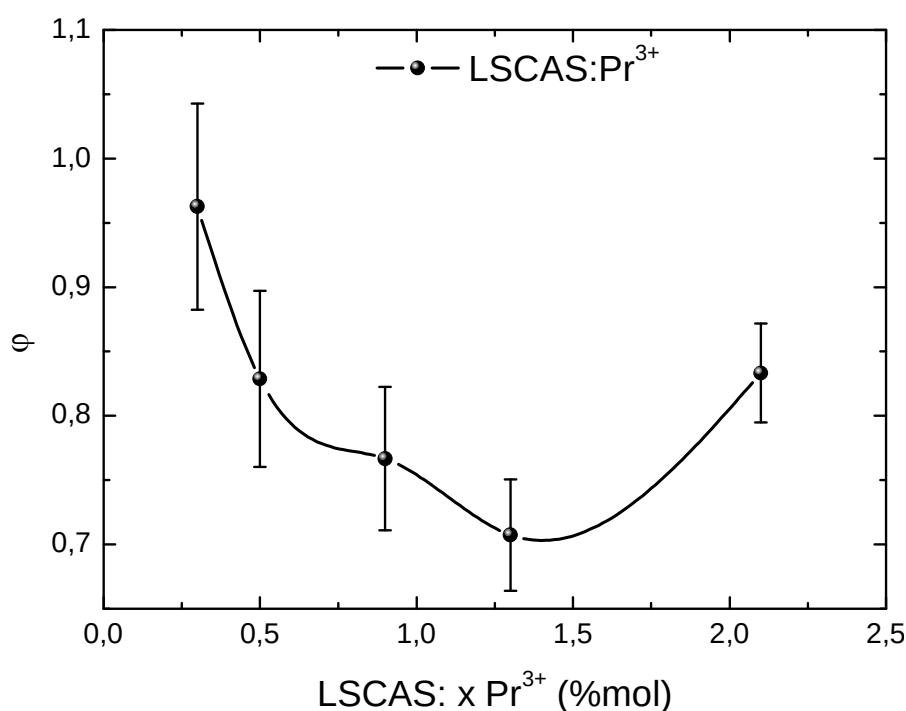
Não é trivial a determinação do valor absoluto da eficiência quântica de fluorescência em função da concentração para o LSCAS:Pr<sup>3+</sup>, tendo em vista tanto a possibilidade de diferentes sítios quanto de possíveis processos de RC cruzada presentes no material. De qualquer modo, em um cálculo aproximado, é possível estimar  $\eta$  fazendo as seguintes considerações: i) as transições 1 e 3 mostradas na Fig. 3.4(a), por apresentarem pequenas amplitude comparadas às outras transições partindo do nível <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, podem ser desprezadas para o cálculo do comprimento de onda médio de emissão do sistema; ii) desde que não foi possível observar a luminescência do Pr<sup>3+</sup> partindo do nível <sup>1</sup>G<sub>4</sub> para os níveis de menor energia (emissão em  $\sim 1,3 \mu\text{m}$ ), e como reportado na literatura, o nível <sup>1</sup>G<sub>4</sub> não luminesce quando populado indiretamente, pode-se considerar apenas como nível emissor o nível <sup>3</sup>P<sub>0</sub> quando a excitação é feita em 476,5 nm. Baseado nestas considerações, calculou-se as áreas ( $A_i$ ) das principais linhas de emissão do Pr<sup>3+</sup>, partindo do <sup>3</sup>P<sub>0</sub> para os estados de menor energia, a fim de se determinar a probabilidade ( $B_i$ ) de cada uma das transições através da relação  $B_i = A_i/A_T$ , onde  $A_T$  corresponde a área total das emissões. De posse deste número, o comprimento de onda médio de emissão ( $\langle \lambda_{em} \rangle$ ) pode ser calculado através da relação [64]:

$$\langle \lambda_{em} \rangle = \sum_i \beta_i \lambda_i, \quad (3.4)$$

com  $\beta_i$  sendo a razão de ramificação (proporcional à probabilidade de cada transição  $B_i$ ) da  $i$ -ésima transição e  $\lambda_i$  o comprimento de onda máximo da  $i$ -ésima transição. Baseado nos valores obtidos para  $\beta$  pelo espectro de luminescência da Figura 3.4(a) obteve-se  $\langle \lambda_{em} \rangle = 586,2\text{nm}$ . Substituindo este valor juntamente com  $\phi = 0,7$  e  $\lambda_{ex} = 476,5\text{nm}$  na Equação (3.3):

$$\phi = 1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$$

Foi possível encontrar  $\eta = 37\%$ , que é um valor alto pelo que se conhece para o íon  $\text{Pr}^{3+}$ . Embora seja um valor estimado para  $\eta$ , o interessante dessa simulação é que mostra, diferentemente do que se esperava, que pode haver uma alta concentração de  $\text{Pr}^{3+}$  em que a intensidade de fluorescência e a eficiência quântica de fluorescência possam ser melhores do que as encontradas para amostras dopadas com pequenas concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$ , fato bastante interessante para futuras aplicações desse sistema.



**Figura 3.16- Fração de energia absorvida e convertida em calor pelos vidros LSCAS dopados com  $\text{Pr}^{3+}$ .**

Os resultados da LT obtidos para os vidros teluretos e aluminato de cálcio excitando-os em 1064nm não são apresentados por não oferecerem maiores informações do que os dados acima apresentados para a excitação em 476,5nm. Conforme se verificou, para quantificar  $\phi$  e conseqüentemente  $\eta$  pela teoria de LT se faz necessário conhecer, entre outros parâmetros, o coeficiente de absorção das amostras no comprimento de onda de excitação. Para a excitação em 1064nm isso não é possível tendo em vista que, conforme se verificou anteriormente, o coeficiente de absorção neste comprimento de onda é muito pequeno e seu valor absoluto não foi possível ser determinado.

## Capítulo 4

### Conclusões e Perspectivas

Os espectros de absorção e luminescência obtidos para os vidros teluretos TLT e TLW dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  apresentaram as mesmas formas, com as linhas do íon dopante centradas em mesmas posições de frequência. Comparando às linhas de absorção e emissão do LSCAS: $\text{Pr}^{3+}$ , estas são mais largas e ligeiramente deslocadas em frequência, que pode ser explicado pelo número de oxigênios ligados e não-ligados na estrutura dos vidros. Isso é reflexo da basicidade do vidro, que se espera ser bastante diferente para as famílias de vidros estudadas. Pela análise da basicidade pode-se dizer que o íon  $\text{Pr}^{3+}$  comporta-se de maneira distinta nas matrizes: no sistema LSCAS, ele possui caráter mais covalente e nos sistemas TLT e TLW mais iônico, ou seja, os sistemas teluretos permitem ao íon terra-rara localizar-se mais isoladamente na rede aleatória vítrea de suas matrizes do que o LSCAS.

Próximo à faixa do visível (azul e verde), as linhas de absorção do  $\text{Pr}^{3+}$  se sobrepõem à banda de absorção do vidro, o que pode influenciar nos mecanismos de absorção seguida de fluorescência com transferência de energia íon-matriz e matriz-íon, que poderá ser explorada em trabalhos futuros. O mesmo não se observa no LSCAS que tem a banda de absorção no UV.

Os espectros de luminescência dos teluretos sob excitação em 476,5nm apresentam uma linha estreita e intensa próxima de 650 nm que pode ser explorada para emissão laser. Esta mesma transição já fora observada recentemente como linha de emissão laser para três diferentes cristais fluoretos [41]. Em função da concentração, todas as linhas luminescentes dos teluretos têm suas intensidades diminuídas devido ao processo de relaxação cruzada (RC) bastante presente em materiais dopados com terras-raras, principalmente no  $\text{Pr}^{3+}$ .

Esse mesmo processo de RC pode também ser visto na luminescência sob excitação em 990 e 1064nm. O comportamento linear da intensidade de luminescência centrada no infravermelho próximo ( $\sim 1330\text{nm}$ ) em função da concentração confirma a presença da RC nestes materiais. Um fato interessante ocorrido durante os experimentos de luminescência no infravermelho médio dos teluretos aponta para trabalhos futuros interessantes nestes sistemas. Foi observado que, devido à alta intensidade de excitação em 1064nm para verificar a luminescência, o calor gerado no material proporcionou um aumento de temperatura que possivelmente tenha provocado a conhecida mudança de estrutura dos teluretos, passando de trigonal bipiramidal (BPT) para trigonal piramidal (PT). Essa transformação fora recentemente observada nos vidros TLT em medidas da propriedade termo-ópticas em função da temperatura, próximo da temperatura de transição vítrea do material ( $T_g = 288^\circ\text{C}$ ).

O vidro aluminato de cálcio apresenta uma banda larga de emissão no visível sob excitação em 476,5 nm. Algumas linhas de emissão vão diminuindo com o aumento da contração de dopante, semelhante ao que se observou nos teluretos, que também pode ser explicado pelo processo de RC. Porém, a linha de emissão centrada próximo de 650nm sofre um aumento quando comparada às demais transições, em função da concentração, atingindo um máximo para a concentração de 1,3 % molar de  $\text{Pr}^{3+}$ . Uma hipótese para esse comportamento deve-se aos possíveis sítios de ocupação do  $\text{Pr}^{3+}$  dentro da matriz LSCAS, o que não fora observado para os teluretos. Além disso, o mecanismo de RC é fator dominante no comportamento da fluorescência com a concentração. Com o aumento da concentração do íon dopante, o mecanismo de RC pode aumentar e conseqüentemente a luminescência em determinadas frequências ficam comprometidas, e suas intensidades vão diminuindo. Neste sentido, chega-se em um ponto que a eficiência da emissão centrada em 650 nm é maior que a do processo de RC, pois neste comprimento de onda não se observa

RC no sistema. Esse favorecimento da emissão em 650 nm proporciona uma diminuição na fração de calor gerado no material após excitação com o laser, o que foi confirmado com os experimentos de LT.

Com respeito à luminescência não observada na região do infravermelho próximo para o LSCAS sob excitação em 990 e 1064 nm, pode-se dizer que a alta energia de fônons desse sistema proporciona uma diminuição na população do nível emissor  $^1G_4$ , o que dificulta a emissão em 1300 nm.

Os dados obtidos tanto para a difusividade térmica ( $D$ ) quanto para o desvio do caminho óptico com a temperatura ( $ds/dT$ ) para as três matrizes vítreas estudadas, estão em bom acordo com os valores encontrados na literatura. No caso particular do TLW, sua difusividade é semelhante ao do TLT e não foi encontrada na literatura qualquer informação sobre este parâmetro para o TLW. Provavelmente por se tratar de uma matriz pouco explorada na literatura. Para os teluretos, fica evidente que a adição do íon terra-rara  $Pr^{3+}$  nas matrizes não afetou significativamente suas estruturas, pois os valores obtidos para  $\Theta$  (ver Tabela 3.3) permanecem inalterados com a adição da impureza terra-rara na matriz. Além disso, essa constância também garante que a fração de energia absorvida e convertida em calor para esses vidros é máxima ( $\varphi \sim 1$ ), indicando que a eficiência quântica de fluorescência é pequena, ficando dentro do erro experimental de 10%.

Por outro lado, pelos valores de  $\Theta$  obtidos para os vidros LSCAS puros e dopados com  $Pr^{3+}$ , foi possível observar um decréscimo de aproximadamente 30% em  $\varphi$  comparando as amostras de menor concentração com a de 1,3% molar de  $Pr^{3+}$ . Este decréscimo pode estar relacionado com a mesma hipótese apresentada para o comportamento da luminescência, ou seja, a ocupação do  $Pr^{3+}$  na matriz pode se dar em diferentes sítios. Esta hipótese poderá ser confirmada em trabalhos futuros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

A proposição de um valor para  $\eta$  menor que 10% sugerido por uma medida experimental de lente térmica, como apresentado neste trabalho para os vidros teluretos dopados com  $\text{Pr}^{3+}$ , jamais fora apresentado anteriormente na literatura. Trata-se de um parâmetro de difícil medição para um sistema complexo como o  $\text{Pr}^{3+}$ , com tempos de vida muito curtos para seus estados excitados. Poucos trabalhos na literatura calcularam, via teoria de Judd-Ofelt, o valor da eficiência quântica de fluorescência dos níveis emissores do  $\text{Pr}^{3+}$ :  $\eta = 2,6\%$  para o nível  $^1\text{G}_4$  de um vidro telureto [39]; e  $\eta = 3,3\%$  para o nível  $^3\text{P}_0$  também de um vidro telureto [23]. Ambos os valores da literatura são menores que 10% conforme, sugerido nesta pesquisa.

Finalmente, os resultados deste trabalho mostram que a combinação das metodologias de espectroscopia óptica com a espectrometria de lente térmica é fundamental para interpretar os mecanismos envolvidos nos processos de absorção e emissão de sistemas vítreos dopados com impurezas, com potencial aplicação tecnológica.

## Referências

- [1] M. Yamane, Y. Asahara. "Glasses for Photonics". Cambridge University Press, 2000.
- [2] K. Annapurna, R. Chakrabarti, S. Buddhudu. "Absorption and spectral analysis of  $\text{Pr}^{3+}$ : tellurite glasses". J. Mater. Sci., vol. 42, p. 6755-6761, 2007.
- [3] J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer. "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices". Opt. Mater., vol. 3, p. 187-203, 1994.
- [4] V. K. Rai, S. B. Rai, D. K. Rai. "Spectroscopic properties of  $\text{Pr}^{3+}$  doped in tellurite glass". Spectrochim. Acta, Part A, vol. 62, p. 302-306, 2005.
- [5] E. B. Araujo. "Vidro: Uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia". Rev. Bras. Ens. Fís., vol. 19, n. 3, p.325-329, 1997.
- [6] R. C. de Oliveira. "Dissertação de Mestrado: Síntese e Caracterização dos vidros teluretos do sistema  $(20-x)\text{Li}_2\text{O}+80\text{TeO}_2+(x)\text{TiO}_2$ ". In Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- [7] S. M. Sidel. "Dissertação de Mestrado: Síntese e Caracterização dos vidros teluretos do sistema  $(20-x)\text{Li}_2\text{O}+80\text{TeO}_2+(x)\text{WO}_3$ ". In Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- [8] A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A. C. Bento, M. L. Baesso, A. N. Medina. "Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses". J. Non-Cryst. Sol., vol. 352, p. 3613-3617, 2006.
- [9] W. H. Zachariasen. "The atomic arrangement in glass". J. Amer. Chem. Soc., vol. 54, p. 3841-3851, 1932.
- [10] R. H. Doremus. "Glass Science". Second edition. John Wiley and Sons, 1994.
- [11] K. Putz, P. F. Green. "Fragility in mixed alkali tellurites". J. Non-Cryst. Sol., vol. 337, p. 254-260, 2004.
- [12] R. El-Mallawany. "The optical properties of tellurite glasses". J. Appl. Phys., vol. 72, n. 5, p. 1774-1777, 1992.
- [13] H. Burger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel. "Glass formation, properties and structure of glasses in the  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  system". J. Non-Cryst. Sol., vol. 151, p. 134-142, 1992.

- [14] S. Neov, V. Kozhukharovt, I. Gerasimova, K. Krezhov, B. Sidzhimov. "A model for structural recombination in tellurite glasses". J. Phys. C: Sol. State Phys., vol. 12, p. 2475-2485, 1979.
- [15] E.D. Jeong, J.S. Bae, T.E. Hong, K.T. Lee, B.K. Ryu, T. Komatsu, H.G. Kim. "Thermal properties and crystallization kinetics of tellurium oxide based glasses". J. Ceram. Proc. Resear., vol. 8, n. 6, p. 417-420, 2007.
- [16] J. C. Sabadel, P. Armand, D. Cachau-Herreillat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez, E. Philippot. "Structural and Nonlinear Optical Characterizations of Tellurium Oxide-Based Glasses:  $\text{TeO}_2\text{--BaO--TiO}_2$ ". J. Sol. Stat. Chem., vol. 132, p. 411-419, 1997.
- [17] A. A. Monteiro. "Dissertação de Mestrado: Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas  $\text{Li}_2\text{O--TeO}_2\text{--TiO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{O--TeO}_2\text{--WO}_3$ ". In Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- [18] M. Tatsumisago, S. Kato, T. Minami, Y. Kowada. "High-temperature structure and crystallization kinetics of  $\text{Li}_2\text{O--TeO}_2$  glasses". J. Non-Cryst. Sol., vol. 192, 193, p. 478-481, 1995.
- [19] G. Vrillet, P. Thomas, V. Couderc, A. Barthélémy, J-C. Champarnaud-Mesjard. "Second harmonic generation in optically poled tellurite glasses doped with heavy metal oxides". J. Non-Cryst. Sol., vol. 345 & 346, p. 417-421, 2004.
- [20] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga. "Induction and relaxation of optical second-order nonlinearity in tellurite glasses". J. Appl. Phys., vol. 85, n. 4, p. 2046-2051, 1999.
- [21] E. Idalgo, E. B. Araújo. "Propriedades estruturais e térmicas de vidros teluretos  $20\text{Li}_2\text{O--80TeO}_2$ ". Cerâmica, vol. 53, p. 325-333, 2007.
- [22] V. K. Rai, D. K. Rai, S. B. Rai. " $\text{Pr}^{3+}$  doped lithium tellurite glass as a temperature sensor". Sensors and Actuators A, vol. 128, p. 14-17, 2006.
- [23] V.K. Rai, K. Kumar, S.B. Rai. "Upconversion in  $\text{Pr}^{3+}$  doped tellurite glass". Opt. Mat., vol. 29, p. 873-878, 2007.
- [24] 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. Araújo, E. A. Falcão, A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. C. Bento, A. N. Medina, M. L. Baesso. "Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods". J. Non-Cryst. Sol., vol. 352, p. 3603-3607, 2006.



- [25] J. A. Sampaio. “Dissertação de Mestrado: Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras raras”. In Instituto de Física de Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- [26] A. Novatski. “Dissertação de Mestrado: Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com  $\text{TiO}_2$ ”. In Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- [27] A. Novatski, A. Steimacher, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, Y. Guyot, G. Boulon. “Relations among nonbrindging oxygen, optical properties, optical basicity and color center formation in  $\text{CaO-MgO}$  aluminosilicate glasses”. *J. Appl. Phys.*, vol. 104, 094910, 2008.
- [28] S. L. Oliveira, S. M. Lima, T. Catunda, L. A. O. Nunes. “High fluorescence quantum efficiency of  $1,8\ \mu\text{m}$  emission in  $\text{Tm}$ -doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n. 3, p. 359-361, 2004.
- [29] J. A. Sampaio, S. Gama, M. L. Baesso, T. Catunda. “Fluorescence quantum efficiency of  $\text{Er}^{3+}$  in low sílica calcium aluminate glasses determined by modo-mismatched thermal lens spectrometry”. *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 351, p. 1594-1602, 2005.
- [30] D. F. de Souza, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, M. L. Baesso. “Laser emission at  $1077\ \text{nm}$  in  $\text{Nd}^{3+}$  doped calcium aluminosilicate glass”. *Appl. Phys. B*, vol. 77, p. 59-63, 2003.
- [31] L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, P. T. Udo, N. G. C. Astrath, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, Y. Guyot, G. Boulon. “Long fluorescence lifetime of  $\text{Ti}^{3+}$ -doped low silica calcium aluminosilicate glass”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, 027402, 2008.
- [32] L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, A. M. Neto, A. C. Bento, M. L. Baesso, F. C. Gandra, Y. Guyot, G. Boulon. “Spectroscopic assignments of  $\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  in titanium doped  $\text{OH}^-$  free low silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of  $\text{Ti}^{3+}$  ions”. *Phys. Rev. B*, vol. 78, 224202, 2008.
- [33] J. D. Lee. *Química inorgânica não tão concisa*. Blucher, 2008.
- [34] F. C. Cassanjes. “Tese de Doutorado: Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos”. In Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2003.
- [35] V. K. Rai, S. B. Rai, D. K. Rai. “Spectroscopic properties of  $\text{Pr}^{3+}$  doped in tellurite glass”. *Spectroch. Acta, Part A*, vol. 62, p. 302-306, 2005.

- [36] R. Balda, J. Fernandez, A. de Pablos, J. M. Fernandez-Navarro. "Spectroscopic properties of  $\text{Pr}^{3+}$  ions in lead germanate glass". J. Phys. Cond. Matt., vol. 11, p. 7411-7421, 1999.
- [37] A. Rai, V. K. Rai. "Optical properties and upconversion in  $\text{Pr}^{3+}$  doped in aluminum, barium, calcium fluoride glass I". Spectrochim. Acta, part A, vol. 63, p. 27-31, 2006.
- [38] B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski. "Systematic study of spectroscopic properties and thermal stability of lead germanate glass doped with rare-earth ions". J. Non-Cryst. Sol., vol. 354, p. 515-520, 2008.
- [39] S. Q. Man, E. Y. B. Pun, P. S. Chung. "Tellurite glass for 1,3  $\mu\text{m}$  amplifier". Opt. Commun., vol. 168, p. 369-373, 1999.
- [40] K. Wei, D. P. Machwirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G. H. Sigel Jr.. " $\text{Pr}^{3+}$  doped Ge-Ga-S glasses for 1,3  $\mu\text{m}$  optical fiber amplifier". J. Non-Cryst. Sol., vol. 182, p. 257-261, 1995.
- [41] F. Cornacchia, A. Di Lieto, M. Tonelli, A. Richter, E. Heumann, G. Huber. "Efficient visible laser emission of GaN laser diode pumped Pr-doped fluoride scheelite crystals". Opt. Exp., vol. 16, p. 15932-15941, 2008.
- [42] J. H. Rohling. "Tese de Doutorado: Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio". In Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- [43] P. Atkins; J. de Paula. ATKINS Físico-Química. Vol. 2. 7ª Edição. LTC: Rio de Janeiro, 2004.
- [44] A. A. Andrade, S. M. Lima, V. Pilla, J. A. Sampaio, T. Catunda, M. L. Baesso. "Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique". Rev. Scientif. Instr., vol. 74, n.1, p. 857-859, 2003.
- [45] J. B. Russell. "Química Geral". Vol. 1. 2ª Edição. Makron, 2006.
- [46] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. More, S. P. S. Porto, J. R. Whinnery. "Long transient effects in lasers with inserted liquid samples". J. Appl. Phys., vol. 36, p. 3-8, 1965.
- [47] J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook. "A model for cw laser induced mode-mismatched dual beam thermal lens spectrometry". Chem. Phys., vol. 165, p. 385-396, 1992.
- [48] S. M. Lima. "Dissertação de Mestrado: Aplicações da técnica de lente térmica em materiais ópticos". In Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

- [49] N. G. C. Astrath. “Tese de Doutorado: Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas”. Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- [50] L. R. P. Kassab, R. A. Kobayashi, M. J. V. Bell, A. P. Carmo, T. Catunda. “Thermo-optical parameters of tellurite glasses doped with  $\text{Yb}^{3+}$ ”. J. Phys. D: Appl. Phys, vol. 40, p. 4073-4077, 2007.
- [51] S. M. Lima, A. Steimacher, A. N. Medina, M. L. Baesso, M. N. Petrovich, H. N. Rutt, D. W. Hewak. “Thermo-optical properties measurements in chalcogenide glasses using thermal relaxation and thermal lens methods”. J. Non-Cryst. Sol., vol. 348, p. 108-112, 2004.
- [52] M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook. “Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda-lime glass”. Chem. Phys. Lett., vol. 197, n. 3, p. 255-258, 1992.
- [53] C. K. Jayasankar, V. V. Ravi Kanth Kumar. “Judd-Ofelt intensity and spectral studies of Pr (III) íons in alkali zinc borosulphate glasses”. Mater. Chem. Phys., vol. 46, p. 84-91, 1996.
- [54] R. Rolli, S. Ronchin, M. Montagna, E. Moser, C. Duverger, V. K. Tikhomirov, A. Jha, M. Ferrari. “Yellow-to-blue frequency upconversion in  $\text{Pr}^{3+}$  doped aluminium fluoride glasses”. J. Non-Cryst. Sol., vol. 280, p. 269-276, 2001.
- [55] J. Sugar. “Energy levels of  $\text{Pr}^{3+}$  in vapor state”. Phys. Rev. Lett., vol. 14, n. 18, p. 731-732, 1965.
- [56] J. A. Duffy, M. D. Ingram. “An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept”. J. Non-Cryst. Sol., vol. 21, p. 373-410, 1976.
- [57] J. E. C. Silva, O. L. Malta, G. F. de Sá, P. A. Santa-Cruz. “Geração e controle das cores luz primárias em vidros para dispositivos *full-color*”. Química Nova, vol. 21, n. 3, p. 372-373, 1998.
- [58] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso. “Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurements in optical glasses: a review”. J. Non-Cryst. Sol., vol. 273, p. 215-227, 2000.
- [59] R. F. Cuevas, L. C. Barbosa, A. N. de Paula, Y. Liu, V. C. S. Reynoso, O. L. Alves, N. Aranha, C. L. César. “Preparation and characterization of tellurium oxide based glass:  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-TeO}_2$  system”. J. Non-Cryst. Sol., vol. 191, p. 107-114, 1995.
- [60] J. A. Sampaio, M. L. Baesso, S. Gama, A. A. Coelho, J. A. Eiras, I. A. Santos. “Rare earth doping effect on the elastic moduli of low sílica calcium aluminosilicate glasses”. J. Non-Cryst. Sol., vol. 276, p. 8-18, 2000.

- [61] A. N. Medina, A. M. F. Caldeira, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, T. Catunda, F. G. Gandra. "Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses". J. Non-Cryst. Sol., vol. 304, p. 299-305, 2002.
- [62] B. R. Judd. "Optical absorption intensities of rare earth ions". Phys. Rev., vol. 127, 1962.
- [63] G. S. Ofelt. "Intensities of crystal spectra of rare earth ions". J. Chem. Phys., vol. 37, 1962.
- [64] S. M. Lima. "Tese de Doutorado: Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras raras". Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.