



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ

Andressa Novatski

*Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de
cálcio dopado com TiO_2*

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Co-orientador: Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade
(Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul)

Dissertação apresentada à
Pós-Graduação em Física da
Universidade Estadual de Maringá
Para obtenção do título de Mestre em Física

Maringá - Março - 2006.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelas bênçãos recebidas ao longo não só durante este trabalho, mas de toda a minha vida.

Ao meu marido Gianfranco pelo encorajamento nos momentos de fraqueza e tolerância nos momentos de nervosismo. Por todos os momentos bons e ruins que passamos juntos nestes anos e ele sempre esteve ao meu lado, por dizer sim e não nas horas certas...etc.

Aos colegas de pós-graduação, pela colaboração no decorrer de todo o curso, especialmente a Francielle e Manoel pela acolhida quando cheguei em Maringá e pelos bons momentos que passamos;

Aos colegas integrantes do Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos, em especial, Nelson Astrath, Elizandra Sehn, Fran Pedrochi, Alysson Steimacher, Otávio, Alcir e Evaristo por todo apoio, esclarecimentos e boas risadas;

À Francine por agüentar minhas lamúrias, meus altos e baixos e pela amizade sincera nestes dois anos.

As minhas “filhas postiças” Adriana, Naira e Flávia e ao Leandro por suportarem o meu “stress” e me agüentarem no decorrer deste mestrado;

Aos meus amigos de Ponta Grossa: Marcelo, Vinicius, Thiago, Franceline, Elisângela, Francis, Moreno, Júnior, Fabiano, Ezequiel, Paulo e Herofen que faziam cada momento ser único nas idas e vindas de PG.

Ao Prof. Mauro Luciano Baesso, pela orientação;

Aos Profs. Antonio Carlos Bento, Antonio Medina Neto, e Paulo Roberto Borba Pedreira pelo apoio e ajuda no laboratório e na análise de resultados;

Ao Professor Luis Humberto da C. Andrade pela co-orientação, pela contribuição efetiva durante o desenvolvimento deste trabalho, pelas medidas realizadas, dedicação e paciência na análise dos dados;

Ao Prof. Sandro Márcio Lima pelas medidas no decorrer do mesmo;

Aos funcionários administrativos, técnicos de laboratório e das Oficinas do Departamento de Física;

À Akiko pela dedicação junto à secretaria da pós-graduação;

As agências financiadoras CNPq, Capes e Fundação Araucária-PR,

Ao Prof. Flávio Gandra pelas medidas de Ressonância Magnética;

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

Índice

<i>Índice</i>	<i>V</i>
<i>Resumo</i>	<i>VII</i>
<i>Abstract</i>	<i>VIII</i>
<i>1. Introdução</i>	<i>1</i>
<i>1.1. Vidros e sólidos amorfos</i>	<i>2</i>
1.1.1. O termo “vidro”.....	<i>3</i>
1.1.2. Como se obtém um vidro	<i>4</i>
<i>1.2. Vidro Aluminato de Cálcio</i>	<i>6</i>
<i>1.3. Metais de transição</i>	<i>10</i>
1.3.1. Teoria de campo ligante.....	<i>11</i>
<i>1.4. Vidros dopados com Metais de Transição</i>	<i>18</i>
1.4.1. Titânio em vidros.....	<i>18</i>
<i>2. Considerações Gerais sobre as principais técnicas utilizadas</i>	<i>21</i>
<i>2.1. Espectroscopia Fotoacústica</i>	<i>21</i>
2.1.1. Método de Separação dos Espectros na fase do Sinal Fotoacústico.....	<i>22</i>
<i>2.2. Lente Térmica</i>	<i>24</i>
<i>3. Procedimentos Experimentais</i>	<i>28</i>
<i>3.1. Preparação das amostras</i>	<i>28</i>
3.1.1. O Forno	<i>28</i>
3.1.2. O Processo	<i>30</i>
<i>3.2. Arranjo Experimental da Espectroscopia Fotoacústica</i>	<i>32</i>
<i>3.3. Arranjo experimental para medida de Luminescência</i>	<i>33</i>

3.3.1.	Luminescência	33
3.3.2.	Luminescência resolvida no tempo	34
3.3.3.	Tempo de Vida.....	35
3.4.	<i>Arranjo experimental da Lente Térmica</i>	36
3.4.1.	Determinação dos parâmetros geométricos do sistema	38
3.5.	<i>Técnicas complementares</i>	40
4.	<i>Resultados e Discussão</i>	41
4.1.	<i>Obtenção dos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com TiO₂</i>	41
4.2.	<i>Determinação da banda de absorção no ultravioleta das amostras base</i>	42
4.3.	<i>Espectrofotometria</i>	45
4.4.	<i>Espectroscopia Fotoacústica</i>	46
4.5.	<i>Ressonância Paramagnética Eletrônica</i>	49
4.6.	<i>Luminescência</i>	51
4.7.	<i>Tempo de vida</i>	52
4.8.	<i>Luminescência resolvida no tempo</i>	54
4.9.	<i>Hipóteses de reações para descrever os altos valores do tempo de vida de fluorescência</i>	57
4.10.	<i>Lente térmica</i>	59
5.	<i>Conclusão</i>	63
6.	<i>Referências Bibliográficas</i>	64

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e a caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e dopado com diferentes concentrações de TiO_2 . As amostras foram preparadas em um forno a vácuo que opera em altas temperaturas, até 1600°C . As propriedades espectroscópicas das amostras foram investigadas por meio de medidas de absorção óptica, luminescência e tempo de vida em 77K e na temperatura ambiente e de experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica para determinar a valência dos íons de titânio no vidro. Também utilizamos a espectroscopia de lente térmica para a determinação da eficiência quântica de fluorescência em função da concentração de dopante. Entre os resultados relevantes deste trabalho, podemos destacar que a amostra com $0,5\%$ em peso de TiO_2 , sob excitação em 335 nm , exibe uma banda larga de luminescência em torno de 450 nm , e um tempo de vida do estado excitado na temperatura ambiente e em 77K menor do que $10\mu\text{s}$. As amostras dopadas com concentrações maiores do que $1,0\%$ de TiO_2 , isto é, $2,6$ e $4,1\%$, sob o mesmo regime de bombeio, apresentaram uma banda de emissão em torno de 650 nm . Os valores do tempo de vida destas amostras em temperatura ambiente e em 77K foram $180\mu\text{s}$ e 2ms , respectivamente. Estes altos valores de tempo de vida podem estar relacionados a defeitos estruturais na amostra. Podemos ressaltar ainda que, utilizando um feixe de bombeio em 488 nm , obtivemos valores relativamente altos para a eficiência quântica de luminescência, por exemplo, 85% para a amostra dopada com $2,6\%$ de TiO_2 . Finalmente, os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a valência dos íons de titânio depende da concentração de TiO_2 e que é possível obter Ti^{3+} utilizando uma dopagem maior do que $1,0\%$ de TiO_2 .

Abstract

The aim of this work is the development and characterization of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with different concentration of TiO_2 . The samples were prepared under vacuum atmosphere at about 1600°C . The spectroscopic properties were investigated by optical absorption coefficient, luminescence and lifetime measurements and electronic paramagnetic resonance, which were performed in order to evaluate the valence of the titanium ions in the glass. In addition, thermal lens spectrometry was used to determine the fluorescence quantum efficiency as a function of the ions concentration. Along with the relevant results we emphasize that for the sample doped with 0.5wt% of TiO_2 under 335 nm excitation. This sample exhibited a broad-band luminescence around 450 nm. In the case of the samples doped with TiO_2 concentration higher than 1.0wt%, such as 2.6 and 4.1%, and under the same pump regime, a wide band luminescence around 650 nm was observed. Besides, the lifetime values of these samples at room temperature and at 77K are approximately 180 μs and 2ms, respectively. These high lifetime values may be related to the structural defects in the glasses. Furthermore, we obtained high values of the fluorescence quantum efficiency, for example, 85% for the sample with 2.6wt% of TiO_2 . Finally, the results in this work showed that the valence of titanium ions depends on TiO_2 concentration in the glass so that Ti^{3+} -doped samples can be obtained using TiO_2 content larger than 1.0wt% and melting the samples under vacuum atmosphere.

1. Introdução

O laser vem sendo cada vez mais utilizado como uma ferramenta de trabalho sofisticada na pesquisa científica. Após sua descoberta, em 1960 ^[1], houve o surgimento de uma geração de cientistas que passou a empregar o laser para estudar a interação da luz com a matéria. Como consequência, o leque de aplicações foi ampliado, resultando na utilização deste dispositivo nas mais variadas áreas da ciência.

Um dos desafios atuais a ser vencido é a obtenção de novos lasers com alta densidade de potência e baixo custo de produção, o que poderia permitir uma maior popularização dos mesmos em diversas áreas.

Entretanto, o desenvolvimento de novos materiais para lasers não é uma tarefa simples, já que cada material possui suas peculiaridades: alguns são mais resistentes a impactos mecânicos e térmicos, porém com propriedades ópticas não satisfatórias; outros possuem excelentes propriedades ópticas e espectroscópicas, mas são frágeis e com propriedades térmicas impróprias para ambientes hostis como a cavidade de um laser. Portanto é necessário investigar todas as características desses materiais, sejam elas físicas ou químicas, e verificar se há possibilidade ou não de usá-los para esse fim. Pode-se resumir o desenvolvimento de um novo material para laser em três passos básicos: o primeiro consiste no desenvolvimento do material em si, ou seja, qual é a sua facilidade de produção, como produzi-lo melhor, as características físico-químicas básicas dependentes da composição e, como o dopante se dilui no material. O segundo passo é a investigação de como os íons dopantes interagem com a matriz, seja ela cristalina ou vítrea. As propriedades espectroscópicas e ópticas desses íons são fortemente influenciadas por esta interação, que pode tanto diminuir como aumentar a eficiência quântica, o tempo de vida de estado excitado, entre outras. Nessa fase é que se pode dizer se esse material tem ou não potencial para servir como meio ativo para laser de estado sólido, e caso positivo, qual é a concentração ideal desses íons na composição do material. O terceiro passo é colocar o material à prova e verificar se realmente ele emitirá radiação laser quando colocado em uma cavidade ressonante. Cada um desses passos é decisivo para o sucesso de produção desses lasers.

O foco desta dissertação de mestrado está nos dois primeiros passos, principalmente no primeiro. O material escolhido foi o vidro aluminossilicato de cálcio com baixa

concentração de sílica, pois nos últimos anos o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) vem demonstrando que este material apresenta importantes características fotônicas e boas propriedades termo-ópticas. Nos estudos anteriores foram preparadas e estudadas amostras dopadas com Nd_2O_3 , Er_2O_3 , TmO_2 , Yb_2O_3 , Ho_2O_3 e co-dopagem com combinações entre esses íons. Neste trabalho, utilizamos como dopante os óxido de TiO_2 .

A escolha do dopante foi motivada pela grande atenção que os pesquisadores têm dedicado aos materiais dopados com metais de transição com a configuração $3d^l$, principalmente depois do bem conhecido laser de titânio-safira ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$)^[2] que é um dos lasers mais importante para a caracterização espectroscópica de vários tipos de materiais. Os outros íons metais de transição com a configuração eletrônica $3d^l$, como o V^{4+} , Cr^{5+} , Mn^{6+} , etc ^[3-5], também têm características similares. As características espectroscópicas mais relevantes de materiais dopados com estes íons são: alto ganho óptico no visível e infravermelho próximo ^[5], larga banda de emissão ^[2], a possibilidade de se obter laser com tempo de chaveamento ultracurto ^[6] e a alta eficiência quântica de emissão ($\sim 75\%$) ^[7].

O objetivo deste trabalho foi, portanto, desenvolver amostras de vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e dopados com TiO_2 . A caracterização foi realizada a partir de medidas das propriedades ópticas e espectroscópicas, tais como: absorção, luminescência, tempo de vida do estado excitado e eficiência quântica. Além disso, medidas com a ressonância paramagnética eletrônica foram realizadas para investigar os estados de oxidação dos íons de titânio nas amostras.

1.1. Vidros e sólidos amorfos

Sólidos amorfos não possuem organização de longo alcance em sua rede ou seja, não apresenta periodicidade estrutural ^[8]. Na Figura 1.1 observa-se um esquema bidimensional para os dois tipos de rede, proposto por Zachariasen ^[9]: (a) cristalina e (b) amorfa. Zachariasen propôs que um material na forma amorfa não deveria ter energia interna maior do que quando estiver na forma cristalina, sugerindo ainda que ambas as formas devessem ter ligações semelhantes, mas estruturas bem distintas.

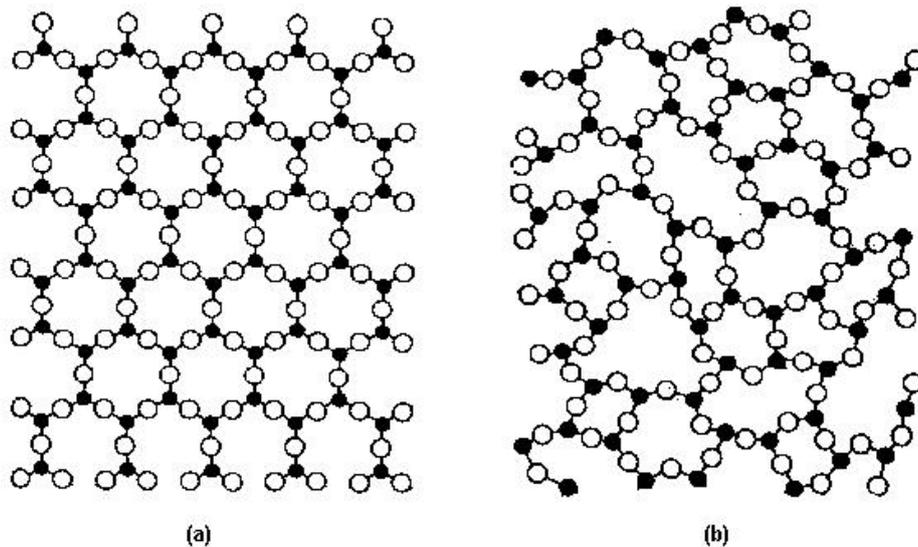


Figura 1.1 - Esquema mostrando uma rede hipotética: (a) Cristalina, que apresenta periodicidade estrutural e (b) Amorfa que não apresenta periodicidade estrutura de longo alcance^[3].

Um vidro não apresenta ordem de longo alcance, ou seja, a regularidade no arranjo dos componentes moleculares em sua rede não é maior que algumas vezes o tamanho destes grupos, assim o vidro é dito um sólido amorfo^[10].

Um sólido é um material rígido, ou seja, não flui quando sujeito a forças moderadas. Entretanto, analisando sobre esse mesmo ponto de vista, a classe dos sólidos amorfos inclui todos os materiais que são estruturalmente semelhantes a um líquido, que mediante a aplicação de forças moderadas pode fluir.

Logo, o vidro é um sólido ou um líquido? Um líquido tem viscosidade, que pode ser entendida como a resistência para o material fluir, além de ser isotrópico e homogêneo. Quando um material no estado líquido é resfriado rapidamente, sua viscosidade pode aumentar de tal forma que um sólido pode ser obtido. Como esse sólido apresenta desordem estrutural, pode-se dizer que ele é um sólido amorfo ou vidro.

1.1.1. O termo “vidro”

Em 1945, a *American Society for Testing Materials* (A.S.T.M.) propôs uma definição do termo vidro: “É um produto inorgânico resultante de uma fusão que ao ser resfriada originou um material rígido sem a presença de cristalização”. Nesta época, esta definição era satisfatória, mas com o passar do tempo, as técnicas para se obter um sólido não-cristalino foram sendo aprimoradas, ou seja, também se obtinha vidro sem a

necessidade de resfriar abruptamente uma fusão, e em 1976, a *U.S. National Research Council* propôs uma definição mais geral: “Vidro é um material amorfo por espalhamento de raios-X e que exibe a transição vítrea. A transição vítrea é definida como um fenômeno no qual uma fase amorfa sólida muda de súbito as propriedades termodinâmicas, por exemplo, a capacidade térmica e coeficientes de expansão passam por grandes variações quando o material para pela região de sua temperatura de transição vítrea”^[11].

1.1.2. Como se obtém um vidro

A maioria dos sólidos quando fundidos, possuem uma viscosidade aproximadamente igual à da água (10^{-2} Pa.s). Resfriando o material fundido, a cristalização ocorre muito rapidamente ou um pouco abaixo do ponto de congelamento. Existem, entretanto, alguns materiais que formam fusões mais viscosas. Esta alta viscosidade indica que os átomos ou moléculas na fusão não se movimentam facilmente se uma tensão for aplicada. Resfriando abaixo do ponto de congelamento a cristalização ocorre, mas numa taxa significativamente menor do que nos materiais do 1º grupo. Em outras palavras a alta viscosidade do material fundido e a baixa taxa de cristalização são ambas as conseqüências da grande resistência do rearranjo atômico encontrado nestes materiais.

Se a taxa de cristalização é baixa o suficiente, é possível ir resfriando o material fundido até abaixo do ponto de congelamento sem ocorrer cristalização. Como o material esfria, a viscosidade continua aumentando. Esse líquido viscoso abaixo do ponto de congelamento é um líquido super-resfriado. Resfriando ainda mais, resultará no surgimento de uma viscosidade tão alta que as propriedades mecânicas do material serão similares a de um sólido elástico ideal. A viscosidade irá estar então entre 10^{12} e 10^{13} Pa.s. Esse material sólido é o *vidro*.

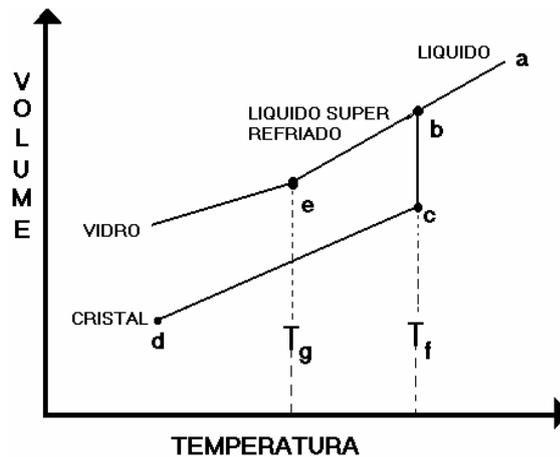


Figura 1.2 - Diagrama representativo da transição vítrea.

O diagrama mostrado na Figura 1.2 é útil na discussão de como ocorre a transformação vítrea. O líquido ao ser resfriado do estado **a**, diminuirá seu volume uniformemente ao longo da linha **ab**. Esse decréscimo no volume com a diminuição da temperatura, é devido, parcialmente, a diminuição da amplitude de vibração dos átomos e, às mudanças na estrutura do material fundido que resulta em maior compactação à medida que a temperatura cai.

Para temperaturas próximas a T_f (temperatura de fusão) pode ocorrer cristalização, desde que o material seja resfriado vagarosamente. O volume diminuirá abruptamente de **b** até **c** e, em seguida, o sólido se contrairá com a queda de temperatura ao longo da linha **cd**.

Também podem ocorrer mudanças estruturais rápidas com o decréscimo repentino da temperatura, aumentando assim, a viscosidade até que ocorra uma atenuação no declive na curva (após o ponto **e**). A partir deste ponto, à medida que se diminui a temperatura, o decréscimo do volume é devido quase que inteiramente ao decréscimo na amplitude das vibrações atômicas. A temperatura em que ocorre este declive é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), mas como esta não é bem definida, pois depende da taxa de resfriamento, é mais correto se referir a um intervalo de temperatura de transição.

Portanto, a transição líquido-cristalina é termodinâmica, ou seja, um cristal é energeticamente mais favorável que um líquido abaixo do ponto de fusão. A transição vítrea é puramente cinética, isto é, o estado vítreo (desordenado) não tem energia cinética suficiente para romper as barreiras de energias potenciais impostas, assim as moléculas do vidro apresentam um arranjo fixo, mas estruturalmente desordenado.

Deste modo, pode-se restringir o termo “vidro” para materiais que são capazes de existir, sob certas circunstâncias, num estado de equilíbrio interno (acima da temperatura

de vitrificação, ou intervalo de transição vítrea). Esta restrição dá ao vidro uma característica muito importante não observada em muitos sólidos amorfos obtidos através de deposição de vapor. A partir disso, pode-se dizer que todos os vidros são caracterizados como sólidos amorfos, mas nem todo sólido amorfo pode ser considerado como vidro.

Uma propriedade importante em vidros é sua temperatura de cristalização (T_x). Esta temperatura refere-se à temperatura na qual a primeira fase cristalina é formada no seio de uma fase homogênea.

Existem várias maneiras de se determinar a estabilidade de um vidro, sendo que uma delas é a diferença entre a temperatura de cristalização e a de transição vítrea ($T_x - T_g$). Quanto maior esta diferença, mais estável é o vidro frente a devitrificação.

1.2. Vidro Aluminato de Cálcio

Em 1909, Shepherd^[12] descobriu a formação de vidro no sistema binário CaO-Al₂O₃ quando estudava o diagrama de fase do sistema ternário MgO- CaO-Al₂O₃. Porém, foi possível obter-se apenas poucos miligramas de vidro.

Stanworth^[13] e Sun^[14], reportaram trabalhos entre 1948-1949, sugerindo que a introdução de pequenas quantidades (aproximadamente 5% em peso), de SiO₂ no sistema binário CaO-Al₂O₃ aumentava o intervalo de vitrificação

Em meados de 1950, os vidros aluminatos recebem uma atenção especial devido à sua alta transmitância no infravermelho, que pode atingir até 6 μm . Tal transmitância só é influenciada devido à absorção da água, mais precisamente, radicais OH⁻.

A fim de solucionar o problema da absorção da água, Florence^[15] et al (1955) investigaram várias composições de vidros aluminato de cálcio e vidros germanatos utilizando óxidos anidros e hidratados na preparação das amostras. Estes autores concluíram que os vidros da família aluminato de cálcio podem ter um amplo uso em aplicações na região do infravermelho, desde que a banda de absorção da água em 2,9-3,0 μm , ilustrada na Figura 1.3, não esteja presente na amostra.

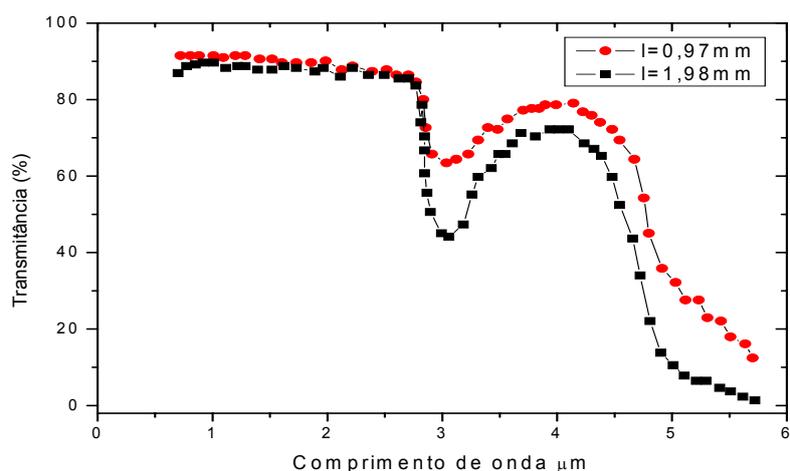


Figura 1.3 - Curva de transmitância do vidro CaO-Al₂O₃-BaO-BeO-PbO

Em 1958, Hafner^[16] et al investigaram as propriedades ópticas de alguns vidros aluminato de cálcio. O objetivo deste trabalho foi o de encontrar composições mais estáveis. Os autores avaliaram uma série grande de óxidos que pudessem ser adicionados ao sistema binário CaO- Al₂O₃ de modo a melhorar as propriedades deste vidro, conforme mostra a Tabela 1.1:

Tabela 1.1 - Relação de óxidos que podem, ou não, ser adicionados ao sistema binário CaO-Al₂O₃^[16]

Óxidos Recomendados		Óxidos não recomendados			
Sem cristalizar		Promovem devitrificação	Envolvem duas fases de formação	Atacam os cadinhos de platina	Diminuem a transmitância no infravermelho
Porcentagem (mol)	Óxidos	Cu ₂ O Rb ₂ O CdO PbO Nd ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃ CeO ₂ MnO ₂ V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ WO ₃ MoO ₃	Bi ₂ O ₃ TeO ₂ Ag ₂ O	CoO As ₂ O ₃ B ₂ O ₃ P ₂ O ₅ BeO
1%	ZrO ₂				
2%,	Ta ₂ O ₅ TiO ₂				
4%	Li ₂ O SrO MgO BaO K ₂ O SnO ₂ ZnO Nb ₂ O ₅				
8%	Na ₂ O				
16%	GeO ₂ Fe ₂ O ₃				

Onoda e Brown^[17] (1970) investigaram a formação de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica. Cerca de 300 composições diferentes foram preparadas, tanto no sistema binário, ternário e quaternário. Os autores chegaram a conclusão de que o óxido de cálcio é essencial para a vitrificação. Foi observado também que no sistema ternário com pouca sílica: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$, a região que permite a formação de vidro está restrita a uma área onde a temperatura dos líquidos está abaixo de 1400°C . Este resultado é consistente com a afirmação de que o vidro é usualmente formado em materiais que possuam uma temperatura líquida abaixo de 1500°C . Em temperaturas mais altas tem-se energia disponível para ativar o processo de nucleação ou crescimento de cristais.

Em 1978, Dawy^[18] desenvolveu vidros aluminato de cálcio para uso na região do infravermelho até $5\ \mu\text{m}$. Pela primeira vez é obtida uma curva de transmitância óptica do vidro aluminato de cálcio semelhante à da safira, cuja transmissão se mantém alta até aproximadamente $5\ \mu\text{m}$, como mostra a Figura 1.4.

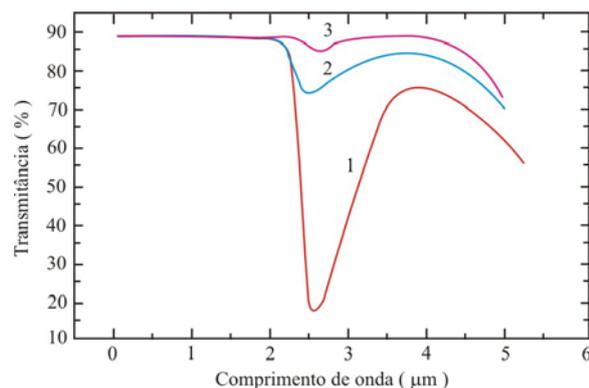


Figura 1.4 - Etapas de remoção de água de uma amostra de vidro de aluminato de cálcio com 1mm de espessura: 1) preparada no ar; 2) 3 min a vácuo; 3) 10 min a vácuo^[12]

A eliminação das bandas indesejadas de OH^- foi obtida através da fusão das amostras a vácuo. Duas composições são destacadas neste trabalho: $45\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}36.9\text{CaO} - 13.4\text{BaO}$ possui transmissão óptica próxima a da safira, porém a composição $40,8\ \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}49\text{CaO}, 6,1\text{SiO}_2\text{-}4,1\text{MgO}$ é mais estável.

A substituição do óxido de alumínio pelo óxido de gálio foi estudada por Shelby e Sliaty^[19], em 1990. O teor de CaO foi fixado em 63 ou 67% em mol, enquanto que a razão de Ga_2O_3 foi variada. Shelby observou que a temperatura de vitrificação destes vidros diminui à medida que o gálio substitui a alumina, enquanto que o coeficiente de expansão térmica, índice de refração, densidade, e comprimento de onda da banda de corte no infravermelho aumentam.

Composições de vidros no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ para concentrações de sílica variando de 3,5 a 8,9 (% em peso) foram estudadas por Oprea et al ^[20]. Neste estudo foi observado que o índice de refração aumenta com a concentração de CaO, sugerindo que a estrutura do vidro muda com a adição de pequenas quantidades de CaO.

Devido às excelentes propriedades físicas do sistema aluminato de cálcio, a hipótese de alta eficiência quântica destes vidros dopados com elementos terras-raras motivou os estudos das propriedades espectroscópicas deste sistema. Uhlmann et al ^[21] em 1994, usando o modelo de Judd-Ofelt, determinaram algumas destas propriedades. Utilizando uma concentração máxima de 0,5% em mol de neodímio, encontraram uma eficiência quântica de 0,8, concluindo que o vidro aluminato de cálcio é um candidato interessante como uma nova matriz para meio ativo para laser de estado sólido. Todavia, neste trabalho é ressaltado o efeito do teor de OH^- sobre todas as propriedades do laser e a possibilidade de aumentar o tempo de vida da fluorescência a partir da eliminação das frequências de vibração da água, uma vez que naquele estudo as amostras tinham sido feitas em atmosfera oxidante.

Em 1999, Souza et al ^[22] observaram a emissão em 2,8 μm no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ dopado com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} . Este fato abriu a possibilidade de aplicações médicas para este sistema, pois a água, principal componente do corpo humano, possui uma forte banda de absorção nessa região espectral.

A emissão em 2,8 μm é atribuída a dois fatores:

- processo de preparação, as amostras foram fundidas a vácuo, o que elimina a banda de absorção da água (2,5 - 4 μm).

- A energia de fônons em torno de 800 cm^{-1} relativamente baixa se comparada aos outros sistemas vítreos óxidos.

Rohling ^[23] (2004) em sua tese de doutorado utiliza amostras do vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ dopado com 2% de Nd_2O_3 para o desenvolvimento do primeiro laser com este material, operando em 1,077 μm . O limiar de potência alcançado foi de 20mW e a inclinação de eficiência foi de 34%.

1.3. Metais de transição

A introdução de íons da primeira série dos metais de transição em vidros pode provocar intensas absorções na região do visível e do ultravioleta destes materiais [24]. Esse fato é devido a forte interação que ocorre entre a camada eletrônica $3d$ destes íons e a estrutura do vidro. As transições eletrônicas são responsáveis pelas bandas geradas, e as dificuldades para estudá-las estão na simultânea presença dos íons em diferentes estados de valência e coordenação [25].

O tratamento teórico adotado é o da Teoria de campo Ligante, assim denominada porque o íon metálico está submetido ao campo elétrico gerado pelos elétrons vizinhos, que é decrescente na razão $1/r^5$. Isso indica que apenas os primeiros vizinhos diretamente ligados aos íons metálicos, são efetivos na determinação do espectro. Esse tipo de tratamento teórico depende essencialmente da simetria do campo elétrico local, fornecendo informações sobre as simetrias que os íons podem ter no vidro.

Os espectros de absorção obtidos para estes materiais podem ser classificados em duas categorias bem distintas: na primeira, chamada de bandas fracas, as bandas de absorção são originadas de transições internas entre os níveis dos elétrons d do íon metálico modificado pelo campo elétrico dos vizinhos. Essas bandas geralmente ocorrem em regiões de baixa energia (6000 a 50000 cm^{-1}) e são proibidas pela regra de seleção de transição de dipolo elétrico $\Delta l = \pm 1$, conhecida como regra de Laporte [25]. No entanto, estas transições de dipolo acopladas às vibrações moleculares relaxam a regra, provocando as transições que são responsáveis pelas bandas que ocorrem na região do visível para os vidros dopados com íons na primeira série dos metais de transição.

A segunda categoria dos espectros obtidos, denominada de bandas fortes, ocorrem quando há transferência de carga entre os ligantes, isto é, do íon metálico para os vizinhos e vice-versa. A intensidade destas bandas é bem maior que as da primeira categoria e ocorrem essencialmente no ultravioleta. Este tipo de banda pode ocorrer também para os sistemas d^0 , d^{10} e para transferência de carga entre dois átomos de mesma espécie em estados de oxidação diferentes, por exemplo $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ [26].

1.3.1. Teoria de campo ligante

Nos metais de transição, os orbitais d para cada elemento têm energia maior que os orbitais s no próximo valor, isto é, os orbitais $3d$ terão energia maior que os $4s$ devido à repulsão entre os elétrons nos orbitais s ser menor.

A maioria dos metais de transição exibe uma habilidade de formar íons com carga variável (veja tabela 1.2), adotando diferentes estados de oxidação.

Tabela 1.2 - Os diferentes estados de oxidação e sua configuração eletrônica para os metais de transição.

Configuração	Íon
d^0	Ti ⁴⁺ , V ⁵⁺ , Cr ⁶⁺
d^1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺ , Mn ⁶⁺
d^2	V ³⁺
d^3	Cr ³⁺
d^4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺
d^6	Fe ²⁺ , Co ³⁺
d^7	Co ²⁺
d^8	Ni ²⁺
d^9	Cu ²⁺
d^{10}	Cu ⁺

Quando introduzidos em um vidro base, os íons dos metais de transição são rodeados pelos ânions dos vizinhos mais próximos, em geral os oxigênios denominados ligantes. Normalmente, estes íons são coordenados por quatro ou seis oxigênios, conforme mostrado na Figura 1.5.

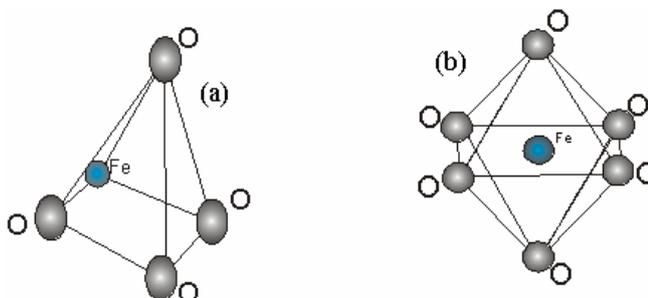


Figura 1.5 - Coordenação dos cátions dos metais de transição em vidros. (a) Coordenação tetraédrica e (b) Coordenação octaédrica

Os arranjos tetraédricos e octaédricos ao redor do cátion central proporcionam uma minimização da energia de repulsão entre as camadas eletrônicas dos íons. A incorporação

de um íon isolado na estrutura do material provoca a separação dos níveis de energia em novos níveis.

Os novos estados eletrônicos e suas possíveis transições caracterizam as absorções decorrentes. As diferenças de energia entre esses novos estados são dependentes da intensidade das interações com o campo ligante (átomos, íons ou moléculas diretamente ligados ao íon metálico).

As interações do campo ligante dependem da simetria em que o íon se encontra, portanto será analisado como ficam os orbitais d perante uma simetria octaédrica (principal simetria dos complexos com metais de transição) e tetraédrica.

Primeiramente, consideremos um caso mais simples: um íon metal de transição tendo um único elétron na camada d , como no Ti^{3+} . No íon livre, o elétron pode ocupar qualquer um dos cinco possíveis orbitais d , pois todos são degenerados. Em casos de degeneração deste tipo, a escolha de orbitais não é única, pois dada qualquer série apropriada de cinco orbitais, podemos combiná-los de infinitos modos, obtendo-se cinco novos orbitais, mutuamente independentes e igualmente plausíveis. E neste caso a escolha de uma série adequada de cinco funções reais que satisfaçam a equação de Schrödinger se torna muito complexa. A dificuldade principal está no fato de não ser possível escolher cinco funções que sejam independentes e que tenham a mesma configuração. Por esta razão, é mais conveniente manter a independência das funções de onda através da introdução do orbital d_z^2 , que possui configuração diferente dos orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} e $d_x^2 - y^2$. Os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_x^2 - y^2$, e d_z^2 , são mostrados na Figura 1.6

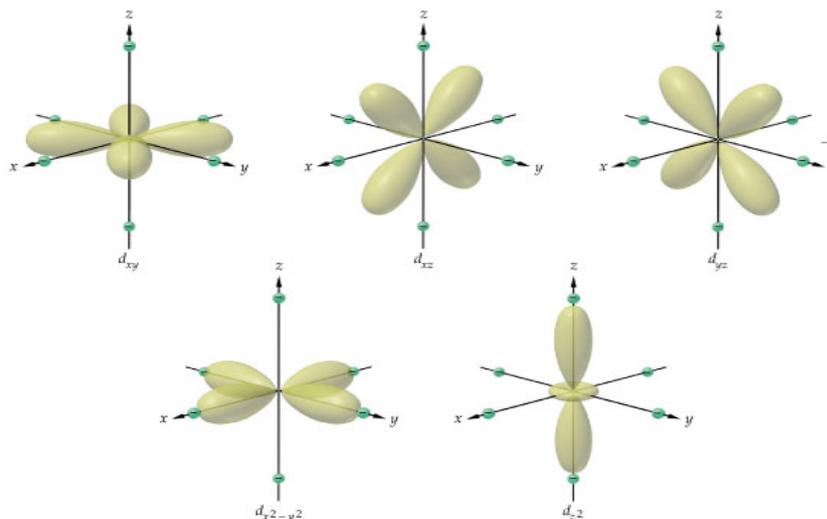


Figura 1.6 - Orbitais d

Agora, se o íon estiver em um complexo octaédrico, os orbitais d não terão mais a mesma energia. Veja os orbitais numa simetria octaédrica na Figura 1.7.

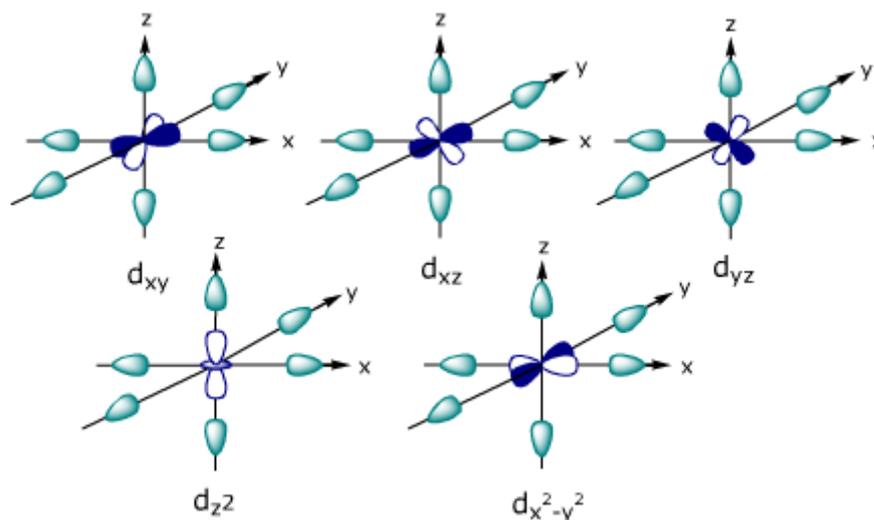


Figura 1.7 - Orbitais d num campo ligante octaédrico. Considere os ligantes nos eixos x, y e z

Analisando os orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, como os ligantes sempre apresentam uma carga negativa em torno do íon central, tem-se que um elétron tenderá a evitar o orbital $d_{x^2-y^2}$ (o lóbulo com ponto em torno do ligante) e ocupará preferencialmente o orbital d_{xy} , cujo lóbulo está na direção entre os ligantes. Portanto o efeito dos ligantes é desestabilizar o orbital $d_{x^2-y^2}$ com relação ao d_{xy} . Pela simetria ocorre uma degenerescência com os orbitais d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} . Outro fato a ser ressaltado é que é possível mostrar que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 também são degenerados. Em um campo octaédrico haverá a remoção da degenerescência dos cinco orbitais e como consequência dois novos níveis serão obtidos, um grupo de 3 (d_{xz} , d_{yz} e d_{xy}) conhecidos como t_{2g} e outro grupo de dois ($d_{x^2-y^2}$ e d_z^2) conhecido como e_g . A separação entre estes dois novos níveis é de $10 Dq$. Sendo Dq definido como o parâmetro que mede a influência dos ligantes nos orbitais d dos íons dos metais de transição, e o procedimento para sua determinação será descrito posteriormente.

Na simetria tetraédrica também temos a abertura de 2 novos níveis, mas neste caso teremos uma inversão: os lóbulos $d_{x^2-y^2}$ estarão nas direções entre os ligantes, e o orbital d_{xy} não apontará direcionalmente em torno dos ligantes. Novamente por simetria, os orbitais d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} estarão degenerados entre si. Assim como, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 têm a mesma energia.

O efeito de um campo tetraédrico é semelhante ao octaédrico, mas no último caso a ordem dos níveis é inversa. Na Figura 1.8. observa-se um esquema representando os níveis de energia para o íon livre, num campo ligante octaédrico e tetraédrico:

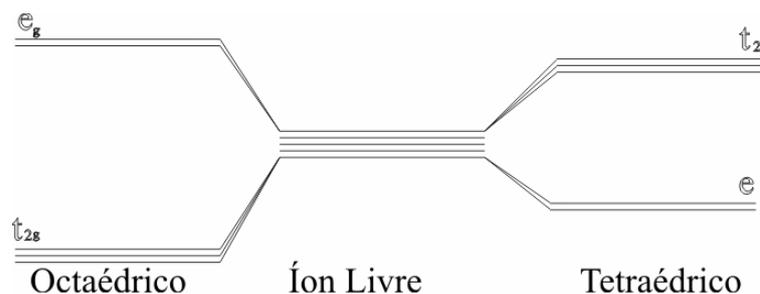


Figura 1.8 - Níveis de energia dos orbitais d num campo octaédrico e tetraédrico

Note que os rótulos e_g e t_{2g} são utilizados para os orbitais duplamente e triplamente degenerados numa **simetria octaédrica** e e e t_2 para os orbitais duplamente e triplamente degenerados numa **simetria tetraédrica**. A origem dessa notação provém da Teoria de Grupo [TG]^[18].

Considere agora um íon metal de transição com n elétrons d . O número de estados possíveis será dado por:

$$\frac{[2(2l+1)]!}{n![2(2l+1)-n]!} = \frac{10!}{n!(10-n)!} \text{ onde } l \text{ é o momento angular de um dos elétrons.}$$

Devido ao acoplamento entre os elétrons muitos desses estados terão energias diferentes. Normalmente, os níveis são distribuídos em grupos com aproximadamente a mesma energia, conhecidos como multipletos. Cada grupo é caracterizado por um valor particular de L (momento angular total) e S (momento de Spin total). Este tipo de acoplamento é conhecido como *acoplamento Russel-Saunders* [LS]. Portanto para um íon livre o número quântico que caracteriza um determinado nível de energia é dado por: ^{2S+1}L . Assim, os estados fundamentais de íons $d^1, d^2, d^3, d^4, d^5, \dots$, serão $^2D, ^3F, ^4F, ^5D, ^6S, \dots$ lembrando que L pode assumir os valores $L=0,1,2,3, \dots$, correspondentes a notação S,P,D,F, etc.

Se o íon livre é colocado na presença de um campo ligante, os níveis de energia se modificam como já foi descrito anteriormente, e passam a receber a seguinte notação: $^{2S+1}\Gamma_n$ onde S é o spin total e n é o número quântico principal, esta notação é conhecida como *Notação de Bethe*^[27]. Outros autores têm usado diferentes notações que estão listadas na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Diferentes notações encontradas na literatura para denominar os níveis de energia dos metais de transição na presença de um campo ligante.

Notação de Bethe	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Notação de Mulliken	A_1	A_2	E	T_1	T_2
Notação de Tanabe e Sugano	A_1	A_2	E	F_1	F_2
Degenerescência do orbital	1	1	2	3	3

Na Figura 1.9 temos o esquema da divisão do estado fundamental para cada um dos íons d^x . As duas notações, a da teoria de grupo e a de Mulliken, foram utilizadas para indicar os multipletos dos estados fundamentais.

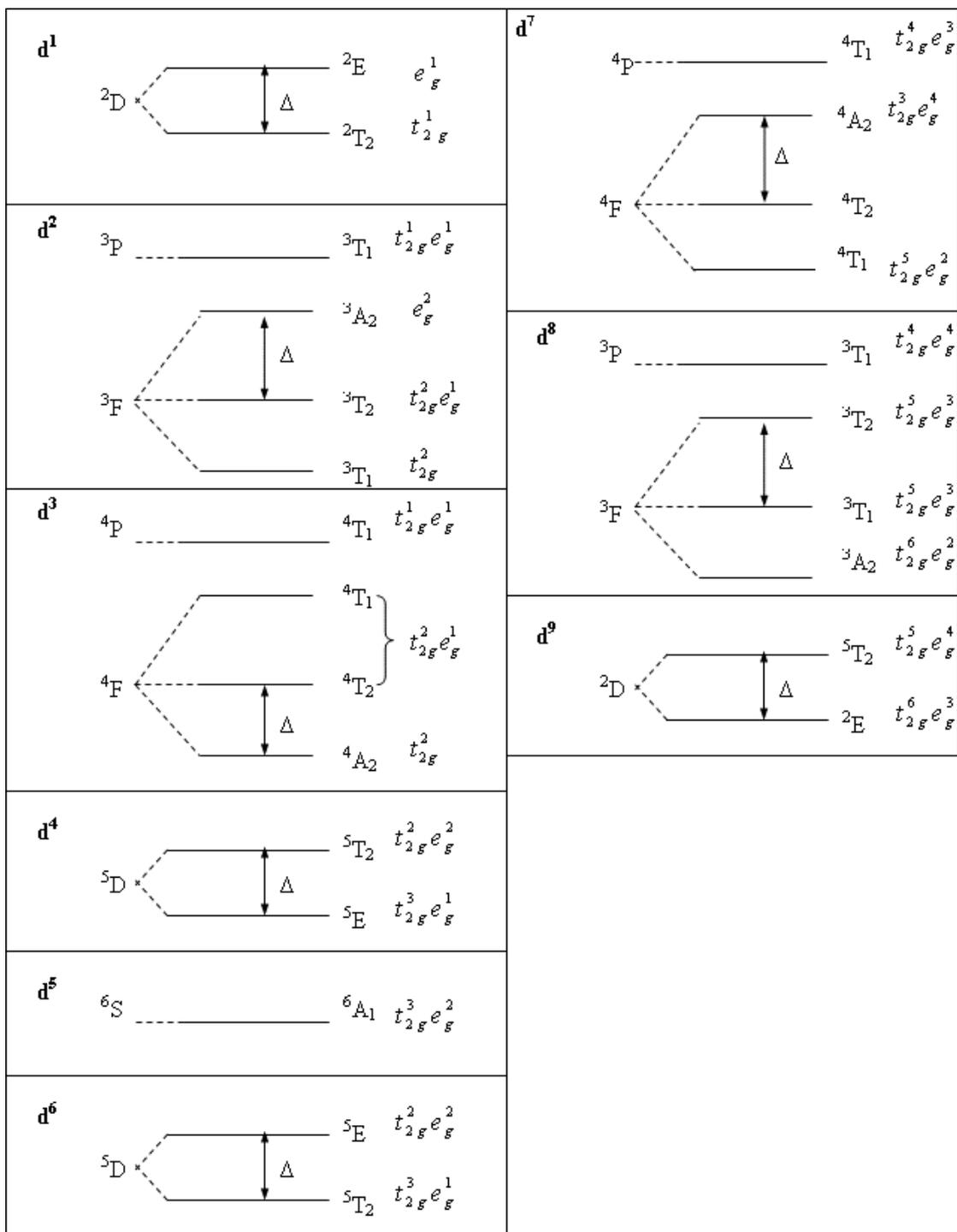


Figura 1.9 - Correlação dos estados fundamentais com os multipletos e suas respectivas configurações eletrônicas para íons d^x numa simetria octaédrica

A separação Δ entre os níveis pode ser determinada através do estudo dos espectros de absorção eletrônica dos íons metálicos em seus compostos coordenados na simetria octaédrica, e também pode ser representada em função da energia, em um diagrama conhecido como diagrama de Orgel ^[28]. A Figura 1.10 mostra um diagrama de Orgel para a configuração $3d^2$. Note que a notação de Bethe foi utilizada.

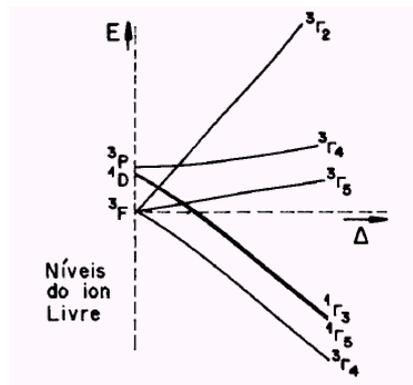


Figura 1.10 - Diagrama de Orgel para a configuração $3d^2$

Os cálculos desses níveis de energia são feitos por intermédio de duas aproximações: A primeira, representada no lado esquerdo da Figura 1.10 chamada de aproximação de campo fraco, considera que os níveis de energia são determinados predominantemente pelas interações eletrônicas, e o campo ligante é tratado como uma perturbação que apenas abre os níveis de energia do íon livre. Na aproximação de campo forte, ilustrada no lado direito da Figura 1.10, os níveis de energia dependem essencialmente do campo ligante e as interações eletrostáticas são tratadas como uma perturbação que desdobra a configuração de campo ligante, mas não causa mistura de diferentes configurações.

Os cálculos sobre as relativas posições dos níveis de energia por meio da aproximação de campo forte foram realizados por Tanabe e Sugano ^[29] em 1954. Eles obtiveram os níveis de energia para todas as configurações do sistema $3d^n$ na simetria octaedral.

Na Figura 1.11 tem-se o diagrama de níveis de energia para uma configuração $3d^5$ obtida por Tanabe e Sugano: a razão E/B está nas ordenadas e a razão Dq/B nas abscissas. As linhas pontilhadas para $Dq/B > 2$, são níveis que aparecem somente para aproximação de campo forte. Onde: $B = F_2 - 5F_4$ e $\gamma = 35F_4 / B$. Sendo F_2 e F_4 múltiplos de integrais radiais das diferenças de energias dos grupos de multipletos, definidos por Racah, Condor e Shortley ^[30-32].

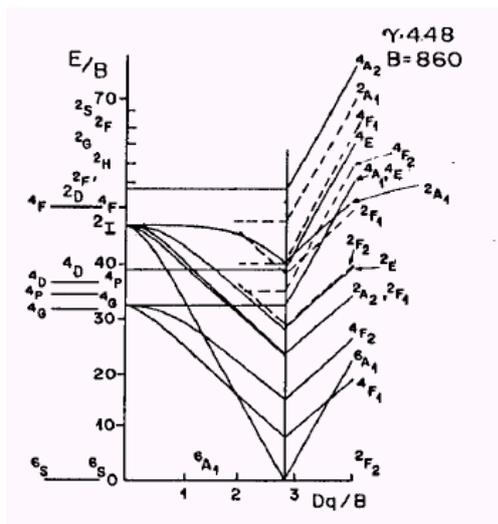


Figura 1.11 - Diagrama de energia para a configuração $3d^5$ [22]

Os níveis do íon livre são mostrados no lado esquerdo do diagrama e a linha vertical em torno de $Dq/B=3$ estabelece a mudança do estado fundamental em função do aumento do campo ligante.

Neste diagrama, a identificação de uma banda de absorção determinada experimentalmente é realizada ao se traçar uma linha vertical num valor apropriado de Dq/B . A largura da banda também pode ser determinada: para os níveis excitados que são paralelos ao estado fundamental, a energia de transição é praticamente independente de Dq/B e, portanto a possível banda gerada por esta transição deve ser estreita. No entanto, se os estados excitados apresentarem níveis não paralelos ao estado fundamental, as transições podem ocorrer para uma variedade de níveis vibracionais, fazendo com que Dq/B varie em torno de um valor médio resultando em bandas largas.

1.4. Vidros dopados com Metais de Transição

1.4.1. Titânio em vidros

Com uma configuração $(Ar) 4s^2 3d^2$ o elemento titânio pode ser encontrado em vidros como $Ti^{4+} (d^0)$ e $Ti^{3+} (d^1)$ dependendo da composição do vidro base e das condições de fusão. O titânio é um dos mais importantes elementos entre os metais de transição em

termos de absorção em vidros, tanto na prática como teoricamente. Do ponto de vista prático, podemos destacar dois pontos:

- teve participação fundamental no desenvolvimento das fibras óptica por aumentar o índice de refração do vidro base quando está presente no estado Ti^{4+} .
- é muito investigado do ponto de vista de misturas com outros metais de transição por provocar mudanças intensas nas ligações do vidro base, provocando um rearranjo estrutural no meio.

Teoricamente, o titânio tem sido muito estudado por apresentar-se com uma configuração eletrônica mais simples de ser analisada segundo a teoria de campo ligante, por possuir apenas um elétron na camada eletrônica $3d$. Deste modo, espera-se uma única transição de campo ligante do tipo ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E_2$. O titânio reduzido a Ti^{3+} não é facilmente obtido na maioria dos vidros silicatos obtidos em condições oxidantes^[10].

Bates (1962)^[25] observou que o íon Ti^{3+} em solução como $(Ti(H_2O)_6)^{3+}$ apresentava uma banda de absorção em 462 nm e também um ombro em 574 nm, o que se deve provavelmente a uma distorção tetragonal da simetria octaedral do íon Ti^{3+} . Este autor ressaltou ainda que a absorção do Ti^{3+} em vidros borossilicato está em 572nm com um ombro em 700 nm, confirmando a possibilidade da distorção tetragonal mencionada.

Smith e Cohen (1963)^[33] encontraram bandas fracas de absorção perto de 550 e 800nm em vidros $Na_2O-3SiO_2$, fundidos em condições redutoras, contendo 2.2% TiO_2 .

Carson e Maurer (1973)^[34] observaram uma translação da borda da banda para 410 nm num vidro de SiO_2-TiO_2 em condições redutoras, a qual foi atribuída ao Ti^{3+} . Isto foi confirmado por Friebele (1974)^[35] e Kurkjan e Peterson (1974)^[36] a partir de experimentos com a Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

Paul (1975)^[37] introduziu 0,5% TiO_2 em vidros $Na_2O-B_2O_5$ (borato) e de $Na_2O-P_2O_5$ (fosfato). No caso do vidro fosfato, foram obtidas duas bandas bem distintas em 510 nm e 710 nm, enquanto que no vidro borato a resolução das bandas foi muito pequena.

Em 1984, Gan et al^[38] estudaram as propriedades espectroscópicas de vidros fluorofosfatos dopados com 0,5% em peso de TiO_2 e confirmaram a presença de Ti^{3+} em simetria tetraédrica com uma banda de emissão larga centrada em 550 nm

Em 1986, Huimin et al^[39], dopando um vidro fluorofosfato com TiO_2 , observaram que a banda de absorção larga entre 240 nm e 300nm pode ser atribuída à transferência de carga entre os íons Ti^{3+} e Ti^{4+} . Excitando essa banda, obtiveram uma emissão larga centrada em torno de 550nm, assim como observado por Gan et al.

Bausá et al, em 1991^[40], dopando um vidro fosfato com TiO₂ (concentrações variando de 0,05 a 5% em peso) observaram três tipos diferentes de centros absorvedores, identificados por eles como Ti³⁺ num arranjo octaédrico distorcido (550nm), Ti⁴⁺ numa coordenação octaédrica com transição de transferência de carga na região do UV (200nm) e os complexos misturados de Ti³⁺ e Ti⁴⁺ que deram origem a uma banda em 450nm.

Singh e Singh (2001)^[41] estudaram o comportamento espectroquímico das bandas de transferência de carga devido aos íons d^0 , d^5 e d^{10} em vidros de silicato de sódio e observaram que as bandas intensas em 250 nm e 290nm são devidas ao Ti⁴⁺.

2. Considerações Gerais sobre as principais técnicas utilizadas

2.1. Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica (PAS) caracteriza-se pela incidência de uma radiação modulada sobre uma amostra posicionada em uma câmara fechada contendo um gás, por exemplo, o ar, conforme ilustra a Fig. 2.1. A absorção desta radiação pode gerar aquecimento periódico na superfície da amostra e assim produzir variação de pressão no gás que pode ser detectada por meio de um microfone. Este é o princípio de geração do sinal fotoacústico.

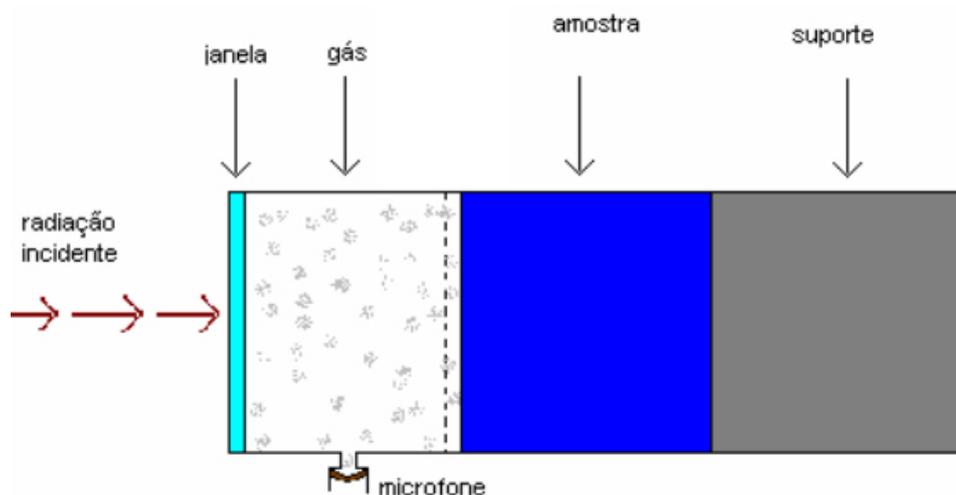


Figura 2.1 - Esquema de uma célula fotoacústica convencional.

A característica mais importante da fotoacústica é a possibilidade de utilizá-la para realizar estudos espectroscópicos tanto em amostras na forma de pó como materiais opacos. Uma outra particularidade desta técnica vem do fato de que a detecção é feita via sincronização do sinal do microfone (gerado pela amostra) e o da referência (proveniente do modulador). O uso de Lock-in para esta detecção implica que além da amplitude do sinal é possível determinar também, sua fase. Enquanto o sinal fotoacústico pode ser

utilizado para se obter os espectros de absorção óptica, a fase está relacionada com o tempo de relaxação não radiativo dos centros absorvedores na amostra. Embora não seja uma técnica comercial, a fotoacústica vem sendo utilizada em uma ampla gama de estudos para os quais diversas configurações experimentais e modelos teóricos são empregados. O interesse neste trabalho é utilizar a PAS para a obtenção dos espectros de absorção óptica na região do visível e do ultravioleta. Para a separação espectral das bandas de absorção óptica dos íons de titânio será utilizado o método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico. Assim, passaremos a descrevê-lo.

2.1.1. Método de Separação dos Espectros na fase do Sinal Fotoacústico

Uma extensão da espectroscopia fotoacústica é o método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico ^[42,43]. Ele é aplicado em situações em que a amostra a ser analisada possui mais de um centro absorvedor. Cada um desses centros, absorvendo em comprimentos de onda diferentes, levará intervalos de tempo diferentes para absorver a radiação incidente e gerar calor, apresentando assim sinais fotoacústicos com fases diferentes.

Ao se detectar a intensidade e a fase do sinal em cada comprimento de onda da radiação incidente é possível representar o sinal fotoacústico em um diagrama de fasores, como mostrado na Fig. 2.2, e decompor os componentes do sinal em $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$, uma vez que:

$$S(\lambda) = \sqrt{S_0^2(\lambda) + S_{90}^2(\lambda)} \quad (2.1)$$

com

$$\phi(\lambda) = \arctg \frac{S_{90}(\lambda)}{S_0(\lambda)} \quad (2.2)$$

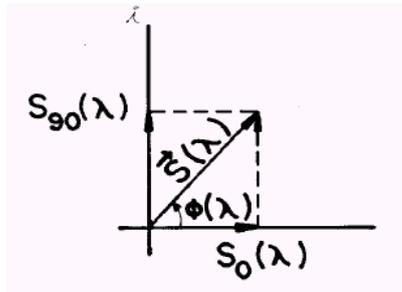


Figura 2.2 - Diagrama de fasores representando o sinal fotoacústico.

Tendo os componentes $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$, pode-se fazer a projeção do espectro total em um ângulo de fase θ qualquer por meio da expressão:

$$S(\lambda) = S_0(\lambda)\cos\theta + S_{90}(\lambda)\sin\theta \quad (2.3)$$

As projeções em quadratura estão representadas na Figura 2.3.

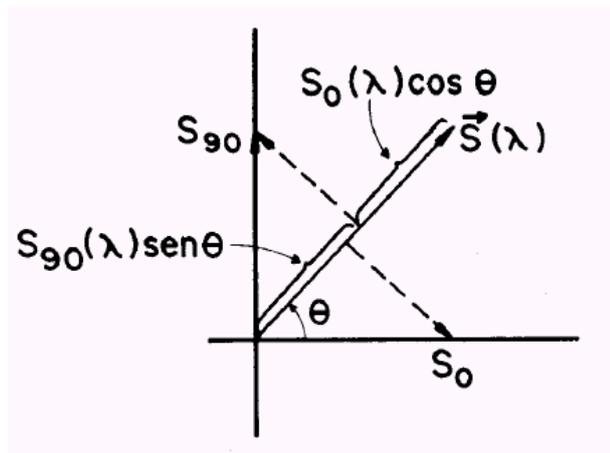


Figura 2.3 - Diagrama vetorial representando os componentes do sinal fotoacústico.

Para um dado ângulo θ' , para o qual em certa região do espectro zera o pico de absorção, pode-se concluir que a fase naquela região é dada por $\theta = \theta' \pm 90^\circ$, em que o sinal é escolhido de modo a tornar $S(\lambda)$ positivo. Assim, a projeção correspondente ao ângulo θ representa o componente espectral de maior intensidade para a referida região do espectro.

Quando o espectro apresenta duas regiões com fases bem distintas, como ocorrem para alguns vidros com dois centros absorvedores em comprimentos de onda bem diferentes ^[26,27], os componentes espectrais podem ser obtidos, assim como a diferença de fase entre eles. Esta diferença está relacionada com o tempo de relaxação não radiativo e o tempo de difusão térmica dos íons absorvedores ^[43].

Este método será empregado neste trabalho para avaliar o comportamento da fase do sinal fotoacústico com especial atenção para se avaliar a possibilidade de separar a contribuição de cada íon nas amostras com a presença de Ti^{3+} e Ti^{4+} .

2.2. *Lente Térmica*

O efeito de lente térmica (LT) foi observado pela primeira vez em 1964 nos laboratórios da Bell Telephone ^[44]. Entre os descobridores estavam os brasileiros R.C.C. Leite e S.P.S. Porto. Ao colocar amostras na cavidade ressonante de um laser de He-Ne para estudar os espectros Raman, os referidos pesquisadores observaram que a intensidade no centro do feixe variava significativamente, por um intervalo de tempo da ordem de milisegundos. Ao atingir o estado estacionário, o diâmetro final do feixe era maior do que aquele antes da indução do referido efeito. A constante de tempo da ordem de milisegundos para o transiente sugeria que este efeito era de origem térmica. Uma cuidadosa análise do efeito revelou que ele seria observável, mesmo para coeficientes de absorção óptica tão baixos quanto 10^{-4} cm^{-1} ^[45]. A explicação para esse efeito foi formulada então da seguinte maneira: quando um feixe de laser passa através de um material com absorção óptica finita, o calor gerado aumenta a temperatura da amostra e muda seu índice de refração, o qual por sua vez afeta a propagação do feixe óptico. O resultado desta alteração é a (des) focalização do feixe (dependendo do sinal da variação do índice de refração com a temperatura), daí o nome *Lente Térmica*. Este efeito é observável com potências do laser no intervalo de miliwatts até watts em materiais parcialmente transparentes.

Na década de 70, Whinnery e Hu ^[46], demonstraram que o efeito de lente térmica induzido com a amostra fora da cavidade ressonante era mais simples tanto no que se refere ao tratamento teórico quanto para a realização dos experimentos. As configurações experimentais foram sendo alteradas, desde aquela que utilizava um único laser até a de dois lasers na forma descasada ^[47-50]. Esta configuração descasada ilustrada na Figura 2.4 é a mais sensível já utilizada, e caracteriza-se por utilizar um laser de prova com diâmetro maior que o do laser de excitação na amostra. Esta é a configuração adotada neste trabalho.

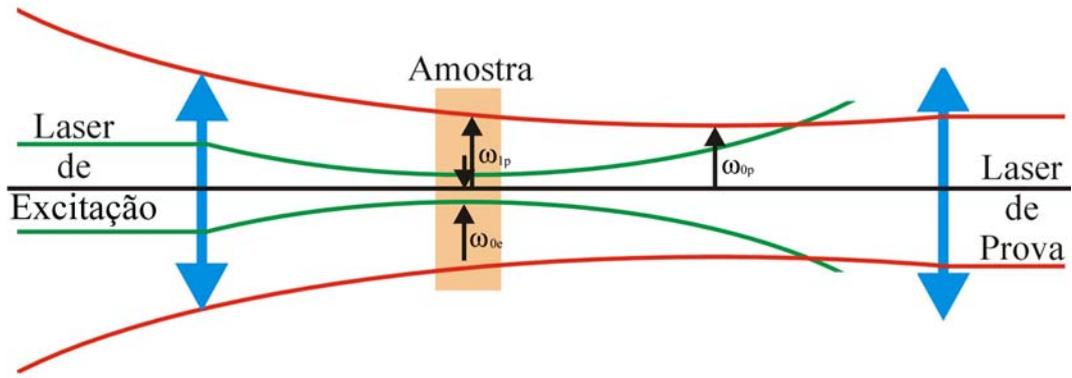


Figura 2.4 - Diagrama dos feixes laser para a configuração descasada.

Existem vários modelos teóricos para descrever a lente térmica, mas o mais utilizado atualmente é o que considera a natureza aberrante do fenômeno. Trata-se de uma descrição teórica mais realista porque este tratamento prevê os anéis de interferência induzidos pela LT. Como esse modelo já foi descrito em outras teses do grupo, apresentaremos aqui apenas as equações relevantes para a análise dos resultados com especial atenção para a determinação da eficiência quântica de fluorescência das amostras.

A intensidade no centro do laser de prova no detector que prevê a formação da lente térmica é dada pela seguinte equação analítica:

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

Em que:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2, \quad V = \frac{Z_1}{Z_c} \text{ são parâmetros geométricos da configuração experimental, e}$$

estão definidos na tabela 2.1.

Os parâmetros

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (2.5)$$

e

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \quad (2.6)$$

são obtidos a partir de ajuste teórico desta equação nos dados experimentais.

Tabela 2.1 - Parâmetros relacionados à espectroscopia de lente térmica

t_c	→ Constante de tempo característica da lente térmica,
ω_{0e}	→ Raio do feixe laser de excitação na amostra,
D	→ Difusividade térmica da amostra (cm^2/s),
K	→ Condutividade térmica ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$),
P_e	→ Potência do feixe laser de excitação (mW),
A_e	→ Coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda da luz do feixe do laser de excitação,
l_0	→ Espessura da amostra,
Z_c	→ Distância confocal do feixe de prova,
Z_1	→ Distância entre a cintura do laser de prova e a amostra,
Z_2	→ Distância entre a amostra e o detector,
ω_{1p}	→ Raio do feixe laser de prova na amostra,
θ	→ Aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_e$ induzida pela lente térmica,
λ_p	→ Comprimento de onda do feixe de prova,
$I(0)$	→ O valor de $I(t)$ para t ou θ iguais a zero.

2.2.2.1. Eficiência quântica

A equação para θ como mostrada só é válida quando toda a energia absorvida é convertida em calor. Para o caso de materiais fluorescentes, um fator deve ser introduzido como segue:

$$\theta = -\frac{P_e l_0}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT} \left[A_0 + (A_D - A_0) \left(1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \right] \quad (2.7)$$

Com

- η → A eficiência quântica radiativa,
- $\langle \lambda_{em} \rangle$ → É o comprimento de onda médio da fluorescência,
- A_0 → Coeficiente de Absorção óptica da amostra não dopada,
- A_D → Coeficiente de absorção óptica da amostra dopada.

A eficiência quântica η pode ser calculada tomando a razão entre os valores medidos para a amostra dopada e para a não dopada, como segue:

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} = \frac{A_0 + (A_D - A_0) \left(1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right)}{A_0} \quad (2.8)$$

Assim, teremos:

$$\eta = \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_e} \left[1 - \frac{\left(\frac{\theta_D}{\theta_0} - 1 \right)}{\left(\frac{A_D}{A_0} - 1 \right)} \right] \quad (2.9)$$

Na equação (2.9), θ_D e θ_0 são a diferença de fase da amostra dopada e não dopada, respectivamente (normalizadas em relação a potência do feixe de excitação e espessura da amostra), A_0 e A_D são os coeficientes de absorção óptica das amostras. Portanto, medindo-se os coeficientes de absorção óptica, as diferenças de fase, e considerando a média do comprimento de onda fluorescente, podemos obter o valor da eficiência quântica. A principal vantagem deste método é fornecer o valor absoluto da eficiência quântica sem a necessidade de determinar o tempo de vida fluorescente, como geralmente é utilizado na literatura ^[15].

3. Procedimentos Experimentais

3.1. Preparação das amostras

3.1.1. O Forno

Para a preparação das amostras vítreas foi utilizado um forno a vácuo construído por nosso grupo, mostrado na figura abaixo:



Figura 3.1 - Foto do forno à vácuo

A utilização deste forno deve-se a possibilidade de controlar as condições de atmosfera, pressão e temperatura. Nesse forno podem-se obter amostras livres de radicais OH, que são responsáveis pela banda de absorção larga na região do infravermelho, entre 2.8 e 3.5 μm .

O sistema é constituído de:

- Fonte elétrica (Faraday Equipamentos Elétricos Ltda, de 30KVA), com painel de controle de corrente e de tensão, pois o aquecimento do forno é do tipo resistivo;
- Câmara fechada que possui:
 1. Dois compartimentos, um inferior à tampa do forno e outro superior a ela:
 - 1.1 No compartimento inferior fica a resistência de grafite e a blindagem térmica para concentrar o máximo de calor no interior da resistência (região onde fica o cadinho). Esta blindagem é constituída de dois tubos cilíndricos concêntricos, o externo de aço inoxidável e o interno de grafite, sendo que o espaço entre ambos é preenchido com lã de grafite;
 - 1.2 No compartimento superior tem-se uma haste vertical que sustenta o cadinho e é presa externamente por uma anel regulável. Este anel permite ao operador o controle manual do choque térmico;
 2. Janelas de quartzo que permitem a observação constante do processo de fusão;
 3. Saída para bomba de vácuo na parte inferior da câmara;
 4. Paredes duplas em aço inox, com sistema de resfriamento através da circulação de água sob pressão. Este sistema tem a função de proteger os componentes do forno contra superaquecimento, uma vez que a temperatura de operação é da ordem de 1600 °C;
- Bomba de vácuo, Edwards, modelo A65401903;
- Manômetro Edwards, modelo Pirani 501, para medir a pressão interna do forno antes e durante o processo de fusão;
- Bomba d'água, Schneider, modelo ME BR2230 responsável pela circulação de água do tanque de água ao forno à pressão de 51.7 Torr.
- Tanque de água que é conectado ao forno através da bomba

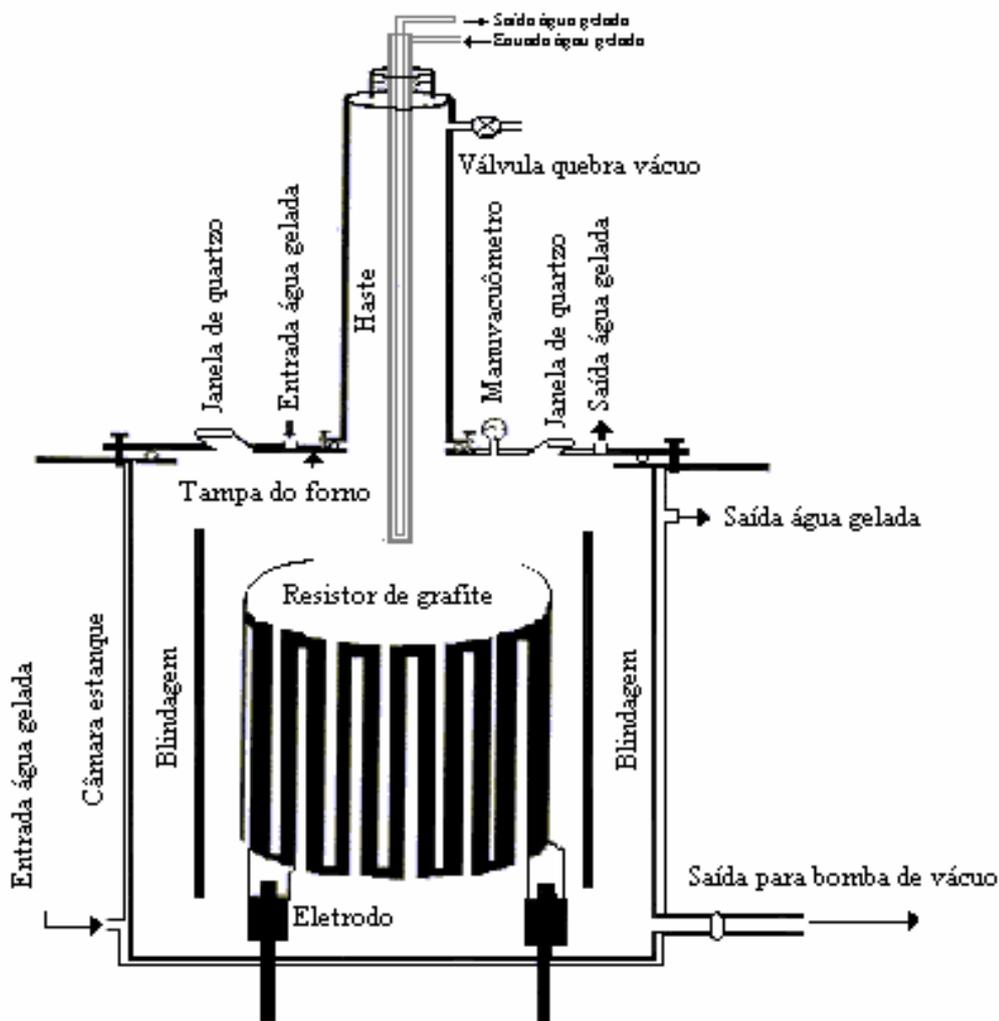


Figura 3.2 - Representação esquemática do forno à vácuo

3.1.2. O Processo

O cadinho utilizado para fundir os óxidos que resultarão no vidro é feito de grafite ultrapuro de alta densidade. Entre as vantagens de se utilizar grafite estão sua natureza refratária, e ainda seu ponto de fusão é de 3737°C.

As composições em peso dos óxidos utilizados foram: 47.4% CaO, (41.5-Y)%Al₂O₃, 7% SiO₂ e (4.1-X)MgO, sendo X e Y as diferentes concentrações de TiO₂. Foram preparadas amostras a partir de reagentes padrões, isto é, com grau de pureza da ordem de 99%, e também com reagentes com alto grau de pureza, maior que 99,995%.

O procedimento utilizado para obtenção das amostras vítreas foi: cerca de 6g de óxidos foram homogeneizadas por aproximadamente 15 horas em um moinho de bolas. Em seguida, a mistura foi colocada no cadinho de grafite e levada ao forno. Fecha-se o forno e em seguida liga-se a bomba de vácuo lentamente evitando-se assim a dispersão do

pó no forno. Quando a pressão atinge aproximadamente 2.10^{-2} Torr, a fonte de alimentação é ligada e a corrente elétrica é fornecida ao sistema para produzir o aquecimento. Durante todo o processo de aquecimento, a temperatura do interior do forno é monitorada a partir de um pirômetro óptico. Em aproximadamente 800°C verifica-se a liberação dos carbonatos e, conseqüentemente, a pressão no interior da câmara aumenta. Esta temperatura é mantida até que o nível de vácuo seja recuperado. Em seguida fornece-se corrente até que a temperatura de 1600°C seja atingida. Esta é a temperatura de fusão do vidro. As amostras são mantidas nesta condição por duas horas para garantir a homogeneização e fluidez necessária para se obter vidros com boa qualidade óptica.

A seguir é dado o choque térmico desligando-se a fonte de alimentação e movendo-se o cadinho para a parte superior do forno. Após alguns minutos o cadinho é devolvido para a posição original com a temperatura nesta região já reduzida para em torno de 700°C. Após cerca de duas horas a amostra atinge a temperatura ambiente e pode ser retirada do forno. Com este procedimento obtêm-se amostras vítreas e livres de tensões internas.

O corte e o polimento das amostras são feitos conforme a técnica de medida a ser adotada.

A Tabela 3.1 mostra as composições das amostras preparadas com reagentes com grau de pureza da ordem de 99%, enquanto que a Tabela 3.2 mostra as composições das amostras preparadas com óxidos ultrapuros:

Tabela 3.1 - Composição das amostras preparadas com material com grau de pureza da ordem de 99%

Amostra	CaO (%massa)	Al ₂ O ₃ (%massa)	SiO ₂ (%massa)	MgO (%massa)	TiO ₂ (%massa)
Am55	47,4	41,5	7,0	4,1	Base
Am 100	47,4	41,0	7,0	4,1	0,5
Am 105	47,4	40,5	7,0	4,1	1,0
Am107	47,4	41,5	7,0	-	4,1
Am 110	47,4	41,5	7,0	3,85	0,25
Am111	47,4	41,5	7,0	2,6	1,5
Am112	47,4	41,5	7,0	1,5	2,6

Tabela 3.2 - Composição das amostras preparadas com material com grau de pureza da ordem de 99,995%

Amostra	CaO (%massa)	Al ₂ O ₃ (%massa)	SiO ₂ (%massa)	MgO (%massa)	TiO ₂ (%massa)
Am 65	47,4	41,5	7,0	4,1	Base
Am 114	47,4	41,5	7,0	2,6	1,5

Durante a preparação das amostras notou-se que ao substituir Al₂O₃ por TiO₂, as amostras não vitrificavam. Assim, parte das amostras foram feitas substituindo MgO por TiO₂. Neste caso foi possível obter amostras vítreas e homogêneas mesmo para altas porcentagens de dopante.

3.2. *Arranjo Experimental da Espectroscopia Fotoacústica*

A Figura 3.3 mostra o arranjo experimental utilizado para as medidas com a espectroscopia fotoacústica:

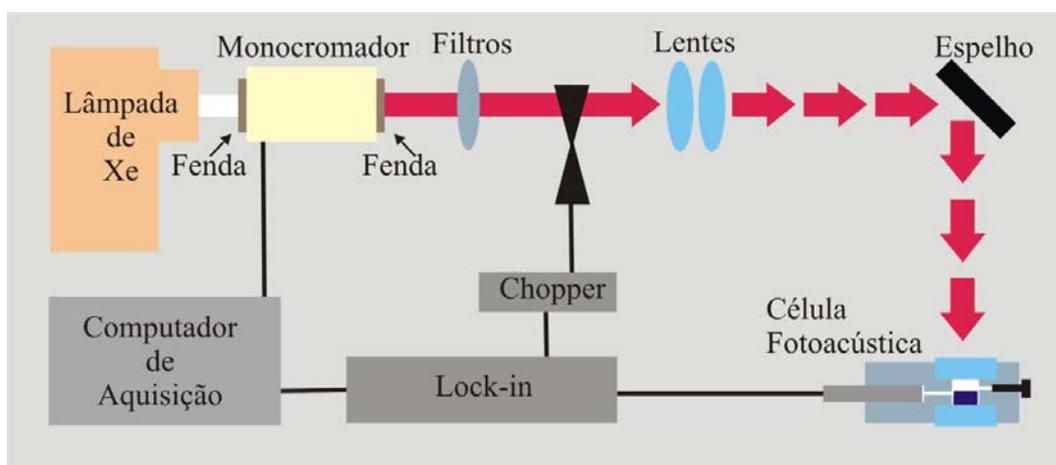


Figura 3.3 - Arranjo experimental da Espectroscopia Fotoacústica.

A lâmpada de bombeio é de arco Xenônio, da marca Oriel Corporation, modelo 68820 e de 1000 Watts de potência. O monocromador é da Oriel Instruments, modelo 77250. A grade de difração é também da Oriel, modelo 77296 (180 a 900 nm). Logo após a saída do monocromador são posicionados filtros para eliminar ordens superiores de difração. A luz passa por um modulador mecânico, modelo SR 540 da Stanford Research Systems, o qual fornece um sinal referência para o Lock-in. O feixe de luz é então

colimado por duas lentes de quartzo $f_1=100\text{mm}$ e $f_2=150\text{mm}$, e com o auxílio de um espelho parabólico é direcionado para a amostra posicionada entre a lente e a janela da célula fotoacústica, que é preenchida com carvão. Nesta configuração, o sinal detectado pelo microfone representa o espectro de transmissão da amostra. O microfone utilizado nesta montagem é da marca Brüel e Kjaer, modelo BK 2669 que está conectado à célula fotoacústica, a uma fonte de alimentação, a um pré-amplificador e ao Lock-in, modelo 5110, da marca EG & G Instruments.

3.3. Arranjo experimental para medida de Luminescência

As medidas de luminescência, luminescência resolvida no tempo e tempo de vida foram realizadas pelo Prof. Dr. Luis Humberto C. Andrade no Instituto de Física de São Carlos e serão apresentadas porque são importantes para a caracterização das amostras.

3.3.1. Luminescência

A Figura 3.4 mostra o arranjo experimental utilizado para as medidas de luminescência em temperatura ambiente e em baixa temperatura.

O laser de Kr^+ *Coherent modelo Innova 200* e comprimento de onda $337,5 - 356,4 \text{ nm}$ foi utilizado como feixe de bombeio. Este feixe incide transversalmente na amostra e o sinal de luminescência é coletado pela lateral da mesma. Com o auxílio de lentes o sinal é focalizado na entrada do monocromador *Jarrell Ash* com rede de difração de 1200 linhas/mm e blaze de 600nm. Na saída do monocromador a fotomultiplicadora *Hamamatsu R446* detecta o sinal e o mesmo é amplificado por um Lock-in da Stanford Research e então analisado por um microcomputador. Foi utilizado um modulador mecânico modelo 3501 da New Focus.

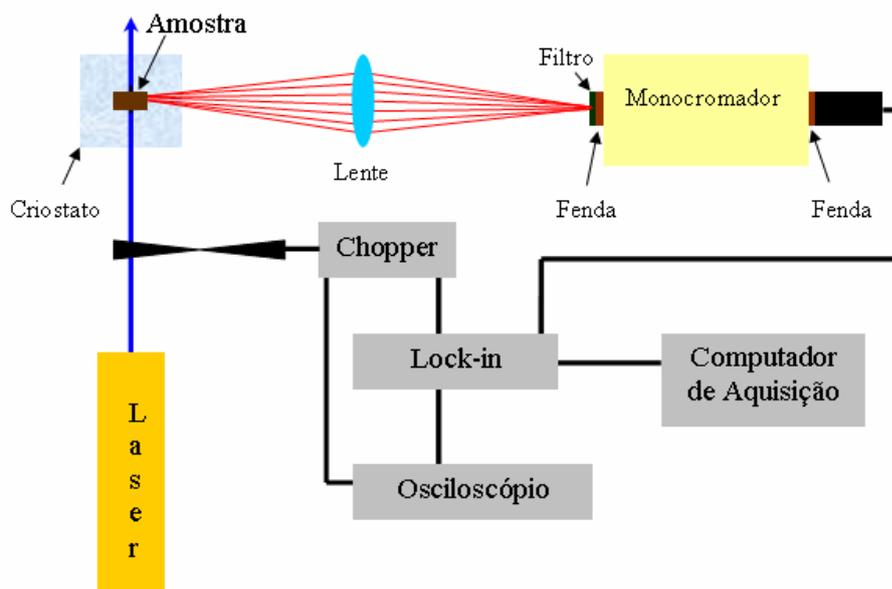


Figura 3.4 - Arranjo experimental para as medidas de luminescência.

3.3.2. *Luminescência resolvida no tempo*

Neste experimento o modulador mecânico é utilizado para modular o feixe de bombeio de modo a produzir um perfil de onda quadrado. O modulador mecânico é posicionado entre duas lentes, no foco, de modo a minimizar o atraso da interrupção do feixe. O sinal modulado passa pela amostra e é focalizado por duas lentes na entrada do monocromador, passa por este e atinge o detector. O sinal de referência do modulador mecânico e o sinal do detector são enviados a um “BOXCAR SR200”, e então transferidos para um microcomputador para análise. Também foi utilizado um *BoxCar Averages* para tomar médias dos sinais coletados

A função do BOXCAR é coletar o sinal após um atraso (delay) de tempo, que foi fixado dentro do tempo de vida de emissão. Após esse atraso é fixado o intervalo de tempo em que irá ocorrer a aquisição dos dados (largura de janela), que neste trabalho foi de 12 μ s. Este procedimento permite que seja detectado para cada valor de atraso um espectro de emissão. A Figura 3.5 mostra o comportamento do atraso na detecção do sinal em termos da *largura de janela* e do tempo de vida de emissão.

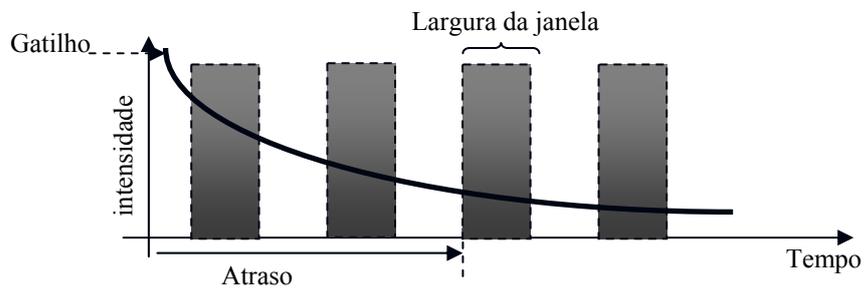


Figura 3.5 - Esquema mostrando o atraso no tempo para a aquisição do sinal de luminescência.

3.3.3. *Tempo de Vida*

Nesta técnica também utilizamos o modulador mecânico posicionado entre duas lentes conforme a Figura 3.6. O sinal do tempo de vida, assim como nas técnicas anteriores, é coletado pela lateral da mesma. O sinal é focalizado na entrada do monocromador. Na saída do monocromador temos um detector que está conectado ao lock-in para amplificação do sinal. Após a amplificação o sinal é coletado por um osciloscópio (Tectronix TDS 360) para então ser transferido para um microcomputador.

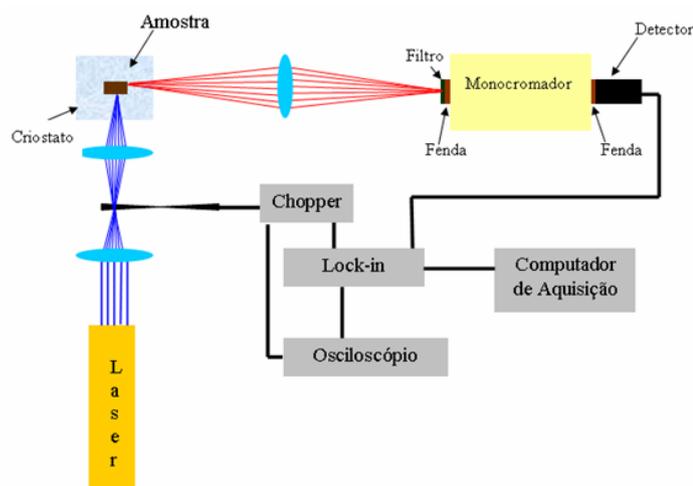


Figura 3.6 - Arranjo experimental para as medidas de tempo de vida.

3.4. Arranjo experimental da Lente Térmica

Para a realização dos experimentos com a espectroscopia de lente térmica utilizamos o arranjo experimental no modo descasado representado na Figura 3.7. O laser de Argônio *Cohrent modelo Innova 90 Plus* com 6 watts de potência nominal operando em 457nm, 476nm, 488nm, 496nm e em 514 nm foi utilizado como feixe de excitação (LE); o laser de He-Ne, *JDS UNIPHASE* com 1 miliwatts de potência nominal, no comprimento de onda de 632,8nm, foi empregado como feixe de prova (LP).

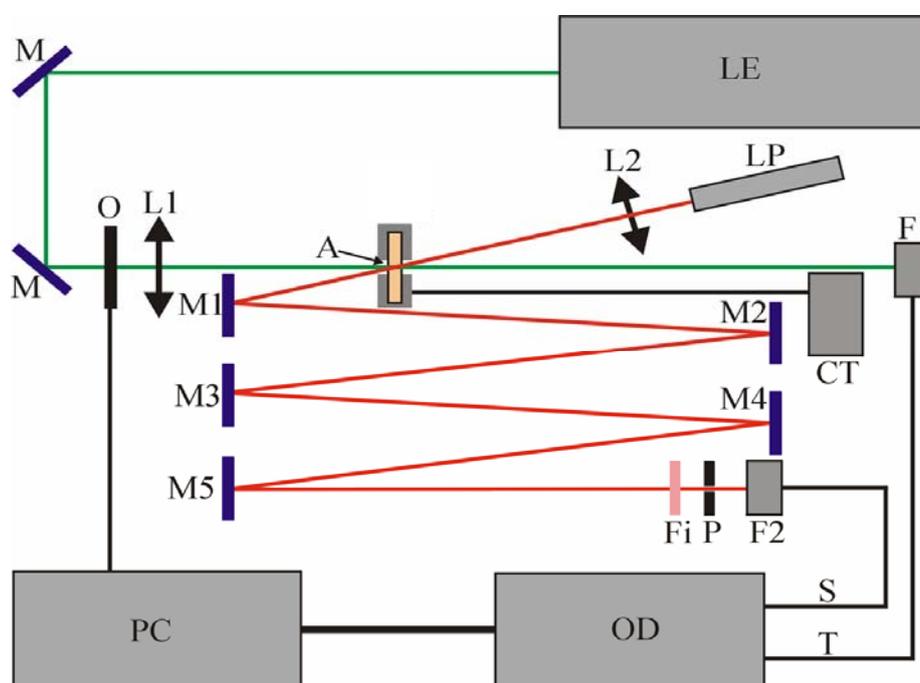


Figura 3.7 - Arranjo experimental para a Espectroscopia de Lente térmica. Sendo: LE o laser de excitação; LP o laser de prova; Mi são espelhos; O o obturador; L1 e L2 são lentes convergentes; A é a amostra; Fi é um filtro que permite a passagem da luz do laser de prova; P é um orifício com aproximadamente 2 mm de diâmetro; F1 e F2 são fotodiodos; S é o cabo do sinal de lente térmica; T é o cabo do sinal do “trigger”(gatilho); OD é o osciloscópio e PC é um microcomputador.

Os fotodiodos, F_1 e F_2 , possuem resposta linear para a variação de intensidade da luz, e tempo de resposta na escala de microsegundos. O fotodiodo F_1 foi utilizado como gatilho para iniciar a transferência do sinal de lente térmica detectado no fotodiodo F_2 . O osciloscópio utilizado foi um *Hewlet Packard 54615B*, 500 MHz, equipado com memória de armazenamento de dados. Os dados são transferidos para um microcomputador.

As lentes convergentes, L_1 e L_2 , foram dispostas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo o sistema foi montado sobre uma mesa óptica, da marca *Melles Griot*, tamanho 1,8m x 2,0m. A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada por um obturador de luz da marca *Melles Griot*, acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador.

O laser de prova, após passar pela amostra, é desviado pelos espelhos $M1$ a $M5$, chegando até o fotodiodo (F_2) que está conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma (P) com abertura de 2mm, foi colocado na frente e junto ao fotodiodo, possibilitando analisar somente o centro do feixe do laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra é menor que 2° , em relação ao feixe de excitação. Para impedir que a luz ambiente ou do laser de argônio contribuísse para o sinal, um filtro (Fi) com banda passante em 632,8 nm, foi posicionado na frente do fotodiodo (F_2).

A amostra foi posicionada na cintura do feixe do laser de excitação e a aproximadamente 10cm da cintura do feixe do laser de prova. Em seguida, através dos espelhos $M1$ a $M5$, foi feito o alinhamento de modo que o centro do feixe do laser de prova passe pelo diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo (F_2), maximizando-se o sinal no detector. A distância de aproximadamente 6m entre a amostra e o fotodiodo (F_2), tem por objetivo aumentar o diâmetro do feixe de prova, permitindo assim que apenas o centro do feixe seja detectado. Esta condição está de acordo com a aproximação feita durante o desenvolvimento do modelo teórico^[49].

Durante este processo, o feixe do laser de excitação fica interrompido por um obturador (O) posicionado depois do espelho $M6$. O próximo passo a ser seguido é fazer com que o feixe do laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento, a lente $L1$ é ajustada de modo que o feixe do laser de excitação passe pelo centro do feixe do laser de prova. Nesta fase, duas situações podem ocorrer: se a amostra apresentar um ds/dT negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao passar pela lente térmica da amostra e, portanto, o sinal no fotodiodo $F2$ diminui; caso contrário, ou seja, para ds/dT positivo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no detector. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do feixe do laser de prova após passar pela lente térmica quando ds/dT for negativo, ou maximiza-lo, se ds/dT for positivo.

Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente, com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e, assim, uma curva característica do sinal em função do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador. Um cuidado a ser tomado, é no sentido de minimizar o possível atraso na geração do sinal, devido à velocidade de abertura do obturador. Isto pode interferir nos valores dos dados do início do transiente, que é a região mais importante para o ajuste teórico dos dados obtidos. O obturador (*Melles Griot*) utilizado é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente e, assim, é possível observar se o laser está centralizado no ponto de convergência das lâminas.

Uma vez obtida a curva experimental para o transiente de lente térmica, a equação (2.44) pode ser utilizada para o ajuste teórico a fim de se determinar os parâmetros θ e t_c que são correlacionados com as propriedades ópticas e térmicas da amostra. Os parâmetros geométricos do sistema m e V devem ser determinados a partir da medida do perfil de intensidade dos lasers de prova e de excitação, conforme segue.

3.4.1. Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

Para determinar os parâmetros geométricos do sistema adotado é necessário determinar o perfil de intensidade dos lasers utilizados. Após passar por uma lente convergente de aproximadamente 25 cm de distância focal, o feixe de laser a ser medido incide em um orifício de 50 μm de diâmetro que está acoplado na frente de um fotodetector, conforme o esquema da Figura 3.8. Deste modo determinamos a variação da intensidade do feixe ao longo do eixo z . Este procedimento foi feito tanto para o feixe de laser de Argônio quanto para o de He-Ne.

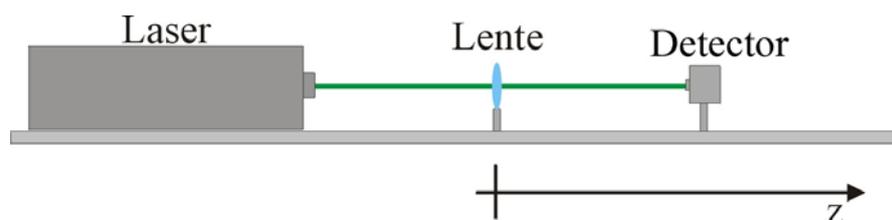


Figura 3.8 - Montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos.

A intensidade de um feixe gaussiano no modo TEM₀₀ ao longo do eixo z pode ser expressa pela equação abaixo:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\varpi(z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\varpi(z)^2}\right) \quad (3.1)$$

O raio do feixe na posição z é dado por:

$$\varpi(z)^2 = \varpi_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

Em que: P é a potência do feixe, ϖ_0 é o raio na cintura $z = z_0$ e r é a coordenada radial.

A distância confocal é dada por:

$$z_c = \frac{\pi\varpi_0^2}{\lambda} \quad (3.3)$$

Para obtermos ϖ_0 , fazemos a medida do raio do feixe em função do eixo z , conforme a figura 32. Em seguida o gráfico do quadrado dos valores de $\varpi(z)$, em função de z , fornece uma curva que pode ser ajustada pela equação de uma parábola, $y = a + bz + cz^2$. O centro da parábola é dado por: $z_0 = -b/2c$, que indica a posição de menor raio do feixe laser e a distância focal do sistema. Utilizando a equação (3.3) podemos então calcular os valores de z_c , e a partir das equações:

$$m = \left(\frac{\varpi_{1p}}{\varpi_{0e}} \right)^2 \quad (3.4)$$

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (3.5)$$

obtemos também m e V .

A Tabela 3.3 mostra os valores obtidos para os parâmetros geométricos do sistema adotado, variando-se o comprimento de onda do feixe laser de excitação.

Tabela 3.3 – Parâmetros geométricos da configuração experimental.

Distância confocal do feixe laser de prova (Z_{cp})		$2,69 \pm 0,03$ cm
Distância confocal do feixe laser de excitação (Z_{ce})		$1,48 \pm 0,02$ cm
Distância entre a cintura do feixe laser de prova e a amostra		$7,13 \pm 0,02$ cm
Raio do feixe laser de prova na amostra ω_{1p} (μm)		$208,58 \pm 0,05$
$V = 2,65253 \pm 0,01$		
Comprimento de Onda do feixe laser de excitação λ_e (nm)	M	Raio do feixe laser de excitação na amostra ω_{0e} (μm)
457	$20,26 \pm 0,01$	$46,34 \pm 0,03$
476	$19,45 \pm 0,01$	$47,29 \pm 0,03$
488	$18,97 \pm 0,01$	$47,88 \pm 0,03$
496	$18,66 \pm 0,01$	$48,28 \pm 0,03$
501	$18,48 \pm 0,01$	$48,52 \pm 0,03$
514	$17,98 \pm 0,01$	$49,15 \pm 0,03$

3.5. *Técnicas complementares*

Além das técnicas descritas anteriormente, utilizamos as seguintes técnicas complementares, a saber:

Espectrofotometria e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). As medidas de EPR foram realizadas no laboratório do Prof. Flávio Gandra do Instituto de Física da Unicamp.

4. Resultados e Discussão

4.1. Obtenção dos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com TiO_2

A Figura 4.1 mostra as fotos das amostras vítreas obtidas conforme procedimento de fusão em atmosfera controlada, descrito no capítulo 3.

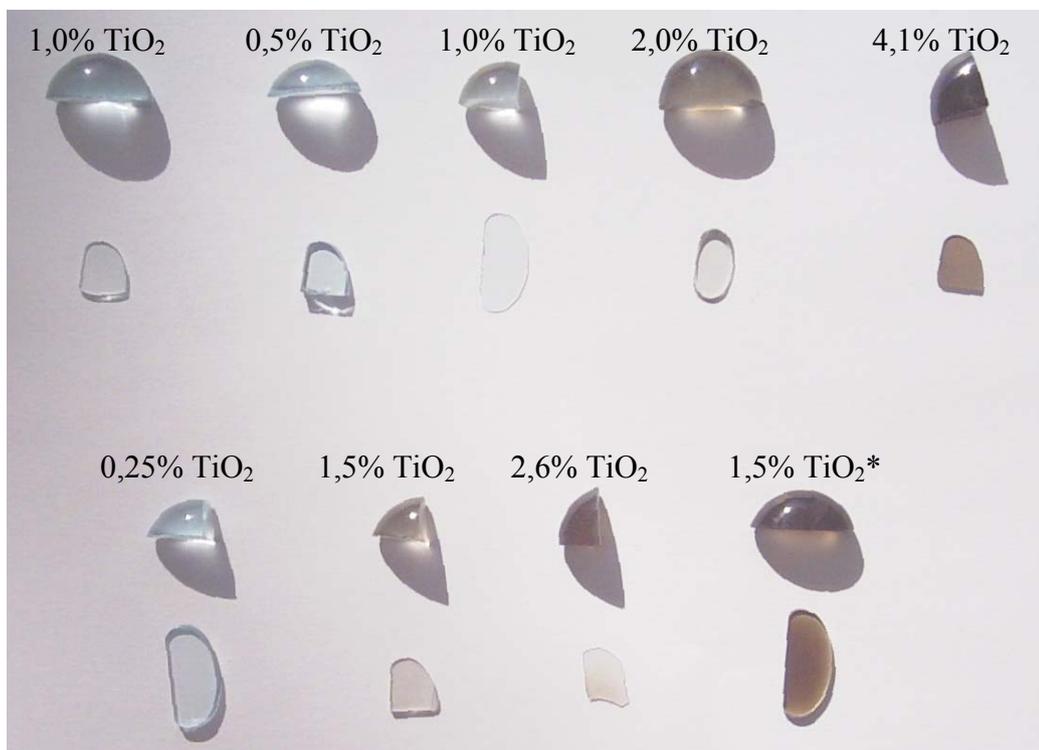


Figura 4.1 - Amostras dopadas com diferentes concentrações de TiO_2 .87U

Pode-se observar a boa homogeneidade das amostras, com exceção daquela dopada com 2,6% em peso de TiO_2 que ficou mais escura no centro do que nas bordas. Também se observa que as amostras com maior porcentagem de dopante adquiriram uma coloração marrom, enquanto que as de menor concentração ficaram azul-claras.

4.2. Determinação da banda de absorção no ultravioleta das amostras base

Como o titânio pode apresentar bandas de absorção pouco intensas e largas no ultravioleta, tanto na valência 3^+ quanto na 4^+ ^[51, 52, 53], se faz necessário determinar a banda de corte do vidro base. Esta informação é importante para se avaliar os processos de absorção e emissão das amostras dopadas sem a influência de absorções provenientes da matriz.

Em 1966, Tauc et al ^[54] desenvolveram um modelo teórico que permitiu a determinação da natureza da banda de corte e do valor da diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado (E_g). A equação proposta foi:

$$[\alpha(h\nu)]^m = \frac{C}{h\nu} (h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

Em que h é a constante de Planck, ν é a frequência e C é uma constante conhecida como parâmetro de desordem. O parâmetro m varia conforme o tipo de transição que ocorre, sendo $m = 1/2$ para as transições permitidas indiretas e $m = 2$ para as permitidas diretas.

A Figura 4.2 mostra os espectros de absorção óptica para as amostras base preparadas com reagentes com diferentes graus de pureza e determinados com a espectroscopia fotoacústica no modo de transmissão. Nota-se uma diferença significativa no comportamento da absorção da amostra obtida a partir de óxidos ultrapuros em relação à base comum, com a mesma tendo baixa absorção desde 300 nm.

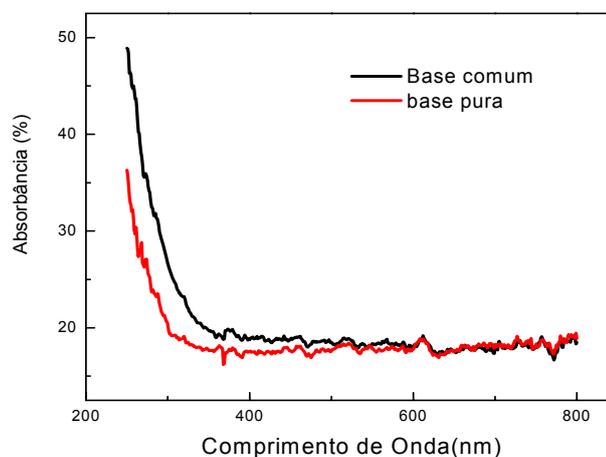


Figura 4.2 - Espectros de absorção das amostras base com diferentes graus de pureza.

O melhor ajuste dos dados com a equação (4.1) foi obtido com $m=2$, conforme mostra a Fig. 4.3. Portanto, a banda de corte do vidro pode ser atribuída como sendo gerada a partir de uma transição direta.

Para determinar o valor de E_g se faz necessário extrapolar a reta que descreve a transição na curva de $[\alpha(h\nu)]^2$ versus $h\nu$, conforme mostra a figura 4.3 para a base pura. Neste caso, obteve-se $E_g = (4,92 \pm 0,03) \text{eV}$.

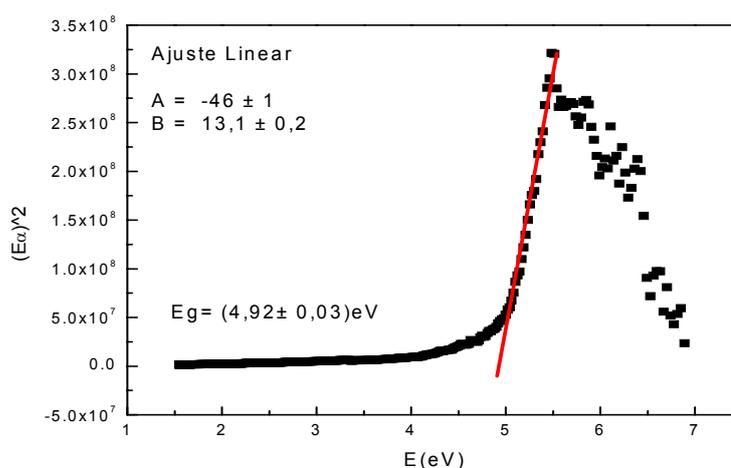


Figura 4.3 - Valores de $[\alpha(h\nu)]^2$ versus $h\nu$ para a amostra base pura, obtidos a partir dos espectros de absorção determinados via espectroscopia fotoacústica.

O mesmo procedimento foi adotado para a amostra base comum e o valor obtido foi $E_g = (4,80 \pm 0,04) \text{eV}$. Esta diferença entre as duas amostras deve-se à presença de impurezas na amostra base comum.

A Figura 4.4 mostra o comportamento de α versus $h\nu$ para a amostra base pura. Além de uma região linear, é possível observar um comportamento exponencial entre 4 e 5eV, conhecida como “*cauda de Urbach*”. Esta “*cauda*” é interpretada como sendo a largura dos estados localizados da banda ^[55].

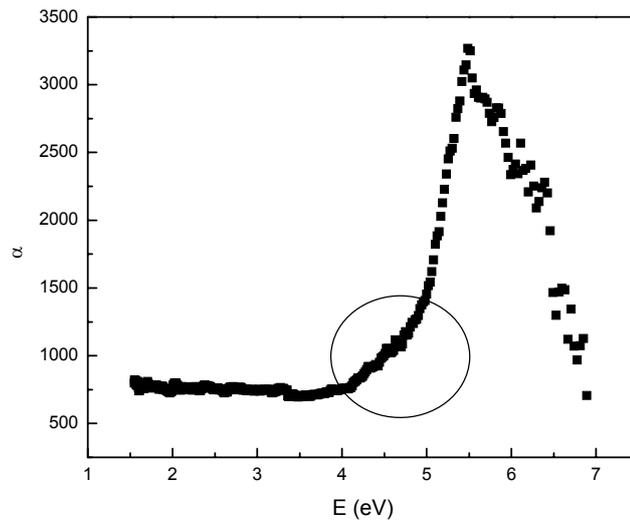


Figura 4.4 - Comportamento de α versus $h\nu$ para a amostra base pura

A partir da regra de Urbach ^[55] pode-se escrever:

$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_r)$, com E_r sendo a largura da *cauda*. Deste modo, o coeficiente angular da curva de $\ln(\alpha)$ versus a energia do fóton, fornece a quantidade E_r^{-1} . A Figura 4.5 mostra o resultado para a amostra base pura.

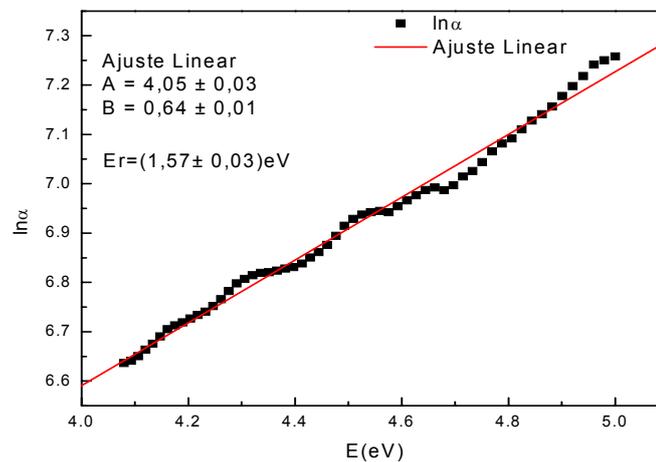


Figura 4.5 - Valores de $\ln(\alpha)$ versus $h\nu$ para a amostra base pura

O mesmo procedimento foi adotado para a amostra base comum e o E_r obtido foi de $(1,59 \pm 0,03)$ eV.

Deste modo, pode-se dizer que a *banda de corte* do vidro LSCAS é aproximadamente $(E_g - E_r) = (3,5 \pm 0,02) eV$.

4.3. Espectrofotometria

Na Figura 4.6 tem-se os espectros de absorção óptica das amostras obtidas a partir de matéria comum, que foram determinados em um espectrofotômetro *Cary 17 Varian* entre 250nm e 1000nm. Pode-se observar que para as amostras com 0,25%, 0,5% e 1,0% os espectros de absorção mostram variação apenas em torno de 350nm, já para a amostra com 2,6% temos uma banda de absorção pouco intensa em torno de 420nm, ao passo que para a concentração de 4,1% nota-se um alargamento no espectro variando entre 300nm e 800nm.

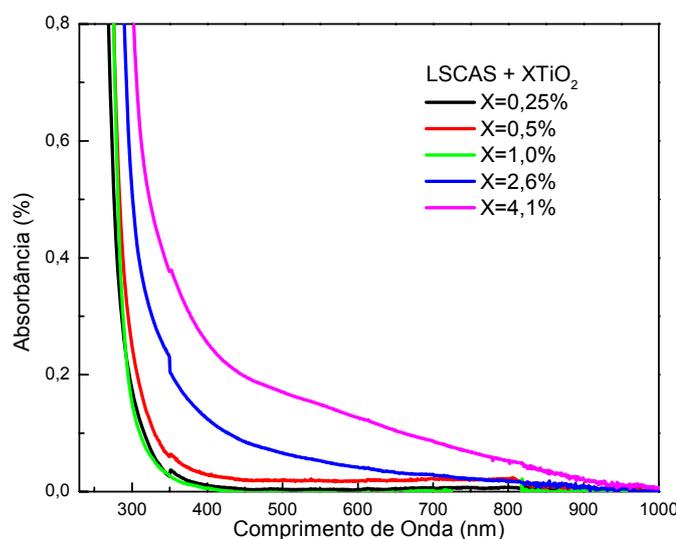


Figura 4.6 - Espectros de absorção para as amostras dopadas com diferentes concentrações de TiO₂.

Esses resultados concordam com o observado na literatura ^[51] de que a banda de absorção óptica no ultravioleta pode ser atribuída à presença das duas valências do titânio no vidro, ou seja, Ti³⁺ e Ti⁴⁺, com a absorção do Ti³⁺ sendo a maior responsável pela coloração das amostras.

4.4. Espectroscopia Fotoacústica

Utilizamos a espectroscopia fotoacústica de duas maneiras: na primeira colocamos carvão dentro da célula fotoacústica e as amostras, com espessura variando de 250 a 500 μm , foram posicionadas sobre a célula de tal forma que a luz incidente da lâmpada atravessasse a amostra para então chegar até o carvão. Com este procedimento determina-se a *transmitância*. No segundo procedimento trituramos as amostras, e neste caso, o pó foi colocado dentro da célula fotoacústica.

Para analisar todas as amostras dopadas sob as mesmas condições, o sinal fotoacústico foi normalizado pela espessura de cada amostra e também subtraímos a absorção das respectivas amostras base. Estes resultados estão mostrados na Figura 4.7. Nota-se uma banda larga de absorção na região de 300 a 800nm para amostras dopadas com 1,5% (material puro), 2,6% e 4,1%.

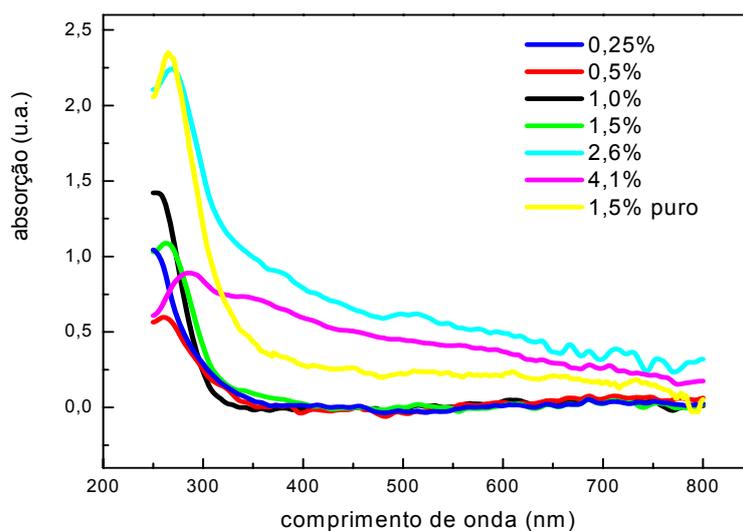


Figura 4.7 - Espectros de absorção para as diferentes concentrações de TiO₂ obtidos com a espectroscopia fotoacústica no modo de transmissão. Com exceção da amostra pura com 1,5% de TiO₂, todas as outras foram preparadas com material comum.

Na Figura 4.8 temos os espectros de absorção para as amostras trituradas em função da concentração de TiO₂. Nota-se que o comportamento é muito parecido ao que se observou com o espectrofotômetro.

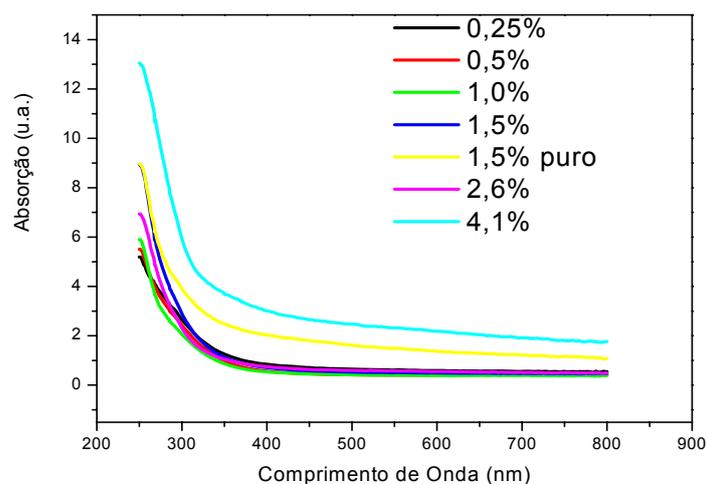


Figura 4.8 - Espectros de absorção das amostras de vidro comum trituradas com diferentes concentrações de TiO_2

O método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico foi empregado para se avaliar a possibilidade de separação espectral das bandas de absorção geradas pelos íons Ti^{3+} e Ti^{4+} . Isto pode ocorrer se os valores do tempo de relaxação não radiativos forem diferentes de tal forma que a diferença de fase do sinal nos respectivos comprimentos de onda das bandas seja de pelo menos 5° . A Figura 4.9 mostra as projeções para todas as amostras.

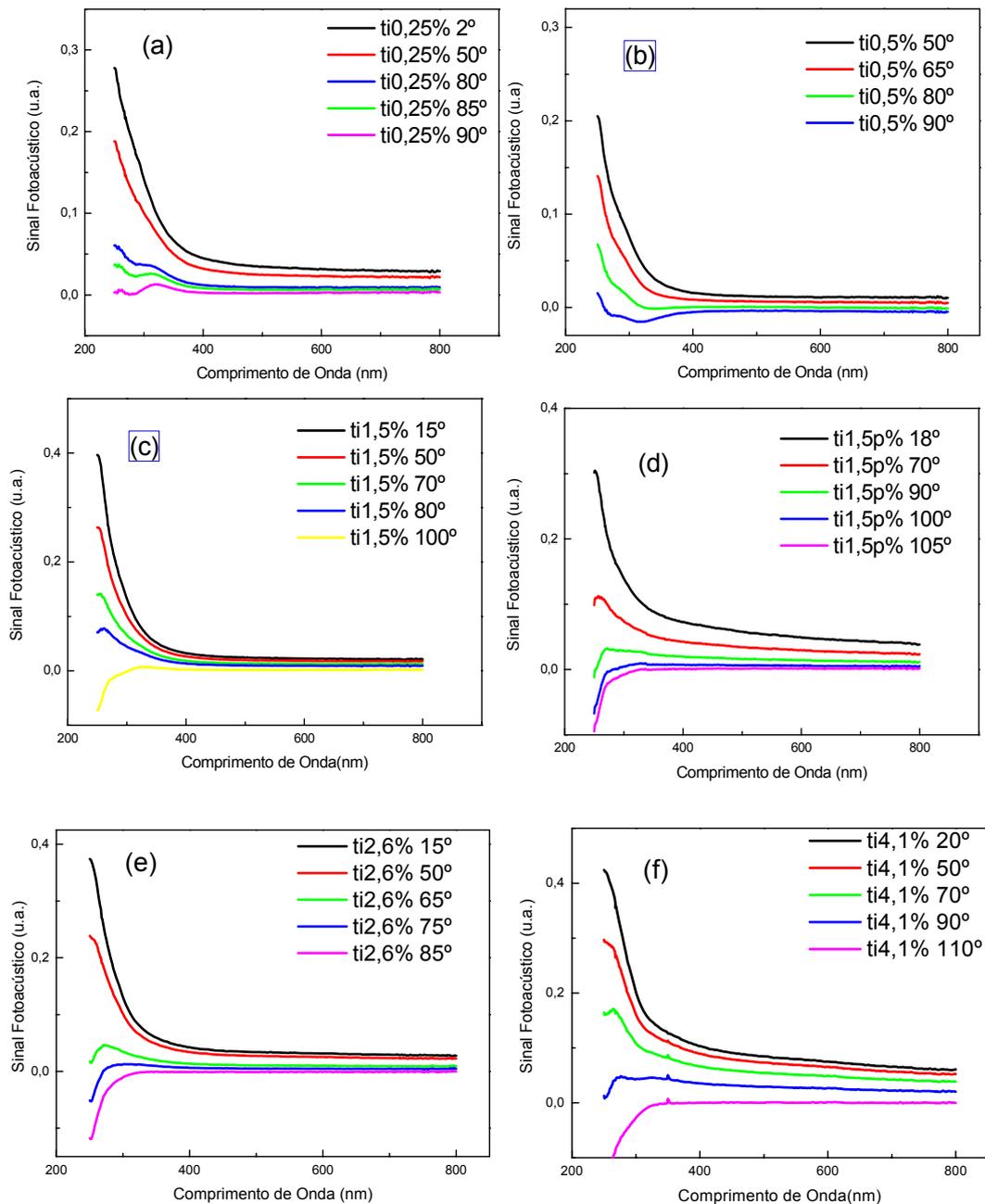


Figura 4.9 - Espectros fotoacústicos para as amostras com diferentes concentrações de TiO₂. Cada curva representa a projeção total do espectro para o ângulo de fase indicado. (a) 0,25%, (b) 0,5%, (c) 1,5% (d) 1,5% (material puro), (e) 2,6% e (f) 4,1%.

Em todas as simulações foi observado que as absorções das curvas projetadas diminuem ou aumentam com o mesmo comportamento em quase toda a região do visível. No caso das amostras com 2,6 e 4,1% de TiO₂, embora não contundente, pode-se observar que é possível separar as absorções do dopante daquela da matriz no UV. No entanto, não foi possível diferenciar os espectros projetados de modo a se separar as absorções dos íons

Ti³⁺ e Ti⁴⁺. Este resultado indica que os valores do tempo de relaxação não radiativo destes íons nesta região de comprimento de onda não são significativamente diferentes, resultando em um comportamento semelhante para a fase do sinal fotoacústico. É provável que isto tenha ocorrido porque as bandas de absorção dos dois íons são geradas a partir de transições eletrônicas tipo d-d em um mesmo elemento. Estudos anteriores já mostraram que quando os íons absorvedores são de diferentes elementos, em geral a separação pode ser realizada [56]. Um caso particular que foi observado foi a separação espectral das absorções do Cr³⁺ e do Cr⁶⁺ determinado por Nakamura e outros [57], mas aqui, a diferença é que as transições que geram as bandas no visível do primeiro são tipo d-d, enquanto que para o Cr⁶⁺ elas são via transferência de carga do íon para os ligantes. Portanto, este trabalho sugere que este método pode ser utilizado no caso da co-dopagem deste vidro com íons da primeira série dos metais de transição para se avaliar o comportamento dos processos de relaxação não radiativos.

4.5. Ressonância Paramagnética Eletrônica

As medidas de EPR foram realizadas para confirmar a presença de Ti³⁺ nas amostras. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética do *Grupo de Metais e Ligas* no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP. Os experimentos foram realizados na banda X com a frequência de microonda de 9,3GHz e na temperatura ambiente. As medidas foram feitas nas amostras dopadas com 1,0, 1,5 e 2,6t% em peso de TiO₂. Os espectros de ressonância estão mostrados na Figura 4.10.

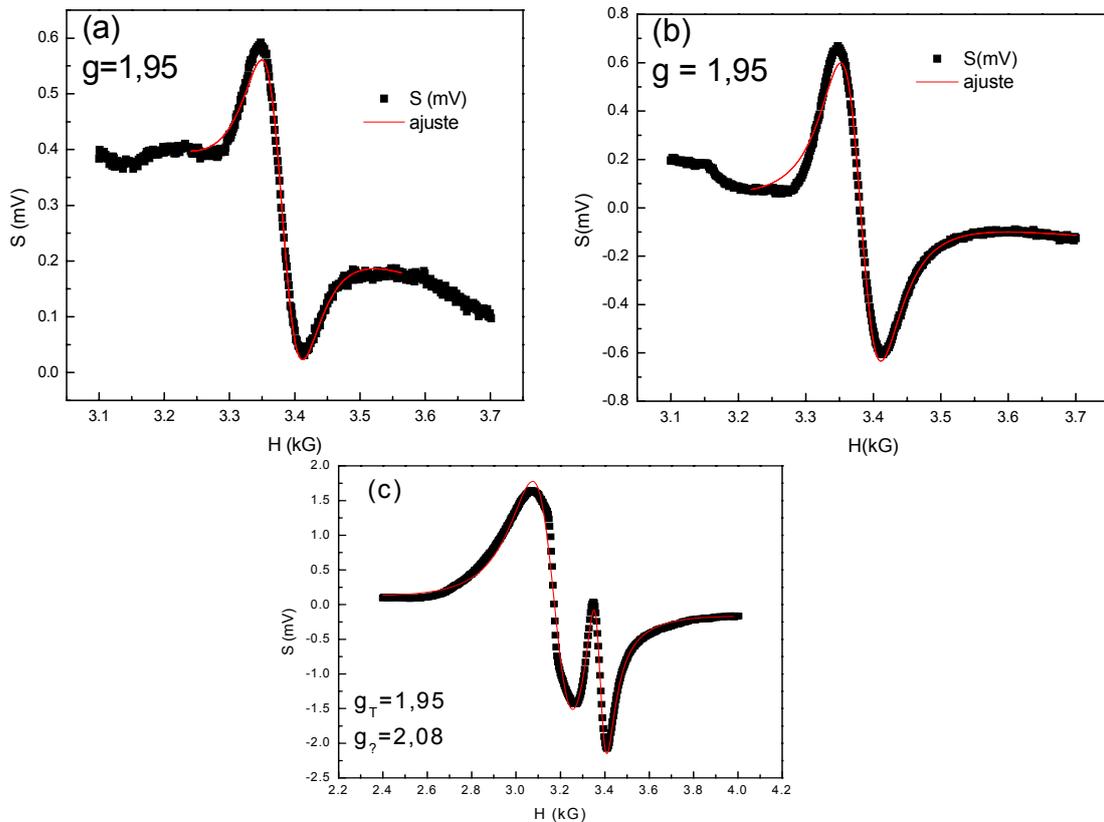


Figura 4.9 - Medidas de EPR para as amostras dopadas com (a) 1,0, (b) 1,5 e (c) 2,6% de TiO_2

Observa-se que as amostras com 1,0 e 1,5% de TiO_2 apresentam uma linha de ressonância simétrica em $g = (1,95 \pm 0,01)$. É sabido da literatura que os íons de Ti^{3+} apresentam linhas de EPR centradas em torno de $g \sim 1,93$, observações estas, feitas em vários vidros óxidos e em vidros fluoretos dopados com titânio [58-61]. Por outro lado, para a amostra dopada com 2,6% de TiO_2 , tem-se uma linha adicional centrada em torno de $g = 2,08$. A presença de duas ressonâncias é uma indicação de que os íons Ti^{3+} podem estar ocupando sítios diferentes na amostra, o que só foi observado para a amostra dopada com 2,6%. Segundo a literatura, o íon Ti^{3+} pode ser encontrado em vidros em arranjos octaédricos com distorção de simetria [58]. É provável que ao aumentar a concentração, os íons de Ti^{3+} se distribuem inicialmente em simetrias regulares, provavelmente em posições substitucionais na estrutura do vidro, para a partir da saturação destes arranjos ocuparem posições intersticiais com distorção da simetria regular. Além disso, há que se considerar que é provável a existência de Ti^{4+} nas amostras, mas estes íons não são detectados pela técnica de EPR, uma vez que os mesmos não são paramagnéticos. Em outras palavras, os

resultados de EPR confirmam a presença de Ti^{3+} nos vidros, que era um dos objetivos iniciais ao se preparar as amostras em atmosfera redutora. Trata-se de um resultado relevante porque em geral o íon Ti^{4+} é mais provável de ser obtido em vidros. O processo adotado de fusão em condições redutoras foi determinante para este resultado, uma vez que vidros silicatos fundidos em atmosfera ambiente não apresentam coloração porque o estado de oxidação do titânio no vidro é o Ti^{4+} preferencialmente.

4.6. *Luminescência*

A Figura 4.10 mostra os espectros de luminescência em função da concentração de TiO_2 . Estes resultados foram obtidos em temperatura ambiente e o comprimento de onda do feixe laser de excitação foi em 356,4nm. As amostras dopadas com 0,25 e 0,5% de TiO_2 exibem uma banda larga de emissão centrada em aproximadamente 450nm. Para a amostra com 1,0 % esta banda tem uma intensidade bem menor. A partir desta concentração surge uma outra banda centrada em torno de 650nm que se torna mais evidente para as amostras dopadas com 1,5, 2,6 e 4,1% de TiO_2 . A partir de 1,5% de TiO_2 a banda de 450nm já não aparece. Outro fato a ser ressaltado é que a intensidade de luminescência da amostra de 4,1% diminui consideravelmente em relação à de 1,5 e de 2,6% de TiO_2 .

Este resultado dos espectros de emissão mostra vários aspectos relevantes sobre as amostras: primeiro comprova a coexistência dos íons Ti^{3+} e Ti^{4+} nos vidros, principalmente naquele dopado com 1,0% de TiO_2 , pois de acordo com a literatura a emissão centrada em 450nm está relacionada aos íons Ti^{4+} e a de 650nm à emissão dos íons Ti^{3+} ^[62]; segundo, demonstra que para dopagens com baixas concentrações, abaixo de 1% de TiO_2 , há a formação preferencial de íons Ti^{4+} no vidro ao passo que nas concentrações mais altas parece haver a formação predominante de Ti^{3+} . Estes resultados de luminescência não são conflitantes com aqueles de EPR porque aquela técnica é muito sensível e pode detectar concentrações muito baixas dos íons paramagnéticos, que é o que deve ter ocorrido para as amostras dopadas com 0,25 e 0,5% de TiO_2 , que não apresentam emissão dos íons Ti^{3+} . A diminuição da emissão em 650 nm observada na amostra dopada com 4,1% de TiO_2 pode estar associada às interações íon-íon que podem ocorrer com o aumento da concentração, resultando em aumento dos processos de relaxação não radiativos na amostra. A partir das observações com as medidas de EPR de que o Ti^{3+} pode estar em simetria octaédrica

distorcida na amostra, pode-se concluir que a emissão em 650nm pode ser atribuída à transição ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$, conforme descrito na seção 1.3.1.

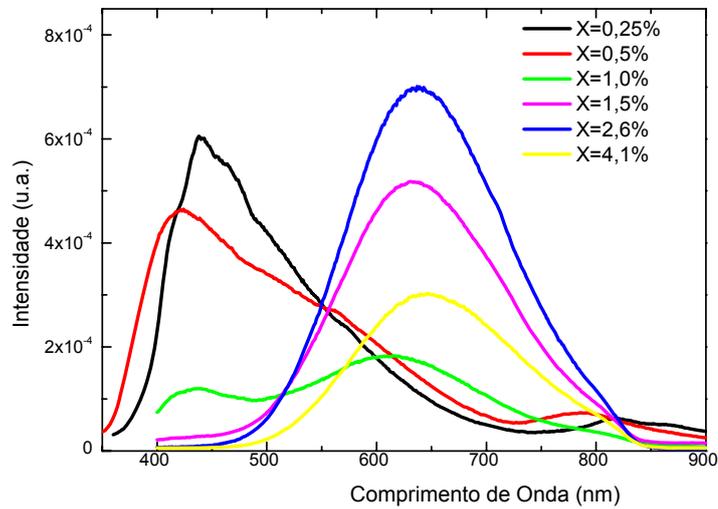


Figura 4.10 - Espectros de luminescência em função da concentração de TiO_2 .

4.7. Tempo de vida

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram as medidas de tempo de vida para as amostras dopadas com 1,0%, 1,5% e 2,6% de TiO_2 , determinados na temperatura ambiente e em baixa temperatura, tanto para as emissões em 550 nm como para em 650 nm.

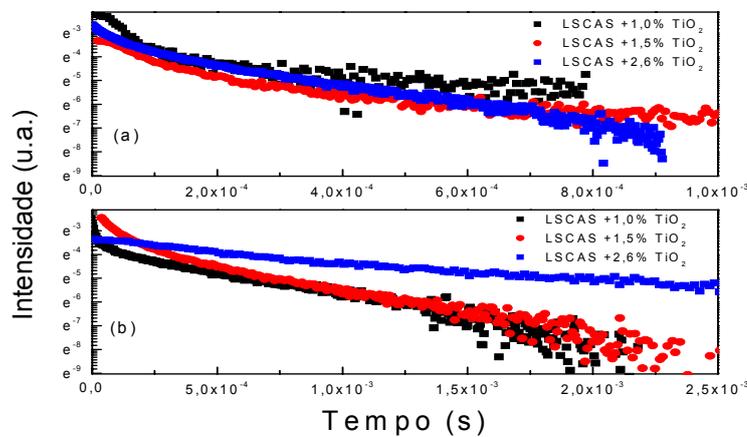


Figura 4.11 - Medidas de tempo de vida em 550nm para as amostras dopadas com 1,0, 1,5 e 2,6% de TiO_2 em (a) temperatura ambiente e em (b) baixa temperatura

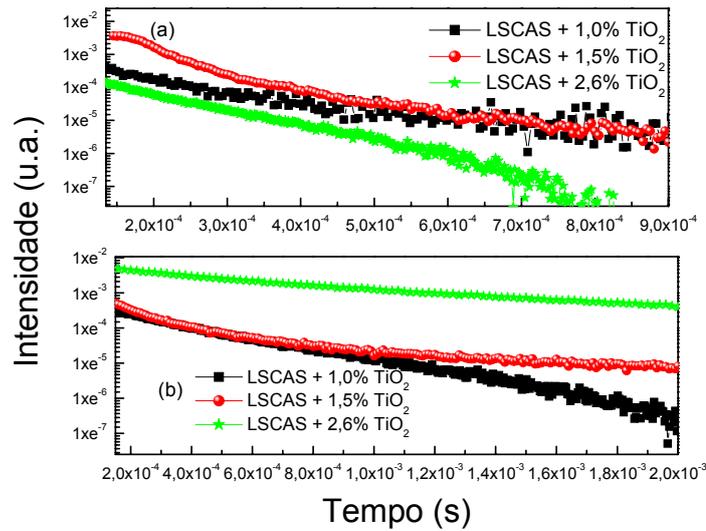


Figura 4.12 - Medidas de tempo de vida em 650nm para as amostras dopadas com 1,0, 1,5 e 2,6% de TiO₂ em (a) temperatura ambiente e em (b) baixa temperatura

Observa-se que o tempo de vida tem um comportamento não exponencial tanto para a temperatura ambiente como para as duas emissões. Isto significa que as emissões não podem ser tratadas como provenientes de dois níveis, mas sim da ocorrência de processo de transferência de energia durante o processo de excitação. Portanto, para encontrarmos os valores do tempo de vida utilizamos a seguinte equação^[63]:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad (4.2)$$

Os valores do tempo de vida obtidos com a Eq. (4.2) estão mostrados na tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Valores do tempo de Vida obtidos a partir da equação (4.2) para diferentes concentrações de TiO₂ determinados em 550 e em 650nm.

	550 nm		650nm	
	Temperatura ambiente	77K	Temperatura Ambiente	77K
LSCAS +1,0%TiO ₂	60μs	385μs	90μs	526μs
LSCAS +1,5%TiO ₂	110μs	402μs	154μs	970μs
LSCAS +2,6%TiO ₂	100μs	1420μs	170μs	2190μs

Nota-se que em 650 nm o tempo de vida aumenta com a concentração em ambas as temperaturas, enquanto que para a emissão em 550 nm ele se mantém constante quando seus valores para as amostras de 1,5 e de 2,6% de TiO₂ são comparados. O tempo de vida da amostra de 2,6% em baixa temperatura é da ordem de duas a três vezes maior do que o valor para o vidro dopado com 1,5%. Isto não ocorreu para as medidas na temperatura ambiente e indica que os valores aproximadamente constantes e a diminuição da intensidade da emissão na temperatura ambiente são provocados pelos processos de interação íon-íon na amostra.

Os valores de tempo de vida encontrados são altos quando comparados com a literatura, que é de aproximadamente 12 μ s [38,64]. As hipóteses que descrevem estes altos valores serão apresentadas na seção 4.9.

4.8. *Luminescência resolvida no tempo*

A Figura 4.13 (a) mostra os resultados de luminescência resolvida no tempo para a amostra com 1,0% de TiO₂ na temperatura de 77K. Nota-se que para um atraso de 0 μ s tem-se o mesmo espectro encontrado na luminescência mostrado na Figura 4.10, ou seja, uma banda larga centrada em 450nm e outra em 650nm. A banda em 450nm só desaparece após um atraso de 50 μ s, já a banda centrada em 650 nm diminui de intensidade após 200 μ s. Nota-se uma banda mais larga centrada e praticamente na mesma posição que permanece constante mesmo após 600 μ s. Já para a amostra com 2,6% de TiO₂ [Figura 4.13(b)] na mesma temperatura, observamos que não existe banda centrada em 450nm e a banda em 650 nm permanece mesmo após um atraso de 1ms.

As medidas em temperatura ambiente são apresentadas na Figura 4.14. Nesta situação, a banda em 450 nm para a amostra com 1,0% (Figura 4.14(a)) desaparece após um atraso de 12 μ s e a banda em 650 nm começa a desaparecer em 100 μ s, e nestas circunstâncias começamos a notar o surgimento da terceira banda mais larga e centrada quase na mesma posição da de 650 nm. Para a amostra com 2,6% (Figura 4.14 (b)) a banda em 650 nm desaparece após um atraso de 200 μ s.

Esses resultados indicam que a banda em 450 nm (como já mencionado anteriormente, devido ao Ti⁴⁺), na amostra de 1,0% tem um tempo de vida menor que 50 μ s e 12 μ s para as temperaturas de 77K e ambiente, respectivamente. As outras duas bandas identificadas para esta amostra possuem valores para o tempo de vida diferentes e maiores

do que $180\mu\text{s}$ e $100\mu\text{s}$ em 77K e na temperatura ambiente, respectivamente. Por sua vez, na amostra de 2,6% não temos a banda em 450nm e, portanto a coexistência de Ti^{4+} para esta concentração não pode ser confirmada.

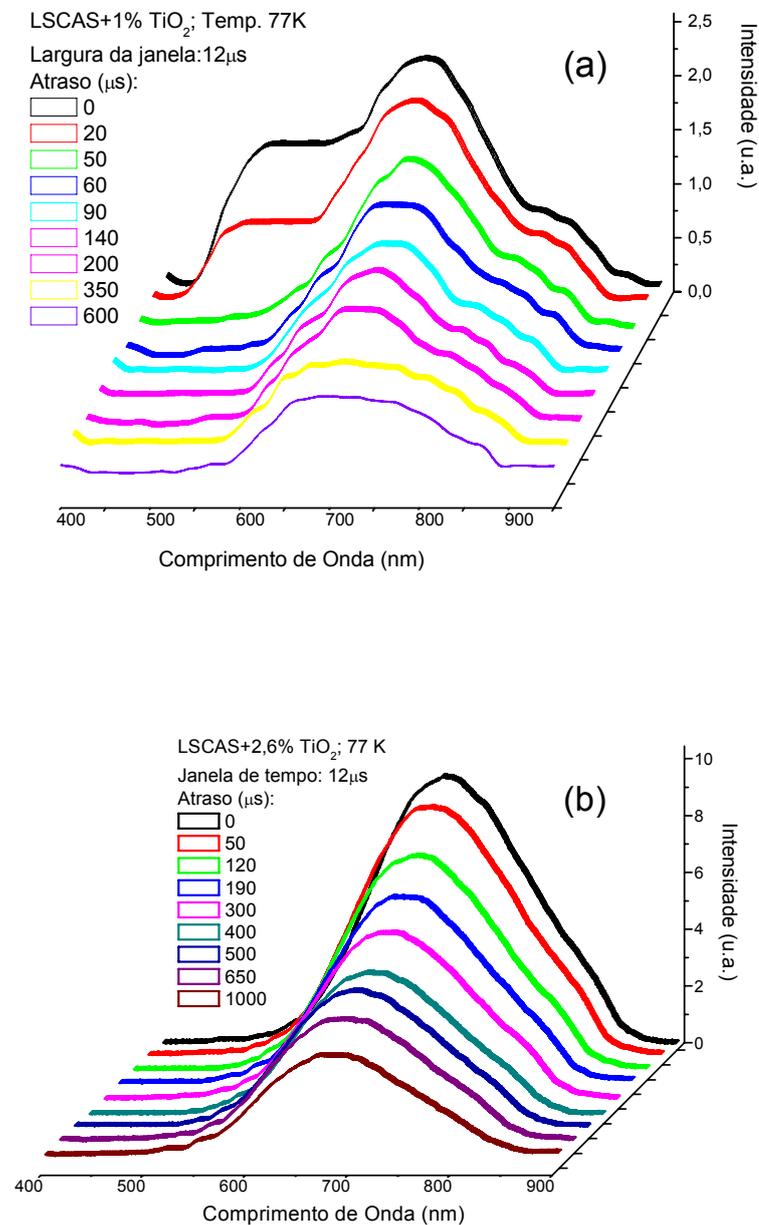


Figura 4.13 - Espectros de Luminescência resolvida no tempo em 77K para diferentes intervalos de tempo de atraso (a) 1,0% e (b) 2,6% de TiO_2

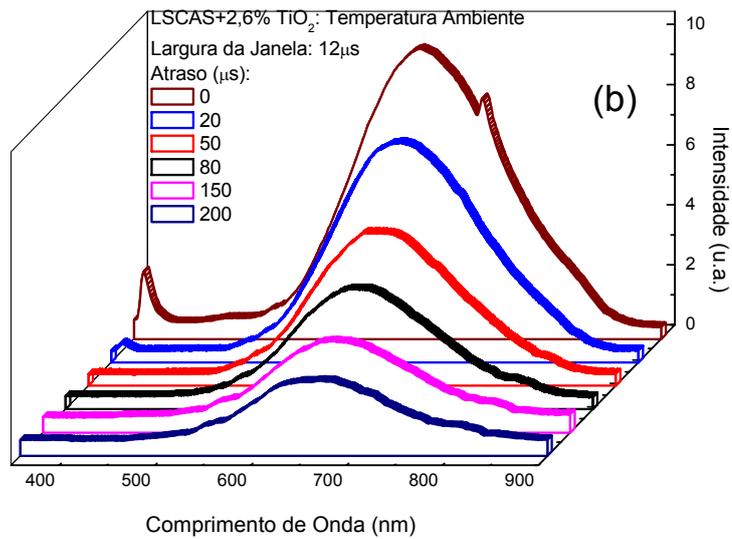
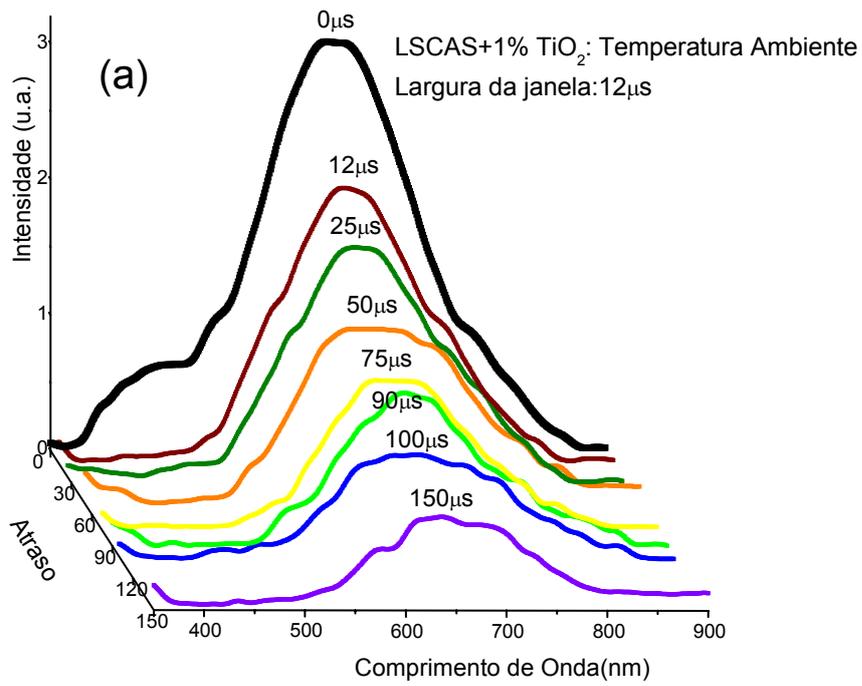


Figura 4.14 - Espectros de Luminescência resolvida no tempo em temperatura ambiente para diferentes intervalos de tempo de atraso: (a) 1,0% e (b) 2,6% de TiO₂.

4.9. Hipóteses de reações para descrever os altos valores do tempo de vida de fluorescência

Os altos valores do tempo de vida apresentados anteriormente podem estar relacionados com defeitos estruturais no vidro LSCAS. Embora nossos resultados não permitam a identificação precisa dos mecanismos responsáveis pelos altos valores do tempo de vida em baixa temperatura, sugerimos dois processos que poderiam estar ocorrendo:

As possíveis reações poderiam ser explicadas conforme ilustrado na Figura 4.16.

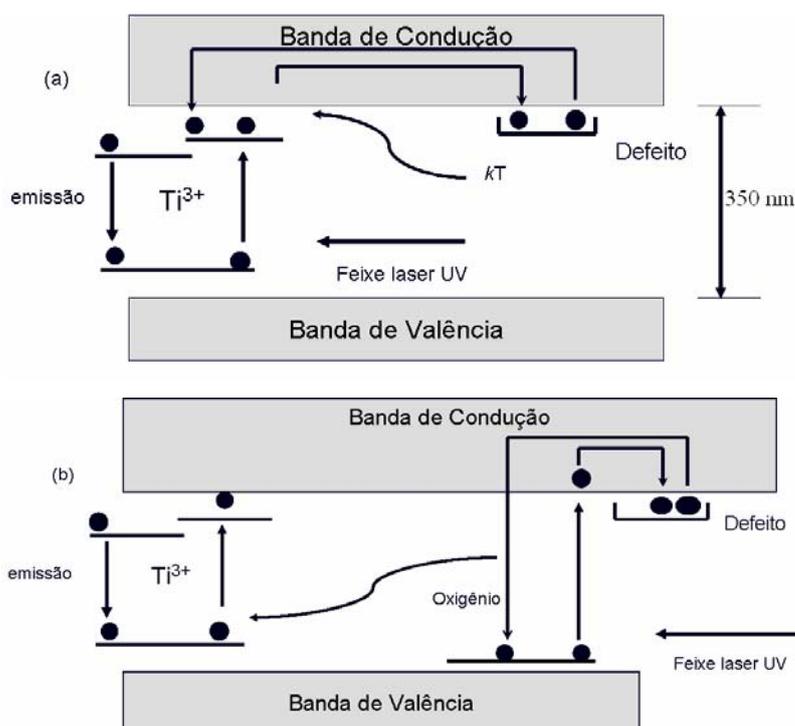
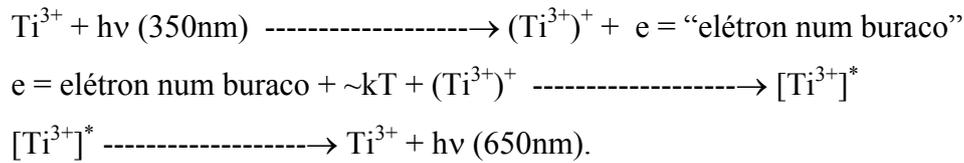


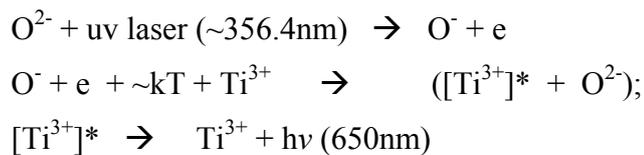
Figura 4.15 - Diagrama esquemático mostrando o caminho da reação quando (a) o laser excita o Ti^{3+} aprisionando esse elétron em um defeito e (b) aprisionando um elétron do O^{2-} e a recombinação transfere energia para excitar o Ti^{3+} .

1) A energia do feixe de laser UV excita um elétron do íon Ti^{3+} que é promovido para a banda de condução, onde este elétron pode ser aprisionado por um defeito. A separação da banda de condução para este centro deve ter a magnitude de kT , com T sendo a temperatura em 77K e k a constante de Boltzmann. Assim, é fornecida energia térmica que promove este elétron para a banda de condução, o qual em seguida retorna para o íon que agora

exibe uma configuração $(Ti^{3+})^+$ formando um Ti^{3+} excitado, ou seja, $[Ti^{3+}]^*$. Finalmente, ocorre a relaxação a partir de emissão de um fóton em 650 nm. A reação a seguir resume este processo:



2) O outro mecanismo possível seria a excitação direta da banda de condução porque a energia da banda de *corte* neste vidro é da ordem de 3,5 eV (conforme determinado na seção 4.2). A Figura 4.16 (b) mostra este procedimento. A energia do feixe do laser UV excita um elétron de um oxigênio para a banda de condução que pode ser aprisionado por um defeito. Este defeito pode absorver energia térmica e recombinar novamente com o oxigênio transferindo energia para o íon Ti^{3+} que fica excitado e então relaxa emitindo um fóton de 650 nm. A temperatura é a principal responsável por essa recombinação. A reação proposta seria:



Estas duas formas de reação podem resultar em um tempo de vida longo para a relaxação radiativa, conforme observado em nossos resultados. E isso deve ocorrer somente em baixa temperatura (77K), pois em temperatura ambiente os fônons do sistema vítreo não permitiriam o aprisionamento do elétron.

Embora não seja possível afirmar a partir dos resultados qual mecanismo proposto acima é dominante nas amostras, o fato de que o vidro é preparado a vácuo (o que reduz a quantidade de oxigênio na matriz) e o aumento significativo do tempo de vida em baixa temperatura nas amostras mais concentradas, revelando a diminuição da interação íon-íon, sugerem que o primeiro mecanismo de reação talvez seja o mais provável de estar ocorrendo. Uma interpretação mais precisa destes processos talvez demande novos experimentos com maior resolução temporal do que os realizados neste trabalho.

4.10. Lente térmica

Foram feitas medidas de lente térmica para as amostras de 1,5, 2,6 e 4,1% de TiO₂. Para cada amostra o transiente de LT foi obtido em função da potência do laser de excitação e do comprimento de onda do mesmo. Com este procedimento foi possível determinar a eficiência quântica em função da concentração de TiO₂ no vidro.

A Figura 4.17 mostra o transiente de LT para a amostra dopada com 2,6% de TiO₂. O comprimento de onda do feixe laser de excitação foi em 457nm e a potência de 50mW. O ajuste teórico foi feito a partir da equação (2.44). Os valores dos parâmetros ajustáveis foram $\theta = (0,077 \pm 0,009)$ e $t_c = (1,3 \pm 0,4)$ ms. A difusividade térmica obtida a partir da equação (2.45) foi de $(4,1 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

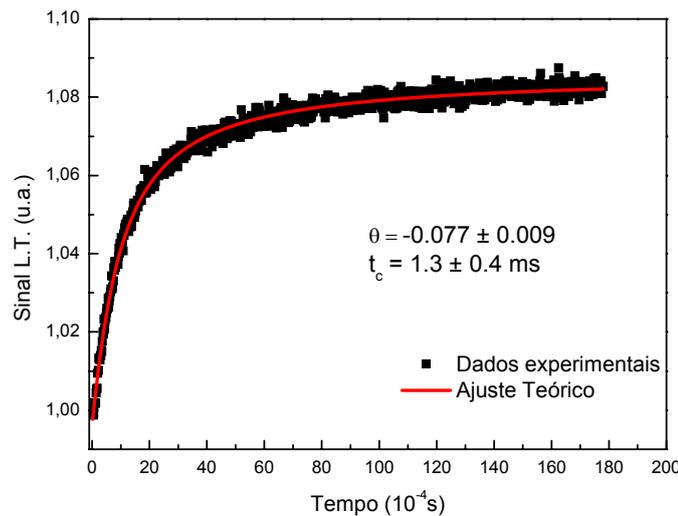


Figura 4.16 - Transiente de lente térmica para a amostra dopada com 2,6% de TiO₂. com $\lambda_e=457\text{nm}$ e $P_e=50\text{mW}$.

Este procedimento foi repetido para as outras amostras. A eficiência quântica foi obtida a partir da equação (2.9) que pode ser reescrita como:

$$\eta = \left(1 - \frac{\Theta_d}{\Theta_b} \right) \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_e} \quad (4.3)$$

em que Θ_d e Θ_b referem-se às amostras dopadas e base, respectivamente. E são dados por:

$$\Theta_d = \theta_d / (PA_dL)_d \quad (4.4)$$

$$\Theta_b = \theta_b / (PA_bL)_b \quad (4.5)$$

sendo P a potência do feixe de excitação, A o coeficiente de absorção óptica e L a espessura das amostras. $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão. Conforme visto nos resultados de luminescência ele é em 650nm. λ_e é o comprimento de onda do feixe laser de excitação.

Determinando-se os valores de θ a partir do ajuste teórico do transiente de LT, se faz necessário conhecer o coeficiente de absorção das amostras. Os valores de A_e foram obtidos medindo-se a potência incidente e a transmitida a partir de um medidor de potência de luz da *Coherent modelo Lasermate /D*. Aplicando estes valores na equação:

$$A = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{P_t/P_i}{\left[1 - \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right]^2} \right) \quad (4.6)$$

sendo P_t a potência transmitida, P_i a potência incidente e n é o índice de refração do vidro LSCAS. Neste caso estamos considerando que não há alteração em n e o valor utilizado foi de 1,67^[65].

Em amostras dopadas em geral o coeficiente de absorção óptica é grande e assim é necessário evitar a aproximação da Lei de Beer. Assim, a espessura efetiva da amostra (L_{eff}) ^[66] deve ser tal que:

$$AL_{eff} = (1 - e^{-Al}) \quad (4.7)$$

Logo, utilizando as equações de (4.4) a (4.7) para o cálculo da eficiência quântica (equação 4.3.) obtivemos os seguintes valores para as amostras com 1,5, 2,6 e 4,1% de TiO₂.

Tabela 4.2 - Eficiência Quântica e difusividade térmica para diferentes concentrações de TiO₂ em diferentes comprimentos de onda de excitação

1,5% de TiO ₂						
λ (nm)	AL	AL _{eff}	θ/P (W ⁻¹)	Θ (W ⁻¹)	D (10 ⁻³ cm ² /s)	η (%)
457	0,065	0,063	0,80 ± 0.01	12,8	4,75	-----
476	0,068	0,066	0,71 ± 0.01	10,8	4,64	8
2,6% de TiO ₂						
457	0,346	0,293	1,38 ± 0.01	4,71	5,60	84
476	0,343	0,291	1,33 ± 0.01	4,57	5,22	82
488	0,358	0,301	1,26 ± 0.01	4,19	5,50	85
496	0,286	0,250	1,24 ± 0.01	4,98	5,45	74
514	0,301	0,260	1,30 ± 0.01	5,02	5,20	71
4,1% de TiO ₂						
457	0,480	0,381	4,21 ± 0.02	11,05	4,88	6
514	0,411	0,337	3,19 ± 0.01	9,46	4,91	22

A partir dos resultados apresentados na tabela 4.2 podemos ressaltar que para uma concentração de 1,5% TiO₂ obteve-se uma baixa eficiência quântica em relação ao comprimento de onda de excitação. Isto ocorreu devido à baixa absorção dos comprimentos de onda de 457 e 476 nm.

A amostra de LSCAS + 2,6% de TiO₂ apresenta uma alta eficiência quântica para todos os comprimentos de onda apresentados na tabela. Este resultado se deve à forte presença de Ti³⁺ e sem indicativos de formação de Ti⁴⁺ nesta amostra, como já mencionado nos resultados de luminescência. Neste caso, provavelmente tem-se uma maior “população” do nível ²E_g do Ti³⁺.

Como a amostra de LSCAS + 4,1% de TiO₂ apresenta menor intensidade de emissão se comparada com a de 2,6%, a interpretação mais provável do que deve estar ocorrendo nesta amostra é a de que quanto maior a porcentagem de dopante, maior a interação entre os íons deste dentro da amostra, privilegiando a relaxação não radiativa, o que faz com que o material tenha uma baixa eficiência quântica.

Com isso observou-se que a amostra com 2,6% de dopante é a que apresenta melhores resultados em relação à eficiência quântica. A figura 4.18 representa os dados da Tabela 4.2 para a amostra com 2,6% de TiO₂ em relação ao comprimento de onda de excitação. Nota-se que quanto menor o comprimento de onda de excitação maior é a eficiência quântica, o que condiz com o espectro de absorção mostrado anteriormente, pois a amostra tem uma maior absorbância para os comprimentos de onda menores dentre os que foram utilizados.

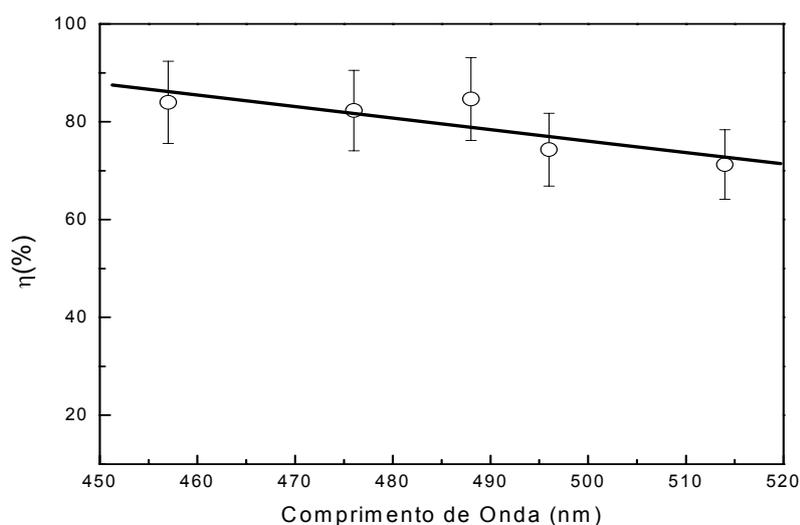


Figura 4.17 - Eficiência quântica em função do comprimento de onda para a amostra com 2,6% de TiO_2

Analisando a eficiência quântica e a difusividade térmica em função da concentração de TiO_2 (Figura 4.19) podemos notar que a amostra com 2,6% de TiO_2 apresenta a maior difusividade térmica e a maior eficiência quântica.

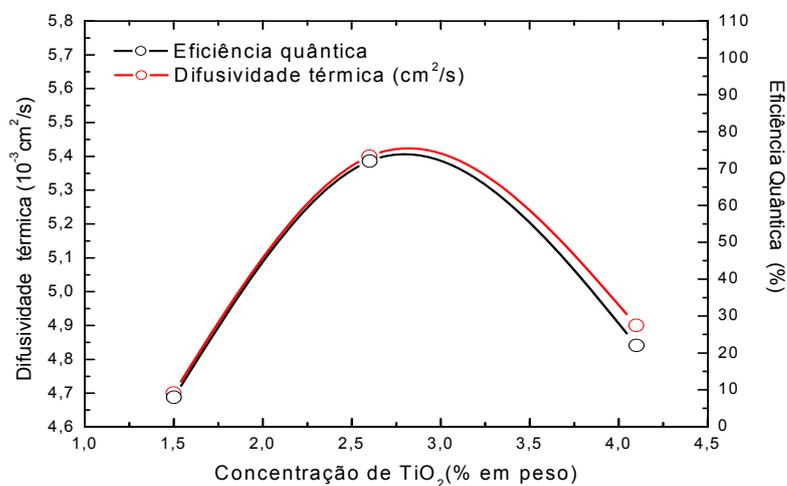


Figura 4.18 Eficiência quântica e difusividade térmica em função da concentração de TiO_2

Finalmente, os resultados com os vários métodos indicam que a concentração de 2,6% de TiO_2 foi a que apresentou melhor taxa de emissão entre as composições preparadas.

5. Conclusão

Em conclusão, os resultados deste trabalho mostraram que: dopando o vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica com TiO_2 é possível obter o íon Ti^{3+} para concentrações relativamente altas até 4,1% de TiO_2 ; a simetria em que o íon Ti^{3+} se encontra no vidro é a octaédrica distorcida; o tempo de relaxação não radiativo dos íons Ti^{3+} e Ti^{4+} não são significativamente diferentes por serem relacionados aos processos de transições eletrônicas do tipo d-d; houve aumento na intensidade da banda de emissão centrada em 650 nm associada ao íon Ti^{3+} e diminuição da banda em torno de 450nm atribuída ao Ti^{4+} quando a concentração de titânio foi aumentada.

Foram determinados altos valores para o tempo de vida, da ordem de 2ms, em baixa temperatura 77K, o que foi atribuído ao aprisionamento de elétrons e a conseqüente recombinação com centros de Ti^{3+} ou oxigênio doador.

A luminescência resolvida no tempo mostrou que a amostra com 1,0% de TiO_2 tem a presença de emissões que podem ser atribuídas tanto aos íons Ti^{4+} como os Ti^{3+} . Para a amostra com 2,6% não há mais emissão em 450nm e o tempo de vida aumenta, indicando que a concentração de “buracos aprisionadores” aumenta também com a concentração de dopantes.

A eficiência quântica mostrou que a amostra de 2,6% de TiO_2 tem a maior taxa de emissão radiativa, que diminui à medida que o comprimento de onda do feixe de excitação é aumentado, fato este confirmado pelos espectros de absorção que mostram uma absorção mais alta para comprimentos de onda menores.

Finalmente, os resultados deste trabalho mostraram que a fusão a vácuo do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com TiO_2 , ao contrário do que ocorre em fusões em atmosfera ambiente, privilegiou a formação dos íons Ti^{3+} , resultando em amostras de boa qualidade óptica. Além disso, a combinação de várias técnicas permitiu uma avaliação das propriedades dos vidros obtidos, e sugerem que novos estudos devam ser realizados, em especial com medidas em intervalos de tempo mais curtos, de modo a se obter parâmetros que auxiliem na definição da utilização deste vidro em sistemas opto-eletrônicos.

6. *Referências Bibliográficas*

1. T.H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature*, 187, 493-494 (1960)
2. P. F. Moulton, *J. Opt., Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 3, 125 (1986)
3. M. F. Hazenkamp, H. U. Güdel. *Chem. Phys. Lett.*, 251, 301 (1996)
4. T. C. Brunold, M. F. Hazenkamp, H. U. Güdel, *J. Lum.*, 164, 72 (1997)
5. D. Ehrentraut, M. Pollnau, Kück, *Appl. Phys. B*, 75, 59 (2002)
6. L.D. Jung, F.X. Kärtner, N. Matuschek, D.H. Sutter, F. Morier-Genoud, G.Zhang, U. Keller, V.Scheuer, M. Tilsch, T. Tschudi, *Opt. Lett.*, 22, 1009 (1997)
7. W. Jia, Y. Wang, I.R. Figueroa, H. Liu, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 179, 185 (2001)
8. S.R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials* (Longman, London, 1990) p. 6
9. W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841 (1932)
10. E. Martín, M. Reyes, H.R. Moisés, *Ingenierías*, V. III, 9, (2000)
11. H. Rawson, *Properties and Applications of Glass*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
12. E.S.Shepherd, , G.A. Rankin, F.e.Writht,: *Am.J.Sci.*,28, 293-333 (1909)
13. J. E. Stanworth, *J. Soc. Glass Technol.*, 32, 154-172 (1948)
14. K. H. Sun, *Glass Ind.*,30(4), 199-200, 232 (1949)
15. J.M. Florence, F.W.Glaze e M.H. Black, *J. Res.Nat. Bureau Standards*, 55[4], 231-237 (1955)
16. Hafner, H.C., kreidl, n.J. e Wieidel, R.A. *J. Am. Ceram. Soc*, 41[8], 315-323(1958)
17. G. Y. Onoda, Jr. and S. D. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 311 (1970)
18. J.R. Davy, *Glass Technology*, 19, 32-36 (1978)
19. J. E. Shelby e R.M. Slilaty, *J. Appl. Phys.*, 68, 7, 3207 (1990)

20. C. Oprea, D. Togan, C. Popescu, *Thermochimica Acta*, 194, 165-173 (1992)
21. E.V.Uhlmann, M.C. Winber, N.J. Kreidl, L.L. Burger, R. Zanoni, H.K. Chruch, *J.Non-Cryst. Solids*, 178, 15-22 (1994)
22. D.F. Souza, L.F.C Zonetti, M.J.V. Bell, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, *Appl. Phys. Lett.* , 74, 908 (1999)
23. J.H. Rohling, “Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio”, Tese de Doutorado, UEM (2004)
24. J. McCleverty, *Chemistry of the first-row Transition Metals*, Oxford University Press, 5, (1999)
25. T. Bates, In *Modern Aspects of the Vitreous State*, J.D.Mackenzie, 2, (1967)
26. K. Fox, T. Furukawa, *Phys. Chem. Of Glasses*, 23,5, (1982)
27. H. Bethe, *Ann. Physik.*, 3, 133 (1929)
28. L.E. Orgel, *J. Chem. Phys*, 23, 1819-1823 (1951)
29. Y.Tanabe, S.Sugano, *J.Phys. Soc. Japan*, 9, 753 (1954)
30. E.U. Condon, G.H. Shortley, *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge (1953)
31. G. Racah, *Phys. Rev.*, 62, 438 (1942)
32. G.Racah, *Phys.Rev.*, 63,367 (1943)
33. H. L. Smith, A. J. Cohen, *Phys. Chem. Glasses*, 4, 173, (1963)
34. D. S. Carson, R. D. Maurer, *J. Non. Cryst. Sol.*, 11. 368 (1973)
35. F.J. Friebele, R.J. Ginther, G.H. Sigel Jr., *Appl. Phys. Lett.*, 24, 212 (1974)
36. C.R. Kurkjan, G.E. Peterson, *Phys. Chem. Glasses*, 9, 73, (1974)
37. A. Paul, F. Assabghy, *J. Mater. Sci.*, 10, 613 (1975)
38. F. Gan, H. Liu, *J. Lum.* 31&32, 384 (1984)
39. L. Huimin, G. Fuxi, *J. Non. Cryst. Sol.*, 80, 422 (1986)
40. L.E. Bausá, J. G. Sole, A. Durán, J. M. F. Navarro, *J. Non Cryst. Sol.*, 127, 267, (1991)

41. R.S. Singh, S. P. Singh, J. Mater. Sci., 36, 1555 (2001)
42. G.A.R. Lima, M.L. Baesso, Z. Arguello, E.C.Silva, H. vargas, L.C.M. Miranda, Phys. Rev. B, 36, 18, 9812 (1987)
43. M.L. Baesso, A.M. Mansanares, E.C. Silva, H. Vargas, L.C.M. Miranda, Phys. Rev. B, 40, 3, 1880 (1989)
44. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S.Porto, J.R. Whinnery, J. Appl. Phys. Soc., 9, 501 (1964)
45. R.C.C. Leite, R.S. Moore, J.R. Whinery, Appl.Phys.Lett., 5, 141 (1964)
46. C. Hu, J.R.Whinnery, Appl. Opt., 12, 72 (1973)
47. J.Shen, M.L. Baesso, R.D. Shook, J. Appl. Phys., 75, 3738 (1994)
48. M.L. Baesso, J.Shen, R.D. Shook, J. Appl. Phys., 75, 3732 (1994)
49. J. Shen, “*Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications*”, tese de doutoramento apresentada a University of Manchester, Inglaterra, (1993)
50. M.L. Baesso, A.C. Bento, A.A. Andrade, J.A. Sampaio, E. Pecoraro, L.A.O. Nunes, T.Catunda, S.Gama, Phys. Rev. B, 57, 10545 (1998)
51. P.Yang, M. Lu, D.Xu, D. Yuan, C. Song, G.Zhou, Appl.Phys.A, 74, 525 (2002)
52. M. Kumar, A. Uniyal, A. P.S. Chauhan e S. P. Singh, Bull. Mater. Sci., 26, 335 (2003)
53. C.F. Song, M. K. Lü, P. Yang, D. Xu, D.R. Yuan, J. Sol-Gel Sci. Tech., 25, 113 (2002)
54. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol., 15, 627, (1966)
55. A. Abu EL-Fadl, G.A. Mamad, A.B. Abd El-Moiz, M. Rashad, Phys. B, 366, 44 (2005)
56. M.L.Baesso, “Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica no Estudo de Vidros Especiais e Metafosfato de Ferro”, Tese de Doutorado, UNICAMP (1990)

57. O. Nakamura, “Aplicações da espectroscopia fotoacústica e ressonância paramagnética eletrônica ao estudo de materiais catalíticos” Tese de Doutorado, UNICAMP (1991)
58. L.D Bogomolova, Y.G. Teplyakov, A.A. Deshkovskaya, F. Caccavale, J. Non. Cryst. Sol., 202, 185 (1996)
59. N.R. Yafaev, Y.V. Yablokov, Sov. Phys. Sol. Stat., 4, 1123 (1962)
60. A. Paul, J. Mater. Sci., 10, 692 (1975)
61. E.A. Harris, Phys. Chem. Glass, 28, 112 (1987)
62. S.A. Basun, T. Danger, A.A. Kaplyanski, D.S. McClure, K. Petermann, W.C. Wong, Phys. Rev. B, 54, 6141 (1996)
63. R. Reisfeld, A. Kisilev, A. Buch, M. Ish-Shalom, J. N. Cryst. Sol., 91, 333 (1987)
64. V.I. Baryshnikov, J. Kvapil, N. Sarukura, Y. Segawa, J. Lum., 72-74, 157 (1997)
65. J.A. Sampaio, T. Catunda, A.A. Coelho, S.Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L.Baesso, 273, 239, (2000)
66. T. Catunda, M.L.Baesso, Y. Messadeq, M.A. Aegerter, J. Non. Cryst. Sol., 213, 225 (1997)