

Jurandir Hillmann Rohling

Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio

Orientador

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

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

Maringá - Agosto - 2004.



Jurandir Hillmann Rohling

Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio

Este exemplar é a redação final da Tese de doutorado defendida pelo aluno Jurandir Hillmann Rohling

Maringá, 13 de agosto de 2004.

Comissão julgadora :

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Prof. Dr. Edson Correia da Silva

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá - Agosto - 2004.

Jurandir Hillmann Rohling

Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio

Orientador Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

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

Maringá, 13 de agosto de 2004

Agradecimentos

A Deus.

Aos meus Familiares, a Joceane e amigos pelo apoio e incentivo;

Aos colegas de pós-graduação e de graduação, pela colaboração no decorrer de todo o curso;

Ao Prof. Mauro Luciano Baesso, pela orientação, apoio e incentivo;

Aos Profs. Antonio Carlos Bento, Antonio Medina Neto, e José Roberto Dias Pereira pelo apoio e ajuda no laboratório;

Ao Prof. Luiz Antonio de Oliveira Nunes do Instituto de Física da USP de São Carlos pela contribuição efetiva durante o desenvolvimento da tese;

A todos os professores do Departamento de Física;

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

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

Aos colegas integrantes do Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos;

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

Ao Prof. Tomaz Catunda por disponibilizar o laser utilizado nas medidas de lente térmica nas amostras de túlio;

Ao Prof. Flávio Gandra pela medidas de Ressonância Magnética;

Ao Sandro, à Dione e ao Samuel pela ajuda e ainda pela realização de várias medidas ao longo da tese;

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

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS TECIDOS BIOLÓGICOS	12
1.2	APLICAÇÕES	14
1.2.1	Revascularização Transmiocárdia(RTM)	14
1.2.2	Termo-terapia induzida a laser	16
1.3	ALGUNS SISTEMAS LASER NO INFRAVERMELHO DE INTERESSE NES	STE
TRAB	ALHO, Nd^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+}	18
1.3.1	Infravermelho próximo	18
1.3.1.1	O Sistema laser de Mo^{3+}	18
1.J.Z Referê	O Sistema laser de Ho	19
Refere		
2	OBJETIVOS	25
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS	27
3.1	ELEMENTOS TERRAS RARAS	27
3.1.1	Propriedades Gerais	27
3.1.2	Características ópticas dos terras raras 3+	29
3.1.3	Estrutura eletrônica	31
3.1.4	Terra rara tulio	33 24
3.1.3 3.1.6	Terra rara Hálmio	34 36
3.1.0	Terra rara Eurónio	38
3.1.7.1	Eu ³⁺	38
3.1.7.2	$2 \operatorname{Eu}^{2+}$	39
3.2	TERRAS RARAS EM VIDROS E CRISTAIS	39
3.3	O SISTEMA VÍTREO ALUMINATO DE CÁLCIO	40
3.4	TIPOS DE VIDROS E PROPRIEDADES	43
3.5	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	44
4	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PRINCIPAIS MÉTODOS UTILIZADOS	46
4.1	ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	46
4.11	Determinação do aumento de temperatura local da amostra.	55
4.12	Determinação da variação do caminho óptico do laser de prova induzida pela	56
10rmaq	ção da fente termica. Determinação da propagação do faixe de prova	50 58
4.15	TEORIA DE IUDD-OFFLT	50 62
4.3	ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	64
4.4	INTERFEROMETRIA ÓPTICA	67
4.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
5	EXPERIMENTAL	72
5.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	72
5.2	ARRANJO EXPERIMENTAL DA LENTE TÉRMICA	77
5.2.1	Determinação dos parâmetros geométricos do sistema	79
5.3	ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A FOTOACUSTICA	80
5.4	ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A FOTOLUMINESCENCIA	81

5.5	ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A MEDIDA DO TEMPO DE VIDA	82
5.6	TÉCNICA DE BOMBEIO E PROVA (PUMP-PROBE) PARA MEDIDAS DE	
ABSO	RÇÃO DE ESTADO EXCITADO EM SÓLIDOS	83
5.7	INTERFEROMETRIA OPTICA	84
5.8	TÉCNICAS COMPLEMENTARES	85
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
6.1	VIDRO-BASE ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO	86
6.2	AMOSTRAS DOPADAS COM Nd ₂ O ₃	88
6.2.1	Absorção óptica	88
6.2.2	Determinação da eficiência quântica utilizando a Espectroscopia Fotoacústica.	90
6.2.3	Medida do tempo de vida e determinação da eficiência quântica a partir do méto	odo
de Judo	d-Ofelt	93
6.2.4	Medidas em função da temperatura	96
6.2.4.1	Lente Térmica	97
6.2.4.2	Espectros de luminescência em função da temperatura	105
6.2.4.3	Tempo de vida em função da temperatura	108
6.2.5	Laser em 1,077µm obtido com o vidro aluminosilicato de cálcio dopado com 29	% de
Nd_2O_3		116
6.2.5.1	Medidas de absorção de estado excitado e emissão estimulada	117
6.2.5.2	Avaliação da emissão laser em 1,077µm	120
6.3	AMOSTRAS DOPADAS COM TÚLIO(Tm)	126
6.3.1	Absorção Óptica	126
6.3.2	Medidas de luminescência, tempo de vida e Parâmetros de Judd-Ofelt.	126
6.3.3	Eficiência quântica por Lente Térmica em 790nm e em 1,090µm em função da	
concen	tração de Tm_2O_3	130
6.3.3.1	Medida de lente térmica e do coeficiente de absorção óptica com feixe de excita	ição
em 790	Dnm em função da concentração de Tm ₂ O ₃	131
6.3.3.2	Medida de lente térmica e do coeficiente de absorção óptica com feixe de excita	ição
em 1,0	90 μ m em função da concentração de Tm ₂ O ₃	135
6.3.3.3	Cálculo da Eficiência quântica utilizando os dados de da LT obtidos com o las	er de
excitac	ao em 790 e em 1.090µm.	138
6.3.4	Observação de emissão via conversão ascendente de energia	140
6.4	AMOSTRAS DOPADAS COM Tm ₂ O ₃ E CO-DOPADAS COM Ho ₂ O ₃	143
6.5	AMOSTRAS DOPADAS COM TÚLIO PREPARADAS COM REAGENTES	
COM	GRAU DE PUREZA DE 99%	146
6.6	VIDRO ALUMINOSILICATO DOPADO COM Eu ₂ O ₃	153
REFE	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
7	CONCLUSÃO	160

Resumo

O objetivo desta tese é o desenvolvimento e a caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopado com vários elementos da família dos íons terras raras (Nd³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺-Ho³⁺ e Eu²⁺/Eu³⁺) para emissão fluorescente no infravermelho próximo e médio. As amostras foram preparadas a vácuo em um forno especialmente construído para operar em altas temperaturas, até aproximadamente 1600 °C. A caracterização dos vidros foi realizada a partir de diversos métodos, com ênfase nas medidas espectroscópicas como luminescência, tempo de vida do estado excitado e a eficiência quântica de fluorescência. Dentre estes métodos, a Espectroscopia Fotoacústica e a Espectroscopia de Lente Térmica foram utilizadas para a determinação das propriedades ópticas e térmicas das amostras, em especial a eficiência quântica de fluorescência em função da concentração dos íons dopantes. No caso dos vidros dopados com Nd₂O₃, a lente térmica combinada com medidas complementares realizadas com a calorimetria de relaxação térmica e com a interferometria óptica foi empregada para a determinação da eficiência quântica de fluorescência em função da temperatura das amostras, no intervalo entre a temperatura ambiente e 200 °C. Os resultados destas medidas foram comparados com aqueles determinados a partir da fotoluminescência e do tempo de vida no mesmo intervalo de temperatura. Neste trabalho, o modelo teórico da espectroscopia de lente térmica foi adaptado para que a mesma pudesse ser empregada pela primeira vez para a determinação da eficiência quântica de fluorescência de sistemas nos quais as emissões fluorescentes podem ocorrer a partir de vários níveis de energia. Este modelo foi usado nas amostras dopadas com Tm³⁺. Foi realizado ainda um estudo da influência da pureza da matéria prima utilizada sobre as propriedades de emissão das amostras dopadas com Tm³⁺. Entre os resultados relevantes do trabalho destacamos ainda o fato de que os íons de Tm³⁺ e Ho³⁺ no vidro apresentaram emissão fluorescente na região do infravermelho médio em torno de 2,0 µm, que é a região de comprimento de onda de maior interesse para o desenvolvimento de novos lasers para aplicação biomédica. Além disso, preparamos um lote de amostras dopadas com 2% de Nd₂O₃, as quais foram utilizadas para o desenvolvimento do primeiro laser com este vidro, que opera em 1,077 µm. Finalmente, os resultados obtidos neste trabalho ampliam a possibilidade de se utilizar o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e fundido a vácuo para o desenvolvimento de novos lasers de estado sólido para o infravermelho próximo e médio, especialmente nos comprimentos de onda que são de interesse para a área biomédica.

Abstract

The aim of this work is the development and characterization of low sílica calcium aluminosilicate glasses doped with different rare earth ions (Nd³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺-Ho³⁺ and Eu^{2+}/Eu^{3+}) for fluorescent emission in the near and mid infrared. The samples were prepared under vacuum condition at about 1600 °C. Several techniques were used to study the obtained glasses, with special emphasis in the spectroscopic measurements like photoluminescence, life time and fluorescence quantum efficiency. The Photoacoustic Spectroscopy and the Thermal Lens Spectrometry were used to determine the thermo-optical properties of the samples, like fluorescence quantum efficiency as a function of the ions concentration. For the Nd₂O₃ doped glasses, the thermal lens method combined with complementary measurements with the thermal relaxation calorimetry and the optical interferometry was employed to determine the fluorescence quantum effciency as a function of temperature, between room temperature and 200 °C. The results were compared with those obtained with photoluminescence and life time in the same temperature range. In the present work the thermal lens model was modified to measure for the first time the fluorescence quantum efficiency of systems that present fluorescent emission from several energy levels. This model was applied in the samples doped with Tm³⁺. In addition, the influence of the purity of the raw materials used to make the glasses was evaluated in terms of the Tm³⁺ emission properties. One of the relevant results of this work is the fact that the $Tm^{3+}e Ho^{3+}$ ions in the glass presented fluorescent emission in the mid infrared, around 2.0 µm, which is the wavelength region of great interest for medical applications. Furthermore, a set of 2% of Nd₂O₃ doped samples was prepared to be used in the construction of the first laser with this glass, which is operating at 1.077 µm. Finally, The results in this work confirm once again previous studies of group that the low silica calcium aluminosilicate glass melted under vacuum condition and doped with rare earth ions could be used for the development of new solid state lasers for near and mid infrared spectral regions, specially in the wavelengths that are of interest for medical applications.

1 Introdução

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

Em particular, existe atualmente um grande interesse em lasers de estado sólido operando nas regiões entre 1,8 e 4,0 μ m para aplicações médicas, porque as energias das radiações destes comprimentos de onda são fortemente absorvidas pela água, que é a principal constituinte dos tecidos biológicos []. Lasers com comprimentos de onda em torno de 1,0 μ m, também são de interesse para esta área pois nessa região espectral tem-se a denominada "janela terapêutica"[], na qual os tecidos biológicos possuem um coeficiente de absorção óptica muito baixo.

Um dos desafios atuais a ser vencido é a obtenção de novos lasers para a região de comprimento de onda entre 1,8 μ m e 4 μ m que apresentem alta densidade de potência e que sejam de baixo custo, o que poderia permitir uma popularização do uso destes lasers na área médica. Certamente, a utilização de matrizes vítreas parece ser o caminho mais promissor para o desenvolvimento destes dispositivos, uma vez que os vidros são mais fáceis de serem obtidos e de menor custo se comparados aos cristais. Para a obtenção de lasers no infravermelho médio a partir de matrizes vítreas é necessário desenvolver vidros que sejam transparentes nesta região de comprimentos de onda. Desta forma, após a dopagem com íons fluorescentes, como aqueles da família dos elementos terras raras, a matriz não reabsorveria a emissão estimulada. Tentativas têm sido feitas utilizando-se vidros não-óxidos, como aqueles denominados de fluoretos e os calcogenetos, que por serem constituídos por íons pesados e, conseqüentemente, terem baixa energia de fônon (entre 400 e 500 cm⁻¹) apresentam alta transparência em toda a região do infravermelho médio; até aproximadamente 10 μ m no caso dos calcogenetos e até 7 μ m nos fluoretos. No entanto, esses vidros apresentam sérios

problemas de cristalização, limitando assim sua aplicação como meio ativo para laser de estado sólido de alta potência.

Os vidros óxidos convencionais poderiam ser uma opção interessante para a obtenção de lasers no infravermelho médio. Estes vidros, entre eles os silicatos, os boratos e os fosfatos, são mais resistentes ao choque térmico, têm maior condutividade térmica se comparados aos não-óxidos e apresentam alta temperatura de cristalização. Estas propriedades são determinantes em termos da operação laser, uma vez que a cavidade ressonante é um ambiente hostil que pode provocar degradação permanente no meio ativo, especialmente quando o regime de operação é em alta potência. Além disso, os vidros óxidos já vêm sendo utilizados como base para os meios ativos dos lasers de estado sólido comerciais que operam na região do infravermelho próximo até aproximadamente 1,5 µm. Isto fez com que estes materiais fossem largamente estudados nos últimos 40 anos, o que resultou num melhor conhecimento sobre suas propriedades físicas e químicas, principalmente aquelas que definem o funcionamento dos lasers. Por serem formados por ligações covalentes, ao contrário das ligações químicas dos vidros não-óxidos que são iônicas, os vidros óxidos apresentam alta resistência contra a degradação química, têm alta condutividade térmica e são obtidos mais facilmente. Portanto, isto facilitaria a utilização destes vidros para lasers no infravermelho médio. Entre as razões que têm impedido esta aplicação, a que mais tem sido considerada na literatura é a alta energia de fônon que eles apresentam, que varia entre 800 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹. Esta alta energia de fônon combinada com a presença de OH⁻ na estrutura do vidro é considerada como sendo o maior fator causador da baixa taxa de fluorescência no infravermelho médio da maioria dos vidros óxidos.

Há cerca de dez anos o GEFF – grupo de estudo dos fenômenos fototérmicos de deu os primeiros passos na tentativa de vencer este desafio de desenvolver um novo vidro óxido dopado com Terras Raras que pudesse ser utilizado como meio ativo para lasers no infravermelho médio a partir do vidro conhecido como aluminato de cálcio. A hipótese inicial foi baseada em três fatores principais: primeiro, suas propriedades físicas e químicas de interesse são em sua maioria superiores não só às dos vidros fluoretos, mas também àquelas dos vidros óxidos tradicionais como os silicatos, os fosfatos e os boratos, como pode ser visto na tabela 1.1; segundo, sua energia de fônon da ordem de 800 cm⁻¹ combinada com a fusão a vácuo, a que permite a remoção da água de sua estrutura, possibilita que o mesmo seja transparente no infravermelho até aproximadamente 5,0 μ m, de forma semelhante à safira; terceiro, aliando estas características à preparação de amostras dopadas com elementos terras

raras haveria a possibilidade de se obter vidros fluorescentes para o desenvolvimento de novos lasers para o infravermelho médio.

termieu e u durezu tumoem suo mostrudus:					
	Aluminato	Silicato	Fosfato	Fluoreto	Calcogeneto
Corte no	5,5	4	4,5	8	15
infravermelho (µm)					
Energia de Fônon	800	1000	1100	500	350
(cm ⁻¹)					
Condutividade	14,3 – 15,5	8,3 – 13	5,8 - 8,4	7,4 – 10	3,0
Térmica (mW/cmK)					
Dureza (GPa)	7,7-8,4	5 - 6, 6	1,9 - 4	1,8-2,1	4,1-4,9

 Tabela 1.1:. Transparência no infravermelho e energia de fônons de alguns vidros. A condutividade térmica e a dureza também são mostradas.

Os estudos iniciais no GEFF foram realizados em um vidro aluminato de cálcio modificado a partir da introdução de aproximadamente 7% em massa de sílica tendo a fusão a vácuo como característica específica do processo de preparação. Com esta formulação modificada o vidro é denominado de aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCA) e apresenta praticamente a mesma transparência óptica, assim como a mesma energia de fônon do vidro aluminato de cálcio. Nestes estudos iniciais [-] a partir da dopagem do vidro com Nd³⁺, Er³⁺ e Er³⁺-Yb³⁺ foram obtidas emissões fluorescentes no infravermelho próximo centradas em 1,06 µm e no infravermelho médio em torno de 2,8 µm, sendo que esta última é de grande interesse para as aplicações biomédicas. Foram realizadas nestas amostras uma série de estudos com técnicas espectroscópicas, como a fotoluminescência, a espectroscopia de lente térmica e a espectrofotometria convencional, além de medidas de suas propriedades térmicas, incluindo a investigação das temperaturas de transição vítrea e de cristalização. Nestes estudos observou-se não só a boa qualidade das amostras, mas também que a eficiência quântica de fluorescência dos íons de Nd³⁺ é alta e comparável à dos vidros comerciais atualmente utilizados para a fabricação de lasers para a região do infravermelho próximo. Os vidros co-dopados com Er³⁺-Yb³⁺ apresentaram significativa transferência de energia entre estes íons, privilegiando a fluorescência em torno de 2,8 µm. Enfatizamos que os trabalhos anteriores nas amostras dopadas com Nd, Er e Er-Yb resultaram em diversas teses de doutorado e dissertações de mestrado, tanto no Instituto de Física da USP de São Carlos[-], com o qual o grupo GEFF mantém colaboração desde 1996, como aqui no (DFI-UEM) [,]. Com os resultados obtidos nesta fase inicial dos estudos o grupo conseguiu a partir de um projeto PADCT montar a estrutura de obtenção das amostras no DFI-UEM. É

importante mencionar que o grupo já obteve a concessão da patente deste vidro, concedida pelo INPI em 2002 [].

Esta é a primeira tese de doutorado do grupo nesta linha de pesquisa, que envolveu desde a participação na construção do forno a vácuo para a preparação das amostras dopadas com vários elementos da família dos íons terras raras (Nd³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺-Ho³⁺ e Eu²⁺/Eu³⁺), até a caracterização dos vidros com diversos métodos, e o estudo da influência da pureza da matéria prima utilizada sobre as propriedades de emissão. Em especial, os íons Tm³⁺e Ho³⁺, como veremos, têm como característica principal a possibilidade de emissão fluorescente na região do infravermelho médio em torno de 2,0 µm. Além disso, preparamos uma série de amostras dopadas com 2% em peso de Nd₂O₃, as quais foram utilizadas para o desenvolvimento do primeiro laser com este vidro, que opera em 1,077 µm.

A caracterização das amostras foi realizada a partir da combinação de diversas técnicas, com ênfase nas medidas espectroscópicas como luminescência, tempo de vida do estado excitado e a eficiência quântica de fluorescência. Entre estes métodos a Espectroscopia Fotoacústica e a Espectroscopia de Lente Térmica foram utilizadas para a determinação das propriedades ópticas e térmicas das amostras, em especial a eficiência quântica de fluorescência em função da concentração dos íons dopantes. Em razão das características espectroscópicas de cada íon, que exigiram a utilização de um número amplo de métodos de caracterização, os experimentos foram realizados não só em nosso grupo na UEM, mas também no Instituto de Física da USP de São Carlos e da Unicamp. Ainda em função do grande número de técnicas utilizadas, optamos por apresentar as possíveis justificativas e/ou vantagens de cada um deles à medida que for sendo apresentado. Chamamos atenção para o fato de que realizamos uma adaptação no modelo teórico da espectroscopia de lente térmica para que a mesma pudesse ser empregada pela primeira vez para a determinação da eficiência quântica de fluorescência de sistemas nos quais as emissões fluorescentes podem ocorrer a partir de vários níveis de energia.

Antes de estabelecermos os objetivos específicos desta tese, como o foco principal está relacionado à obtenção de um novo vidro que seja candidato para o desenvolvimento de lasers para aplicação na área biomédica, faremos uma breve descrição sobre as propriedades ópticas dos tecidos biológicos e como os lasers no infravermelho médio são usados nas aplicações médicas. Em seguida, serão apresentadas as principais transições ópticas dos íons Nd³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺ de interesse neste trabalho.

1.1 Propriedades ópticas dos tecidos biológicos

A maior parte dos tecidos humanos contém entre 70 e 80% de água; o que faz com que o seu coeficiente de absorção óptica seja muito próximo ao da água. Isto faz com que a região do infravermelho, onde a água tem alta absorção óptica, seja importante em termos da escolha do comprimento de onda da radiação laser a ser empregada nos procedimentos de tratamentos das doenças ou para a melhoria da estética. A partir da região do ultravioleta até o visível, a absorção óptica dos tecidos biológicos é determinada pela presença dos ácidos nucléicos (em torno de 260 nm), das proteínas (em torno de 280 nm), da hemoglobina (entre 380 e 600nm) e da melanina (com absorção óptica em todo o visível e especialmente no ultravioleta). A Figura 1.1 apresenta o coeficiente de absorção óptica da água[] e de alguns componentes biológicos[,,].



Figura 1.1: Coeficiente de absorção óptica da água, e dos principais componentes biológicos[]

Como dito anteriormente, a região em torno de 1,0 µm, onde a absorção óptica é fraca, é chamada "janela terapêutica". A propagação do feixe laser no tecido biológico depende do tipo do tecido e do comprimento de onda do laser. Quanto maior o coeficiente de absorção óptica de um determinado laser, menor a sua penetração no tecido. O comprimento de penetração é definido por:

$$l = \frac{1}{A}$$

Em que *A* é o coeficiente absorção óptica. Este fator muitas vezes define o comprimento de onda mais apropriado para um dado procedimento médico.

Em aplicações cirúrgicas a energia do laser é absorvida pelo tecido resultando no aquecimento dos mesmos. Os resultados obtidos mostram claramente dois casos extremos. Um coeficiente de absorção óptica muito elevado associado a uma irradiação intensa já faz com que a superfície do tecido se aqueça acima da temperatura de transição de fase(líquidovapor) da água, ou seja, o tecido é lesionado []. Por outro lado, um coeficiente de absorção óptica muito fraco e um coeficiente de difusão térmica elevado, associado a uma densidade de irradiação fraca, leva apenas a um aquecimento do tecido sem provocar lesão no mesmo [].

Os efeitos da radiação laser nos tecidos biológicos devidos à ação térmica podem ser classificado em três grupos: *necrose*, *vaporização* e *hemostasia* [].

Necrose

Podemos distinguir a hipertermia e a necrose de coagulação. A hipertermia ocorre em temperatura moderada, de 42 a 47 °C, que provoca uma necrose retardada pela desnaturação de moléculas muito sensíveis, principalmente as enzimas, o que é uma vantagem, pois as células tumorais são freqüentemente menos resistentes se comparadas com aquelas de um tecido normal (pH modificado, hipóxia). O método que produz uma hipertermia utiliza um laser por meio endoscópico e afeta um volume de tecido bem definido. Um total de 3 ou 4 fibras ópticas, acopladas a um laser, cuja radiação é pouco atenuada pelo tecido (por exemplo Nd:YAG), permite a obtenção de zonas de hipertermia com diâmetro que alcança 30 mm[].

100°C. Todos os tecidos são então deteriorados, e a necrose é imediata. A vantagem deste procedimento comparando com a hipertermia é a rapidez da ação.

Vaporização

Neste procedimento o objetivo é remover um tecido indesejável ou fazer um corte. A temperatura neste caso deve ultrapassar 100°C. A água contida nos tecidos é transformada em vapor e os resíduos sólidos são carbonizados e conseqüentemente ejetados. Portanto o laser

para este fim deve ser fortemente absorvido pela água e conseqüentemente pelo tecido. Os lasers de CO_2 e de Ho:YAG têm sido os mais indicados para este procedimento.

Hemostasia (interrupção de sangramento)

Como outros métodos de elevação de temperatura, o tratamento por laser produz uma hemostasia imediata. Esta ocorre graças à formação de coágulos gerados termicamente e ao encolhimento do colágeno dos tecidos ao redor. Às vezes, a hemostasia é a única intervenção desejável (úlceras gástricas sangrantes, por exemplo) mas, ela é sempre acompanhada de vaporização de parte dos tecidos e da água. No caso de remoção de grandes quantidades de tecido, que exigem grandes cortes, para que o tecido vizinho não seja afetado deve-se escolher uma radiação laser que não penetre profundamente no tecido. Os lasers de Er:YAG e Ho:YAG também são os mais adequados para este procedimento.

1.2 Aplicações

As aplicações médicas dos lasers estão principalmente nas especialidades de cardiologia, dermatologia (cirurgia plástica) e oftalmologia[]. A seguir descreveremos algumas aplicações médicas dos lasers que operam na região do infravermelho médio (IVM).

1.2.1 Revascularização Transmiocárdia (RTM)

Este procedimento cirúrgico é baseado no laser, com o qual pequenos orifícios são produzidos no coração possibilitando que o sangue circule melhor pelo tecido. Após esta intervenção o paciente que sofre de insuficiência cardíaca apresenta diminuição na dor.

Na RTM padrão, o coração do paciente é exposto por um corte no lado esquerdo do peito da ordem de 10 a 15 cm. O cirurgião faz os orifícios com o laser no miocárdio do ventrículo esquerdo. Os pulsos do laser são sincronizados com as batidas do coração, de modo que o orifício é feito no momento em que o coração do paciente está cheio de sangue. Sendo assim, o cirurgião evita que o paciente passe por uma arritmia e que o laser atinja outros tecidos. Dependendo do grau de insuficiência cardíaca do paciente o cirurgião pode realizar de 20 a 40 orifícios no miocárdio. Esses atuam como novos vasos levando sangue rico em oxigênio ao músculo do coração. O procedimento pode ser visto na Figura 1.2.



Figura 1.2: Visualização do procedimento de RTM.[]

O primeiro laser utilizado em RTM foi o laser de CO_2 , mas ele vem sendo substituído por lasers de Ho³⁺. Este último permite a utilização de uma nova técnica menos invasiva que a RTM. Esta técnica é subcutânea e o feixe laser é transmitido por meio de um cateter de fibra óptica. O cateter é inserido no ventrículo esquerdo, via artéria femural e os orifícios são feitos de dentro para fora do coração. A Figura 1.3 mostra um esquema do procedimento e no detalhe, podem ser vistos os orifícios sendo abertos no músculo[].



Figura 1.3: Técnica subcutânea para RTM. []

Neste procedimento o laser de érbio também poderia ser usado, porém uma grande vantagem do laser de Ho³⁺ é que ele pode ser transmitido por uma fibra óptica de sílica,

enquanto que o laser de Er³⁺ necessita de fibra de safira ou de vidro calcogeneto, que ainda não têm tecnologias de fabricação tão bem dominadas quanto à das fibras de sílica.

1.2.2 Termo-terapia induzida a laser

A termo-terapia induzida a laser (TTIL) é uma técnica menos invasiva que foi desenvolvida recentemente para a destruição local de tumores em órgãos sólidos [,,,]. O fígado é o órgão mais freqüentemente acometido por tumores metastáticos, especialmente do câncer coloretal, que é uma das principais causas de óbito na população.

Os Aplicadores de Laser de baixa potência, que transmitem a energia do feixe usando finas fibras ópticas, induzem uma área bem definida de necrose coagulativa []. Isto causa a destruição do tumor pela aplicação direta da energia térmica, limitando substancialmente o dano das estruturas vizinhas.

Usualmente a Imagem por Ressonância Magnética (IRM) tem provado ser um instrumento clínico ideal para o exato posicionamento das fibras ópticas para se atingir o alvo de interesse, monitorando em tempo real os efeitos de aquecimento e a subseqüente avaliação da extensão da necrose de coagulação induzida. A Figura 1.4 mostra o esquema básico da técnica de TTIL.



Figura 1.4: Ilustração esquemática da técnica TTIL []

Para apresentar melhor está técnica, na Figura 1.5[] temos uma imagem por ressonância magnética de um paciente de 66 anos de idade, com tumor metastático de um carcinoma coloretal no fígado, mostrado pelas setas da figura.



Figura 1.5: Tomografia de um paciente antes da TTIL. []

A coagulação via laser foi realizada usando um laser de Nd:YAG, da marca Dornier Medilas 5060, Martin MY 30. Para um procedimento efetivo com a técnica TTIL foi desenvolvido um aplicador difusor espacial e um kit de aplicação para tratamento percutâneo. Com este dispositivo o feixe laser com comprimento de onda em 1064 nm é transmitido até o tecido. Em uma fibra de sílica de 400 µm de diâmetro com uma cápsula de vidro protetora de 1,4 mm de diâmetro, o feixe laser é emitido a uma distância efetiva de 12 a 15 mm. O feixe laser deste comprimento de onda penetra profundamente no tecido biológico, no qual a fotoabsorção e a condução de calor levam ao surgimento de efeitos coagulativos e de aquecimento. A destruição do tecido pode ser imediata ou retardada. Na Figura 1.6 vemos o resultado deste procedimento.



Figura 1.6: Tomografia do paciente após a TTIL []

De acordo com o autor [], necrose de coagulação induzida por laser pouco intensa e nitidamente delineada é presumidamente um sinal da destruição total de um tumor com uma margem de 5 mm de segurança ao redor da lesão primária.

1.3 Alguns sistemas laser no infravermelho de interesse neste trabalho, Nd³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺

Apresentaremos nesta seção as transições ópticas previstas para os íons Nd³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺. Esses foram os íons cujas transições fluorescentes foram avaliadas em termos de suas potencialidades para o desenvolvimento de lasers.

1.3.1 Infravermelho próximo

1.3.1.1 O sistema laser de Nd³⁺

Snitzer, em 1961 [], desenvolveu o primeiro laser de neodímio utilizando um vidro como matriz. No mesmo ano, foi também construído o primeiro laser de cristal dopado com Nd³⁺[]. O neodímio tornou-se o mais importante meio ativo para lasers tanto em cristais como em vidros, devido à alta eficiência da transição que ele apresenta em torno de 1,06 µm. Imediatamente após o primeiro laser de vidro obteve-se um laser de fibra dopada com neodímio em 1963[] e um amplificador óptico em 1964[]. Estes novos dispositivos operavam somente no modo pulsado e eram bombeados com lâmpadas. A utilização de lâmpada para a excitação do meio ativo provoca aquecimento no sistema exigindo que a refrigeração seja eficiente. O processo de refrigeração em geral é realizado a partir da circulação de água que envolve a cavidade do laser. Com isso, as dimensões e os materiais (bombas, filtros de água, mesa, etc) necessários para a operação de um laser deste tipo fazem com que o referido equipamento seja de grande porte.

Atualmente, com o uso de lasers de diodo operando na região em torno de 800 nm, disponíveis no mercado a baixo custo, as dimensões dos lasers de estado sólido vêm diminuindo drasticamente, uma vez que o bombeio neste caso fica mais seletivo se comparado ao que ocorre quando se utiliza a lâmpada de disparo. O diagrama de níveis de energia para o íon de Nd³⁺ mostrado na Figura 1.7. ilustra as transições fluorescentes que podem ocorrer a partir do nível ${}^{4}F_{3/2}$.



Figura 1.7: Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Nd³⁺

A seta para cima indica o bombeio a partir de um laser de diodo, e as setas para baixo são as emissões. A transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ é a mais eficiente e ocorre em torno de 1,06 µm.

1.3.2 Sistema laser de Ho³⁺

O primeiro laser de Ho³⁺ foi desenvolvido em 1965[,] utilizando-se a transição eletrônica ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$. O meio ativo deste laser era um cristal de Ho:YAG, que também era bombeado por lâmpada. Para a operação do laser era necessário resfriar o meio ativo com nitrogênio líquido. Foi observado também pelos mesmos pesquisadores que a co-dopagem com os íons Er^{3+} ou Cr^{3+} facilitava a ação laser. Isto ocorre devido ao fato de que os íons Er^{3+} ou Cr^{3+} absorvem a luz de bombeio mais eficientemente que o Ho³⁺ e a partir das transferências de energia entre $\mathrm{Er}^{3+} \rightarrow \mathrm{Ho}^{3+}$ ou $\mathrm{Cr}^{3+} \rightarrow \mathrm{Ho}^{3+}$ os íons Ho³⁺ são excitados e podem emitir mais eficientemente no infravermelho médio. A Figura 1.8 apresenta um diagrama esquemático dos possíveis mecanismos envolvidos.



Figura 1.8: Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons Cr³⁺, Er³⁺ e Ho³⁺.

Somente em 1986[,] foi desenvolvido um laser de Ho³⁺ que opera em modo contínuo. Este laser utilizava como fonte de bombeio um laser de Kriptônio operando em 647 nm, o qual bombeava o Cr³⁺ na banda de absorção ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$. O meio ativo era um cristal de Cr,Tm,Ho:YAG. Após a excitação, os íons de Cr³⁺ transferem a energia absorvida para os íons Tm³⁺, populando o nível ${}^{3}H_{4}$ do Tm³⁺. Devido ao mecanismo de relaxação cruzada ${}^{3}H_{4}, {}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}F_{4}, {}^{3}F_{4}$, presente nos íons Tm³⁺, o nível ${}^{3}F_{4}$ era excitado. Após este processo ocorre a transferência de energia $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$. Estes mecanismos podem ser vistos na Figura 1.9.



Figura 1.9: Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons Cr³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺.

O primeiro laser de Ho³⁺ com fonte de bombeio a partir de um laser de diodo em torno de 800 nm e operando em modo contínuo foi desenvolvido em 1987[,]. O meio ativo utilizado

foi um cristal de Tm,Ho:YAG. Com a utilização do laser de diodo a fonte de bombeio coincide com a banda de absorção ${}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}H_{4}$ do Tm³⁺, conforme ilustra a figura 1.10.



Figura **1.10**: Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons Tm³⁺ e Ho³⁺, e dos mecanismos de bombeio utilizando laser de diodo e de relaxação cruzada.

Este último sistema utilizando laser de diodo como fonte de bombeio vem sendo muito utilizado atualmente, pois ele reduz as dimensões dos lasers e também o custo dos mesmos [].

Referências

- 1. Maiman, T.H., "Stimulated Optical Radiation in Ruby", Nature, 187, 493-494 (1960)
- Lenz, P., "The use of lasers in medicine: Physical bases and practical considerations" 18, 7, 165-178 (1996)
- Baesso, M.L., Bento, A.C., Andrade, A.A., et al., "Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids", Phys. Rev. B, 57 (17), 10545-10549 (1998)
- de Souza, D.F., Zonetti, L.F.C., Bell, M.J.V., et al., "On the observation of 2,8μm emission from diode-pumped Er³⁺ and Yb³⁺ doped low silica calcium aluminate glasses", Appl. Phys. Lett, **74** (7), 908-910 (1999)
- de Souza, D.F., Sampaio, J.A., Nunes, L.A.O., et al., "Energy transfer and the 2,8μm emossion of Er³⁺- and Yb³⁺-doped low silica content calcium aluminate glasses", Phys. Rev. B, 62 (5), 3176-3180 (2000)
- Baesso, M.L., Bento, A.C., Miranda, L.C.M., et al. "Rare-earth doped low sílica calcium aluminosilicate glasses for near and mid Infrared applications", J. Non-Cryst. Solids, 276 (1-3), 8-18 (2000)
- Pecoraro, E., Sampaio, J.A., Nunes, L.A.O., et al., "Spectroscopic properties of water free Nd₂O₃-doped low sílica calcium aluminosilicate glasses", J. Non-Cryst. Solids, 277 (2-3), 73-81 (2000)
- J.A. Sampaio,"Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃" Tese apresentada ao instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Aplicada". (2001)
- Sampaio, J.A., "Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terrasraras", Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Física Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (1997).
- 10. Pecoraro, E., "Estudo espectroscópico de vidros base de aluminato de cálcio dopados com Nd³⁺ e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺, Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.", Institudo de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (1999)

- 11. de Souza, D.F. "Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com Er³⁺:Yb³⁺ e Tm³⁺:Ho³⁺", Tese apresentada ao instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Aplicada". (2000)
- 12. Zonetti, L.F.C., "Espectroscopia óptica de vidros dopados com Er³⁺ e Yb³⁺", Tese apresentada ao instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Aplicada". (1999)
- 13. Duarte, A.R., "Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros aluminato de cálcio dopados com Nd₂O₃ através da espectroscopia de lente térmica", Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (1999)
- 14. Peliçon, E.J., "Aplicação da espectroscopia de lente térmica para a determinação da eficiência quântica de fluorescência de sólidos em função da temperatura", Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2001)
- 15. Baesso, M.L., Bento, A.C., Sampaio, J.A., de Souza, D.F., "Low silica calcium aluminate glass as a fluorescent source includes silica glass doped with rare earth ions to enhance transmission. 2001." Patente: Privilégio e Inovação. n. N BR9903163-A, "Vidro aluminato de cálcio com emissão no infravermelho". 09 de jul. de 1999 (Depósito); 02 deset. de 1999 (Exame); 06 de mar. de 2001 (Concessão).
- 16. Hale, M., Querry, M.R., "Optical constants of water in 200 nm to 200 μm wavelength.", Appl. Optics, 12, 555-563 (1973)
- Cheong, W., Prahl, S.A., Welch, A.J., "A review of the optical properties of biological tissues", IEEE J. Quantum Electron, 26, 2166-2185 (1990)
- Blanc, D., Colles, M.J., "Transmission measurements on various tissue samples between 1064 and 2000 nm", Lasers Med. Sci., 5, 71-75 (1990)
- 19. Oraevsky, A.A., Letokhov, V.S., Ragimov, S.E., et al, "Spectral properties of human atherosclerotic blood vessel walls", Lasers Life Sci., 2, 275-288 (1988)
- 20. McKenzie, H "How far does thermal damage extend beneath the surface of CO₂ laser incision? ", Phys. Med. Biol., 28, 905-912 (1983)
- Sturesson, C., Andersson-Engels, S., "A mathematical model for predicting the temperature distribution in laser-irradiated hyperthermia. Experimental evaluation and applications", Phys. Med. Biol. 40, 2037-2052 (1995).

- 22. Masters, A., Steger, A.C., Lees, W.R., et al, "Interstitial laser hyperthermia: a new approach for treating liver metastases", Br. J. Cancer, 66, 518-522 (1992)
- 23. Kincade, K., Laser Focus World, 32, 73 (1996)
- 24. http://www.cardiogenesis.com
- Domkowski, P.W., Hughes, C.G., et al, "Lasers in cardiothoracic surgery", Optics & Photonics News, 12, 7, 36-41 (2001)
- 26. Bown, S.G., "Phototherapy of tumors", World J. Surg., 7, 700-709 (1983)
- 27. Anzai, Y., Lufkin, R.B., Castro, D.J., et al., "MR imaging-guided interstitial Nd:YAG laser phototherapy: dosimetry study of acute tissue damage in an vivo model.", J. Magn. Reson. Imaging, 1, 553-559 (1991)
- 28. Amin, Z., Donald, J.J., Masters, A., et al., "Hepatic metastases: interstitial laser photocoagulation with real-time US monitoring and dynamic CT evaluation of treatment, Radiology, 187, 339-347 (1993)
- 29. Thomas, J.V., et al., "Laser-induced thermotherapy of malignant liver tumors", European J. Ultrasound, 13, 117-127 (2001)
- 30. Snitzer, E., "Optical maser action of Nd³⁺ in a barium crown glass", Phys. Rev. Lett.,
 7, 444-446 (1961)
- Johnson, L.F., and Nassau, K., "Infrared fluorescence and stimulated emission of Nd³⁺ in CaWO₄", Proc. IRE, 49, 1704-1706 (1961)
- 32. Snitzer, E., "Neodymium glass laser", in Third International Conference on Quantum electronics, Vol. 1 (P. Grivet and Bloembergen, eds.) Columbia University Press, New York, 1963, pp. 999-1019.
- 33. Koester, C.J., and Snitzer, E., "Amplification in a fiber laser", Appl. Opt., 3, 1182-1186 (1964)
- 34. Johnson, L.F., Geusic, J.E. and Van Uitert, L.G., Appl. Phys. Lett., 7, 127 (1965)
- Duczynski, E.W., Huber, G., Ostroumov, V.G., Shcherbakov, I.A., Appl. Phys. Lett.,
 48, 1562 (1986)
- 36. Fan, T.Y., Huber, G., Byer, R.L., Mitzscherlich, P., Opt. Lett., 12, 678 (1987)
- 37. Elder, I.F., Payne, M.J.P., "Lasing in diode-pumped Tm:YAP, Tm,Ho:YAP and Tm,Ho:YLF", Optics. Commun., **145**, 329-339 (1998)

2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi a preparação e a caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio fundidos a vácuo e dopados com íons terras raras, para emissão fluorescente no infravermelho próximo e médio. Foram preparadas amostras dopadas com Nd_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Eu_2O_3 e ainda amostras co-dopadas com $Tm^{3+}-Ho^{3+}$.

A caracterização foi realizada com as técnicas: Espectroscopia de Lente Térmica (ELT), Espectroscopia Fotoacústica (EF), Fotoluminescência (F), Espectrofotometria (E), Difração de Raio-X, Energia Dispersiva de Raios (EDX), Bombeio-Prova (pump-probe) (BP), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Interferometria Óptica (IO), Magnetização (M) e Calorimetria de Relaxação Térmica (CRT).

Os objetivos específicos foram:

Para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Nd₂O₃, determinar: *Em temperatura ambiente*

Os espectros de absorção óptica;

A eficiência quântica de fluorescência utilizando a Espectroscopia Fotoacústica;

O tempo de vida e a eficiência quântica a partir do método de Judd-Ofelt;

Em função da temperatura

A eficiência quântica de fluorescência utilizando a ELT no intervalo entre 23°C a 180°C;

Os espectros de emissão e tempo de vida no intervalo entre 23°C a 180°C. Determinar os espectros de absorção de estado excitado e emissão estimulada; Avaliar a emissão laser em 1,077µm;

Para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Tm_2O_3 , determinar:

Os espectros de absorção óptica;

Os espectros de fotoluminescência, o tempo de vida e os parâmetros de Judd-Ofelt;

A eficiência quântica de fluorescência com a ELT em 790 e 1,09 $\mu m;$

A fotoluminescência na região do visível utilizando excitação no infravermelho próximo (via conversão ascendente de energia);

Para as amostras dopadas com 4% de Tm₂O₃ e co-dopadas com diferentes concentrações de Ho₂O₃, determinar:

Os espectros de absorção óptica para as amostras dopadas com Ho2O3;

O espectro de emissão para as amostras dopadas com Ho₂O₃;

Os espectros de emissão para as amostras dopadas com Tm_2O_3 e co-dopadas com Ho_2O_3 ;

Para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Tm₂O₃ preparadas com reagentes com grau de pureza de 99%, determinar:

A influência do grau de pureza nas propriedades de emissão e termo-ópticas.

Para as amostras dopadas com Eu₂O₃, determinar:

Os espectros de absorção óptica; Os espectros de fotoluminescência; A proporção de Eu²⁺ e Eu³⁺ na amostra;

3 Considerações Gerais

3.1 Elementos terras raras

Os elementos terras-raras correspondem à série dos lantanídeos, com número atômico entre 57 e 71, incluindo o escândio (número atômico 21) e o ítrio(número atômico 39). O termo terra-rara provém da dificuldade de separação destes elementos dos outros minerais quando estes são encontrados na natureza. Devido a isto somente a partir da década de 50 do século XX foi dominada a técnica de separação destes elementos de forma a obtê-los suficientemente puros, e com isso foi possível realizar pesquisa básica para a determinação de suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc.

3.1.1 Propriedades Gerais

Os elementos terras raras possuem a maioria dos seus elétrons formando uma camada completa semelhante à do gás raro, xenônio $5s^2 e 5p^6$, opticamente inativa. Possui também a camada *4f*, sendo esta preenchida sucessivamente, à medida que o número atômico aumenta. Com esta camada *4f* incompleta, existe um número de níveis *4f* não ocupados, que podem ser ocupados a partir da excitação óptica.

Do ponto de vista óptico podemos dizer que a propriedade mais importante dos elementos terras-raras, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, é que eles apresentam a camada 4f incompleta. Como podemos ver na Figura 3.1[3.5], a camada 4f incompleta possuí uma dependência radial distinta se comparada aos orbitais 6s, 5p e 5s. Como resultado do menor valor esperado do raio atômico, temos o efeito de blindagem da camada 4f realizada pelos elétrons externos a ela. Como conseqüência, os elétrons 4f

sofrem pouca influência do campo cristalino da matriz e podem ser tratados, em primeira aproximação, como colóides ou íons livres no vidro.



Figura 3.1: Funções de onda radiais das camadas eletrônicas 4f, 5s e 5p.

A distribuição eletrônica dos elementos terras-raras está apresentada na tabela 01, em que: $[Ar] = 1s^2 2s^2 3s^2 3p^6$, $[Kr] = 1s^2 2s^2 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$, e $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$.

Elemento	Configuração eletrônica
Sc (21)	$[Ar] 4s^2 3d^1$
Y(39)	$[Kr] 5s^2 4d^1$
La(57)	[Xe] $6s^2 5d^1$
Ce(58)	[Xe] $6s^2 4f^2$
Pr (59)	[Xe] $6s^2 4f^3$
Nd (60)	[Xe] $6s^2 4f^4$
Pm(61)	[Xe] $6s^2 4f^5$
Sm (62)	[Xe] $6s^2 4f^6$
Eu (63)	[Xe] $6s^2 4f'$
Gd(64)	[Xe] $6s^2 4f' 5d^1$
Tb(65)	[Xe] $6s^2 4f^9$
Dy(66)	[Xe] $6s^2 4f^{t0}$
Ho(67)	[Xe] $6s^2 4f^{11}$
Er(68)	[Xe] $6s^2 4f^{l^2}$
Tm(69)	[Xe] $6s^2 4f^{l3}$
Yb (70)	[Xe] $6s^2 4f^{4}$
Lu(71)	[Xe] $6s^2 4f^{4} 5d^{1}$

Tabela 01 – Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.

Podemos observar que dentre os terras-raras o Yb e o Lu possuem a camada 4f completa. Os elementos Sc, Y e La possuem respectivamente os orbitais 3d, 4d e 5d parcialmente preenchidos, sendo todos internos aos orbitais $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$.[3.5]

Devido às camadas externas totalmente preenchidas, estes elementos não apresentam muita diferença do ponto de vista químico. Entretanto este efeito de blindagem é importante na definição das propriedades físicas, por exemplo, na formação das estruturas cristalinas, nas propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento dos elétrons da camada *4f* e principalmente nas propriedades ópticas.

Os elementos terras raras podem apresentar estados de oxidação +2, +3 e +4. Os estados de oxidação +2 e +3 apresentam semelhanças, porque os íons possuem a mesma configuração eletrônica e sua camada incompleta é *4f*. Entretanto, a camada opticamente ativa dos íons divalentes é a mais externa e desta forma, possibilita intensas interações com o meio, fazendo com que ocorram bandas largas e intensas, tanto de emissão quanto de absorção.

3.1.2 Características ópticas dos terras raras 3+

Como foi dito anteriormente, os elétrons da camada 4f dos íons terras-raras trivalentes possuem intensa blindagem devido aos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Isto possibilita que os terras raras não sofram influência significativa do campo cristalino das matrizes onde são incorporados. Em conseqüência da camada 4f incompleta, os íons terras-raras apresentam grande número de níveis de energia podendo gerar bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta, dependendo da matriz em que estão incorporados. Podemos observar isso na Figura 3.2.[3.5]

Estas transições eletrônicas nos íons terras-raras 3+ ocorrem entre estados da configuração 4f. Muitas destas transições são atribuídas ao mecanismo de transição de dipolo elétrico. A explicação destas observações experimentais de transições eletrônicas de dipolo elétrico entre estados 4f foi dada por B. Judd [3.5] e G. Ofelt [3.5], que consideraram estas transições nos íons terras-raras +3 como devidas às misturas de estados da configuração $4f^{N}$, 5d e 5g. Desta forma, foi introduzido o conceito de transição de dipolo



elétrico forçado, e assim as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente quanto quantitativamente.

Figura 3.2: Níveis de energia dos íons terras raras em função do número q de elétrons 4f. Níveis excitados freqüentemente mostrando luminescência são indicados por um triângulo. Os níveis excitados que correspondem às transições hipersensíveis a partir do estado fundamental são marcadas com um quadrado[3.5].

8

9

12

11

10

13

Gd

7

Εu

6

Sm

5

Pr

q = 2

Nd

3

3.1.3 Estrutura eletrônica

Um tratamento padrão para a Hamiltoniana do íon livre ($H_{ion \ livre}$) é aplicar a aproximação de campo central, em que o elétron é considerando como se movendo independentemente em um potencial esfericamente simétrico formado pelo núcleo e pelo potencial médio devido a todos os outros elétrons. As soluções para este problema podem ser separadas em um produto de uma função de onda radial e uma função de onda angular. A solução radial depende do potencial e a simetria esférica assegura que a componente angular seja aproximadamente idêntica à do átomo de hidrogênio, e pode ser descrita por harmônicos esféricos.

Devido a estas soluções serem construídas por estados hidrogenóides, o momento angular orbital *L* e o spin total *S* são "bons" números quânticos (isto é, auto-valores exatos da Hamiltoniana). *L* e *S* são os vetores-soma dos números quânticos orbital e de spin para todos os elétrons da camada 4*f* do íon. Cada elétron *f* contribui com número quântico orbital igual a 3 e spin ½. O momento angular orbital total é especificado pelas letras *S*, *P*, *D*, *F*, *G*, *H*, *I*, *K*, ... para representar L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ..., respectivamente.

O Acoplamento Russel-Saunders (acoplamento *L-S*) é freqüentemente usado para determinar os estados de energia dos lantanídeos e actinídeos. Neste esquema *L* e *S* são adicionados vetorialmente para formar o momento angular total *J*, e os estados são mostrados na forma 2S+1LJ. Os números quânticos (*L*, *S*, *J*) definem a configuração, sendo todos degenerados na aproximação de campo central, como ilustrado na Figura 3.3[3.5]



Figura 3.3: Esquema dos níveis de energia.

Aplicando a interação eletrostática entre os elétrons f, tem-se a primeira abertura dos níveis de energia. A interação eletrostática é usualmente tratada usando o método de operadores tensoriais de Racah[3.5], enquanto a parte radial é tratada a partir das integrais de Slater para as funções de onda de um elétron. A Figura 3.3 mostra como a interação eletrostática levanta a degenerescência angular e produz um espectro de estados cujas energias agora dependem de L e S, mas não de J.

Seguindo na seqüência dos termos da Hamiltoniana perturbativa temos a interação spin-órbita, a maior das interações magnéticas. O termo da interação spin-órbita abre a degenerescência do momento angular e abre os termos *LS* em níveis *J*.

3.1.4 Terra rara Túlio

O terra rara Túlio é de grande interesse para a fabricação de laser de estado sólido, em especial devido à transição ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ próxima de 2µm. Esta transição é de grande interesse pois apresenta banda larga com possibilidade de sintonia para operar entre 1,65 µ m e 2,05 µm, abrangendo as absorções de importantes moléculas como vapor de água(1,88 µm, 1,91 µm), água líquida (1,94 µm) e dióxido de carbono (1,96 µm, 2,01 µm e 2,06 µm). Assim, lasers nestes comprimentos de onda podem também ser utilizados como sensores.[3.5]

Outra possibilidade, a partir da conversão ascendente de energia é obter laser azul, que é de grande importância, uma vez que ele pode ser empregado em campos tão diversos quanto comunicações submarinas e armazenamento óptico de informações.[3.5]

O elemento Túlio é representado na tabela periódica dos elementos químicos com o símbolo Tm, seu número atômico é 69 e ele apresenta a seguinte configuração eletrônica: [Xe] $4f^{i3} 6s^2$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{i3} 6s^2$. Este elemento terra-rara pode apresentar estados de oxidação +3 e +2. Utilizaremos para nossas análises apenas o estado de oxidação +3, que é o estado de oxidação que ele apresenta em nosso vidro. Por possuir 13 elétrons na camada 4f, quando o elemento perde 3 elétrons, esta permanece com 12 elétrons dos possíveis 14 da camada f. Desta forma o cálculo dos níveis de energia trata o Túlio como tendo dois "buracos" opticamente ativos e não 12 elétrons.

A descrição dos níveis de energia em termos da notação espectroscópica é realizada na seguinte forma:

^{2S + 1}L _J' Em que: S é o spin total;

J é o momento angular total;

L é o número quântico secundário.				
$L = \Sigma I$	ml			
$S = \Sigma ms$				
$J = S - L , S - L + 1, \dots, S + L $				
Os valores das energias e dos comprimentos de onda foram obtidos da referência[3.5]:				
${}^{1}S_{0}$	73.577 cm ⁻¹	136 nm		
$^{1}D_{2}$	27.900 cm ⁻¹	358 nm		
$^{1}G_{4}$	21.300 cm ⁻¹	470 nm		
$^{1}\mathrm{I}_{6}$	34.900 cm ⁻¹	286 nm		
${}^{3}P_{0,1,2}$	35.500 cm ⁻¹ (281 nm	$36.500 \text{ cm}^{-1} (273 \text{ nm})$)38.250 cm ⁻¹ (261 nm)	
${}^{3}F_{2,3,4}$	15.100 cm ⁻¹ (662 nm)14.500 cm ⁻¹ (689 nm)	5.850 cm ⁻¹ (1,709 μm)	
${}^{3}\text{H}_{4,5,6}$	12.700 cm ⁻¹ (787 nm)8.300 cm ⁻¹ (1,205 μm)	³ H ₆ (estado fundamental)	

Na tabela 02 [3.5] temos as possíveis transições do íon Tm^{3+} , e os respectivos níveis de energia de cada transição.

$^{3}F_{4} \rightarrow ^{3}H_{6}$	1,8 μm
$^{3}\text{H}_{5} \rightarrow ^{3}\text{H}_{6}$	1,22 μm
$^{3}\text{H}_{4} \rightarrow ^{3}\text{H}_{5}$	2,35 μm
$^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{F}_{4}$	1,46 µm
$^{3}H_{4} \rightarrow ^{3}H_{6}$	800 nm
$^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{4}$	1,17 μm
$^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{5}$	780 nm
$^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	480 nm
$^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	360 nm

Tabela 02: Possíveis transições do íon Tm³⁺

3.1.5 Terra rara Neodímio

O interesse pelo elemento terra-rara Neodímio vem do fato deste ser um sistema laser de quatro níveis, tanto em matrizes vítreas quanto em matrizes cristalinas. Em um sistema laser de três níveis, pode ocorrer reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o nível fundamental; entretanto num sistema laser de quatro níveis a probabilidade de reabsorção é pequena. Outra vantagem do íons Nd³⁺ é a possibilidade do
uso de laser de diodo em torno de 800 nm para bombeio, sendo que a transição mais utilizada deste íon, como já dito anteriormente, é aquela em torno de 1,06 µm.

O elemento Neodímio é representado na tabela periódica dos elementos químicos com o símbolo Nd, seu número atômico é 60 e ele apresenta a seguinte configuração eletrônica: [Xe] $4f^4 6s^2$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^4 6s^2$. Este elemento terra rara pode apresentar estados de oxidação +2, +3 e +4. Utilizaremos para nossas análises apenas o estado de oxidação +3. Por possuir 4 elétrons na camada 4f, quando o elemento perde 3 elétrons, esta permanece com 3 elétrons dos possíveis 14 da camada f, desta forma para o cálculo dos níveis de energia temos três elétrons opticamente ativos. Os valores das energias e dos comprimentos de onda foram obtidos da referência[3.5]:

${}^{2}L_{15/2}$	29.200 cm ⁻¹ (342 nm)	
${}^{2}\mathrm{I}_{11/2,\ 13/2}$	28.600 cm ⁻¹ (349 nm)	30.000 cm ⁻¹ (333 nm)
⁴ D _{3/2, 5/2, 1/2, 7/2}	28.300 cm ⁻¹ (353 nm)	28.500 cm ⁻¹ (351 nm)
	28.850 cm ⁻¹ (346 nm)	30.500 cm ⁻¹ (328 nm)
${}^{2}\mathbf{P}_{1/2, 3/2}$	23.250 cm ⁻¹ (430 nm)	26.300 cm ⁻¹ (380 nm)
² D _{3/2, 5/2}	21.300 cm ⁻¹ (469 nm)	23.900 cm ⁻¹ (418 nm)
${}^{2}K_{13/2,\ 15/2}$	19.000 cm ⁻¹ (526 nm)	21.000 cm ⁻¹ (476 nm)
${}^{2}G_{7/2, 9/2}$	17.400 cm ⁻¹ (574 nm)	21.200 cm ⁻¹ (471 nm)
⁴ G _{5/2, 7/2, 9/2, 11/2}	17.300 cm ⁻¹ (578 nm)	19.100 cm ⁻¹ (523 nm)
	19.500 cm ⁻¹ (512 nm)	21.600 cm ⁻¹ (462 nm)
${}^{4}S_{3/2}$	13.500 cm ⁻¹ (740 nm)	
² H _{9/2, 11/9}	12.600 cm ⁻¹ (794 nm)	15.900 cm ⁻¹ (629 nm)
${}^4F_{3/2,\;5/2,\;7/2,\;9/2}$	11.450 cm ⁻¹ (873 nm)	12.500 cm ⁻¹ (800 nm)
	13.500 cm ⁻¹ (740 nm)	14.800 cm ⁻¹ (675 nm)
⁴ I _{9/2, 11/2, 13/2, 15/2}	0 (estado fundamental)	2.000 cm ⁻¹ (5,0 μm)
	4.000 cm^{-1} (2,5 µm)	6.100 cm ⁻¹ (1,639 μm)

Na tabela 03 [3.5] temos as possíveis transições do íon Nd^{3+} , e os respectivos níveis de energia de cada transição.

Tabela 03: Possíveis transições do íon Nd³⁺

$ ^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2} $	5,37 µm
${}^{4}\mathrm{I}_{13/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{11/2}$	5,04 μm
${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$	2,60 µm
${}^{4}\mathrm{I}_{15/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{13/2}$	4,85 μm
${}^{4}\mathrm{I}_{15/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{11/2}$	2,47 μm
${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$	1,35 μm
${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$	1,06 μm
${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$	890 nm
$^{2}P_{3/2} \rightarrow ^{2}G_{9/2}$	1,95 μm
$^{2}P_{3/2} \rightarrow ^{4}G_{9/2}$	1,49 µm
$^{2}\mathrm{P}_{3/2} \rightarrow ^{2}\mathrm{K}_{13/2}$	1,39 μm
$^{2}\mathrm{P}_{3/2} \rightarrow ^{4}\mathrm{F}_{9/2}$	870 nm
$^{2}P_{3/2} \rightarrow ^{2}H_{9/2}$	740 nm
$^{2}\mathrm{P}_{3/2} \rightarrow ^{4}\mathrm{I}_{9/2}$	380 nm

3.1.6 Terra rara Hólmio

Como exposto na introdução o maior interesse na utilização do íon Ho^{3+} é sua transição em torno de 2,0 µm para uso na medicina.

O elemento Hólmio é representado na tabela periódica com o símbolo Ho, seu número atômico é 67 e ele apresenta a seguinte configuração eletrônica: [Xe] $4f^{d1} 6s^2$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{d1} 6s^2$. Este elemento terra rara pode apresentar estados de oxidação +3, +2 e +4. Aqui também utilizaremos para nossas análises apenas o estado de oxidação +3. Por possuir 11 elétrons na camada 4f, quando o elemento perde 3 elétrons, esta permanece com 10 elétrons dos possíveis 14 da camada f. Desta forma para o cálculo dos níveis de energia temos 4 "buracos" opticamente ativos.

Os valores das energias e dos comprimentos de onda foram obtidos da referência[3.5]:

 $^{3}\text{H}_{4}$ 36.000 cm⁻¹ (278nm)

 $^{5}D_{4}$ 34.800 cm⁻¹ (287nm)

 $^{3}M_{10}$ 34.200 cm⁻¹ (292nm)

 ${}^{3}F_{4}$ 30.000 cm⁻¹ (333nm)

 $^{3}L_{9}$ 29.000 cm⁻¹ (345nm)

 $^{3}\text{H}_{6,5}$ 27.700 cm⁻¹ (361nm) 27.650 cm⁻¹ (362nm)

${}^{5}G_{6, 5, 4}$	22.100 cm ⁻¹ (452nm)	23.950 cm ⁻¹ (417nm)
	25.800 cm ⁻¹ (387nm)	
${}^{3}K_{8,7}$	21.400 cm ⁻¹ (467nm)	26.200 cm ⁻¹ (382nm)
${}^{5}S_{2}$	18.400 cm ⁻¹ (543nm)	
${}^{5}F_{5, 4, 3, 2}15.000$	cm ⁻¹ (666nm)	18.600 cm ⁻¹ (538nm)
	20.600 cm ⁻¹ (485nm)	21.100 cm ⁻¹ (474nm)
⁵ I _{8, 7, 6, 5, 4}	0 (fundamental)	
	$5.150 \text{ cm}^{-1}(1,942 \mu m)$	8.600 cm ⁻¹ (1,163μm)
	11.100 cm ⁻¹ (900nm)	13.300 cm ⁻¹ (752nm)

Na tabela 04 [3.5] temos as possíveis transições do íon Ho^{3+} , e os respectivos níveis de energia de cada transição.

${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$	2,0 μm
${}^{5}I_{6} \rightarrow {}^{5}I_{7}$	2,86 µm
${}^{5}I_{6} \rightarrow {}^{5}I_{8}$	1,17 μm
${}^{5}I_{5} \rightarrow {}^{5}I_{6}$	3,91 µm
${}^{5}I_{5} \rightarrow {}^{5}I_{7}$	1,65 μm
${}^{5}I_{4} \rightarrow {}^{5}I_{5}$	4,86 μm
${}^{5}I_{4} \rightarrow {}^{5}I_{6}$	2,17 μm
${}^{5}F_{5} \rightarrow {}^{5}I_{6}$	1,45 μm
${}^{5}F_{5} \rightarrow {}^{5}I_{7}$	960 nm
${}^{5}F_{5} \rightarrow {}^{5}I_{8}$	650 nm
${}^{5}S_{2} \rightarrow {}^{5}I_{4}$	1,99 μm
${}^{5}S_{2} \rightarrow {}^{5}I_{6}$	1,04 μm
${}^{5}S_{2} \rightarrow {}^{5}I_{7}$	760 nm
${}^{5}S_{2} \rightarrow {}^{5}I_{8}$	550 nm
${}^{5}F_{3} \rightarrow {}^{5}I_{4}$	1,35 μm
${}^{5}F_{3} \rightarrow {}^{5}I_{5}$	1,05 μm
${}^{5}F_{3} \rightarrow {}^{5}I_{6}$	830 nm
${}^{5}F_{3} \rightarrow {}^{5}I_{7}$	640 nm

Tabela 04: Possíveis	transições	do	íon Ho ³⁺	

3.1.7 Terra rara Európio

Devido à transição eletrônica entre os níveis de energia não degenerados ${}^{7}F_{0}$ e ${}^{5}D_{0}$, o íon Eu³⁺ é especialmente adequado para se analisar as mudanças no diagrama de níveis de energia, tempo de vida, largura de linha e processos de transferência de energia entre íons em sítios diferentes.[3.5]

O elemento Európio é representado na tabela periódica com o símbolo Eu, seu número atômico é 63 e ele apresenta a seguinte configuração eletrônica: [Xe] $4f^{7} 6s^{2}$ ou $1s^{2} 2s^{2} 2p^{6} 3s^{2} 3p^{6} 3d^{10} 4s^{2} 4p^{6} 4d^{10} 5s^{2} 5p^{6} 4f^{7} 6s^{2}$. Este elemento terra rara pode apresentar estados de oxidação +3, +2 e +4.

3.1.7.1 Eu³⁺

Por possuir 7 elétrons na camada 4f, quando o elemento perde 3 elétrons, esta permanece com 6 elétrons dos 14 possíveis da camada f. Desta forma para o cálculo dos níveis de energia temos 6 elétrons opticamente ativos.

Os valores das energias e dos comprimentos de onda foram obtidos da referência[3.5]. Os dados da literatura foram calculados tomando como referência o estado fundamental ${}^{7}F_{0}$ e o nível ${}^{7}F_{1}$:

 ${}^{5}\text{H}_{6}$ 31.500 cm⁻¹ (317nm)

 ${}^{5}G_{6}$ 26.700 cm⁻¹ (375nm)

 ${}^{5}L_{6}$ 25.400 cm⁻¹ (394nm)

 $^{5}D_{2}$ 21.500 cm⁻¹ (465nm)

 $^{7}F_{0,2,4,6}O(fundamental)$ 1.000 cm^{-1} (10 µm) 2.850 cm^{-1} (3,508 µm) $5.000 \text{ cm}^{-1} (2,0 \,\mu\text{m})$ 30.700 cm⁻¹ (326nm) 31.200 cm⁻¹ (320nm) ${}^{5}\text{H}_{7,5}$ ${}^{5}G_{5}$ 26.350 cm⁻¹ (380nm) ${}^{5}L_{67}$ 25.050 cm⁻¹ (399nm) 26.000 cm⁻¹ (385nm) 18.700 cm⁻¹ (535nm) ${}^{5}D_{1}$ 1.500 cm^{-1} (6,666 µm) $^{7}F_{1, 3, 4, 5, 6}$ 0 3.550 cm^{-1} (2,817 µm) 4.650 cm^{-1} (2,15 µm) 2.500 cm^{-1} (4 μ m)

Na tabela 05 [3.5] temos as possíveis transições do íon Eu^{3+} , e os respectivos níveis de energia de cada transição.

${}^{5}\mathrm{D}_{3} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{3}$	463nm
${}^{5}\text{D}_{2} \rightarrow {}^{7}\text{F}_{2}$	488nm
${}^{5}D_{2} \rightarrow {}^{7}F_{3}$	510nm
${}^{5}\mathrm{D}_{1} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{0}$	525nm
${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{1}$	535nm
${}^{5}\mathrm{D}_{1} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$	552nm
${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{3}$	585nm
${}^{5}\mathrm{D}_{1} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{4}$	628nm
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{0}$	578nm
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{1}$	590nm
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$	610nm
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{3}$	650nm
$^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{4}$	700nm

Tabela 05: Possíveis transições do íon Eu³⁺

3.1.7.2 Eu²⁺

Quando o terra-rara Európio perde apenas dois elétrons, temos a configuração eletrônica com o nível fundamental $4f^7$ e os níveis opticamente ativos($4f^65d$). Estes níveis não possuem mais a blindagem dos níveis 4f, assim as bandas de absorção óptica são bastante largas e centradas em torno de 250nm e de 350nm [3.5].

3.2 Terras raras em vidros e cristais

Quando incorporados na rede vítrea os íons terras raras normalmente apresentam bandas de fluorescência mais largas em comparação ao que ocorre nos cristais. Este comportamento é atribuído à falta de um campo cristalino bem definido nos vidros. Esta característica pode ser vista na Figura 3.4[3.5].



Figura 3.4: Espectro de luminescência do cristal YAG e do vidro silicato dopados com Neodímio.[3.5].

Existem duas diferenças fundamentais entre matrizes vítreas e cristalinas. Primeiro, a condutividade térmica dos vidros é consideravelmente menor que a da maioria dos cristais, devido ao aumento do processo de dispersão por fônons. Segundo, as linhas de emissão dos íons em vidros são inerentemente mais largas que em cristais.

3.3 O sistema vítreo aluminato de cálcio

No ano de 1909 [3.5], Sheperd e colaboradores observaram a formação de vidro num sistema binário formado pelo óxido de cálcio(CaO) e pela alumina (Al₂O₃). Esta observação foi verificada durante estudos do diagrama de fase deste sistema (CaO-Al₂O₃). Entretanto, foi observado que a formação deste sistema vítreo é possível somente em pequenas quantidades e utilizando-se um processo de resfriamento muito rápido (choque térmico). A temperatura de fusão do sistema aluminato de cálcio é relativamente elevada, em torno de 1.500 °C. Este sistema também possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) alta, em aproximadamente 800 °C.

Estudos subseqüentes mostraram que a adição de pequena quantidade de sílica (<10% em peso) ao vidro aluminato de cálcio permite a obtenção de amostras maiores, e também aumenta a estabilidade deste sistema vítreo [3.5,3.5,3.5]. Com esta modificação este sistema vítreo pode ser produzido industrialmente em quantidades da ordem de quilogramas [3.5]. Em 1978, Davy [3.5] obteve uma composição deste vidro cuja transmissão no infravermelho pode ser comparada com a da safira (até aproximadamente 6 μ m). A referida composição é: 47,4% CaO, 41,5% Al₂O₃· 7% SiO₂ e 4,1% MgO, e é denominada de vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCA).

O diagrama de fase do sistema ternário aluminosilicato de cálcio está representado na Figura 3.5 [3.5,3.5,3.5]. Os pontos pretos destacam as composições que ficaram cristalizadas após a fusão e o choque térmico; os pontos em vermelho são composições para as quais foram obtidos sistemas vítreos. A linha de *liquidus* acima de 1.600°C está representada pela cor azul. As composições são dadas em porcentagem de massa de cada componente.



Figura 3.5: Diagrama de fase do sistema ternário aluminosilicato de cálcio[3.5,3.5,3.5]

O vidro aluminosilicato de cálcio, assim como os outros vidros, possui uma forte banda de absorção na região entre 2,7 e 3,8 µm. A literatura atribui esta banda de absorção à presença de OH⁻ na estrutura do vidro. Entretanto, esta banda pode ser minimizada ou até mesmo eliminada fazendo-se a fusão do vidro a vácuo [3.5]. Na Figura 3.6 podemos ver as etapas de remoção de OH⁻ de uma amostra de vidro aluminosilicato de cálcio. A curva 1 representa o espectro de transmitância da amostra fundida em atmosfera ambiente, a curva 2 representa a mesma amostra refundida a vácuo por 3 minutos e finalmente a curva 3 nos mostra a mesma amostra refundida a vácuo por 10 minutos.



Figura 3.6: Etapas da remoção de OH⁻ de uma amostra de aluminosilicato de cálcio[3.5]

Podemos observar claramente na Figura 3.6, que a banda em torno de 2,8µm diminui consideravelmente sua intensidade após a amostra ser refundida a vácuo. Desta forma, demonstra-se que este processo de fusão a vácuo remove a hidroxila OH⁻ da estrutura do vidro aluminosilicato de cálcio. Este fato tem grande importância para materiais candidatos a meio ativo de laser de estado sólido operando no infravermelho médio, uma vez que os processos de reabsorção da emissão dos íons dopantes são minimizados.[3.5]

3.4 Tipos de vidro e propriedades

A absorção de energia da matriz na região do infravermelho é determinada pela freqüência de vibração das ligações cátions–ânions. A freqüência não é obtida de forma exata, devido ao fato de que os vidros não possuem uma estrutura química ordenada. Porém, utilizando-se um modelo de dois corpos de massa m_1 e m_2 , vibrando sob a ação de uma força elástica restauradora, com uma constante de força *K* (que indica a intensidade da ligação), podemos estimar a freqüência de oscilação, como:[3.5]

$$\upsilon \propto \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Em que:

v = Freqüência de absorção (Hz);

K = Constante relacionada às forças das ligações interatômicas;

 μ = Massa reduzida, m₁.m₂/(m₁ + m₂), que considera a vibração dos átomos entorno do centro de massa.

Podemos assim calcular a freqüência fundamental da absorção de uma molécula diatômica polar linear. Ao substituir esta molécula diatômica por uma estrutura vítrea, a influência de todos os outros constituintes na estrutura perturba o cálculo da freqüência. A intensidade da ligação e mesmo a amplitude das ligações pode variar dependendo da constituição do vidro, especificando assim a região de transparência do material. A tabela 06 e a Figura 3.7 [3.5] mostram as regiões de transparência dos vidros mais conhecidos que são utilizadas para aplicações ópticas.

Tabela 06. Transparência no infravermelho e energia de fônons de alguns vidros. A condutividade térmica e a dureza também são mostradas. [3.5]

	Aluminato	Silicato	Fosfato	Fluoreto	Calcogeneto
Corte no	5,5	4	4,5	8	15
infravermelho (µm)					
Energia de	800	1000	1100	500	350
Fônon(cm ⁻¹)					
Condutividade	14,3 – 15,5	8,3 – 13	5,8-8,4	7,4 – 10	3,0
Térmica(mW/cmK)					
Dureza (GPa)	7,7-8,4	5-6,6	1,9-4	1,8-2,1	4,1-4,9



Figura 3.7: Vários tipos de vidro e suas respectivas regiões de transparência óptica.[3.5]

3.5 Referências Bibliográficas

- 1. M. J. F. Digonnet, Rare earth doped fiber lasers and amplifiers, Marcel Dekker, Inc. (1993)
- 2. R. M. Eisberg, Física Quântica, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, (1979)
- R. Reisfeld, C. K. Jorgensen, Lasers and excited states of rare earths, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1977)
- 4. B.R. Judd, Phys. Rev. 127 3 750-761 (1962)
- 5. G.S. Ofelt, The J. of Chem. Phys., 37 3 511-520 (1962)
- 6. G. Racah, Phys. Rev. 76 9 1352-1365 (1949)
- J.A. Sampaio, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- R.G. smart, J.N. Carter, A.C. Tropper, D.C. Hanna, Optics Communications 82 5,6 563-570 (1991)
- 9. Sheperd, E.S., Rankin, G.A., Wright, F.E., Am. J. Sci., 28, 293-333 (1909)
- 10. Stanworth, J.E., J. Soc. Glass Technol., 32, 154-172 (1948)

- 11. Sun, K.H., Glass Ind., 27, 552-554 (1946)
- 12. Sun, K.H., Glass Ind., 30, 199-200 (1949)
- 13. Worral, A.J., Infrared Phys., 8, 49-58 (1968)
- 14. Davy, J.R., Glass Technology, 19, 2, 32-36 (1978)
- 15. Shelby, J.E., J. Am. Ceram. Soc., 68, 3, 155-158 (1985)
- 16. Levin, E.M., Robbins, C.R., McMurdie, H.F., Phase Diagrams for Ceramists. Edited by M.K. Reser. The Am. Ceramic Society, Columbs, OH; Fig. 630 (1964)
- 17. Sampaio, J.A., "Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras-raras", Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Física Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (1997).
- de Souza, D.F., Zonetti, L.F.C., Bell, M.J.V., Sampaio, J.A., Nunes, L.A.O., Baesso, M.L., Bento, A.C., Miranda, L.C.M., Appl. Phys. Lett., 74, 908 (1999)
- Méndez-Ramos, J., Lavín, V., Martín, I.R., Rodríguez-Mendoza, U.R., Rodríguez, V.D., Lazano-Gorrín, A.D., Núñez, P., "Site selective study of Eu³⁺-doped transparent oxyfluoride glass ceramics", J. Of Appl. Phys., **94**, 4, 2295-2301 (2003)
- 20. Stephen, A.P., Wilke, G.D., "Transient gratings by 4f 5d excitation of rare earth impurities in solids", J. of Lum., **50**, 159-168 (1991).

4 Considerações sobre os principais métodos utilizados

4.1 Espectroscopia de lente térmica

O efeito de lente térmica foi descoberto em 1964 nos laboratórios da Bell Telephone. Dentre os pesquisadores estavam os brasileiros R. C. C. Leite e S. P. S. Porto[1,2]. Introduzindo amostras dentro da cavidade de um laser de He-Ne, eles observaram que a intensidade do centro do feixe laser, no detector, sofria variação na escala de mili-segundos. Na Figura 4.1 temos a representação do primeiro experimento realizado e na Figura 4.2 o primeiro sinal de formação de lente térmica.



Figura 4.1: Montagem experimental da primeira observação do efeito de lente térmica. Em que: M são os espelhos da cavidade ressonante, I_i são iris, S é um chopper, AM é a amostra, L é o tubo do laser, Mp é um espelho semi-transparente, A é uma abertura, F_i são fotomultiplicadoras e MP é um medidor de potência.[1,2]

Uma observação importante feita pelos investigadores foi que o diâmetro do feixe era menor no espelho do lado da amostra do que no espelho oposto. Com a amostra removida os dois feixes tinham aproximadamente o mesmo diâmetro. Com isso concluiu-se então que o efeito seria resultante da formação de uma lente gerada pelo aquecimento da amostra devido à absorção da luz do laser. Descobria-se assim o denominado efeito de Lente Térmica.



Figura 4.2: Primeiro sinal do efeito de lente térmica, obtido a partir da configuração ilustrada na Figura 4.1 [1,2]

O efeito de LT extracavidade foi observado na década de 70 por Whinnery e Hu[3]. Eles demonstraram que o referido efeito induzido com a amostra fora da cavidade do laser era mais simples de ser tratado do ponto de vista teórico, oferecendo ainda vantagens com relação ao experimento intra-cavidade, por ser mais fácil de ser realizado. A configuração experimental por eles utilizada está representada na Figura 4.3.



Figura 4.3: Primeira montagem do experimento extra-cavidade.

As configurações experimentais foram sendo alteradas, desde aquela que utilizava um único laser até a de dois lasers na forma descasada [4-8]. Esta configuração descasada ilustrada na Figura 4.4 é a mais sensível já utilizada, e caracteriza-se por utilizar um laser de prova com diâmetro na amostra maior do que o do laser de excitação.



Figura 4.4: Diagrama dos feixes laser para a configuração descasada.

Esta é a configuração adotada para a realização dos experimentos apresentados nesta tese.

A formação da lente térmica

O princípio físico da lente térmica é baseado no fenômeno da refração da luz. Consideremos um feixe laser, que denominaremos de feixe de excitação, que tem um perfil de distribuição de intensidade do tipo gaussiana, como mostra a Figura 4.5.



Figura 4.5: Distribuição gaussiana de intensidade.

Nesta figura temos na parte superior um gráfico bidimensional que mostra um corte transversal do feixe laser, onde a variação das cores com o aumento do raio indica a

diminuição da intensidade luminosa. Na parte inferior temos o gráfico tridimensional do mesmo corte transversal, com o mesmo esquema de cores.

Quando parte da radiação eletromagnética é absorvida pela amostra e convertida em calor, uma variação radial de temperatura é induzida, provocando uma mudança no índice de refração da região iluminada com formato espacial de uma lente. Assim, quando um outro feixe laser, feixe de prova, se propaga através da lente térmica, ele sofrerá uma convergência ou divergência, como mostra a Figura 4.6, dependendo da natureza do material utilizado.



Figura 4.6: Amostra com lente térmica divergente ou convergente.

Este efeito pode ser observado em sólidos, líquidos e em gases, mesmo quando estes materiais são extremamente transparentes. Quando a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) é negativa dizemos que temos uma lente divergente, como ilustra a Figura 4.7-(a) e quando for positiva, tem-se uma lente convergente, como ilustra a Figura 4.7-(b).



Figura 4.7: (a) ds/dT negativo; (b) ds/dT positivo.

Neste processo de interação da luz com a amostra as propriedades ópticas e térmicas são perturbadas e conseqüentemente podem ser estudadas.

Modelo teórico para a espectroscopia de lente térmica na configuração de dois feixes descasados

Até o presente momento os dois modelos teóricos mais utilizados para descrever a lente térmica são o modelo parabólico e o modelo aberrante. O primeiro é denominado de modelo parabólico porque considera a lente térmica como sendo uma lente fina ideal. No desenvolvimento deste modelo foi adotada uma aproximação parabólica para descrever o perfil do índice de refração induzido na amostra após a formação da LT. Este modelo não é realista porque não prevê os anéis de interferência que podem ser observados durante os experimentos. Já foi demonstrado que o referido tratamento teórico não pode ser empregado para a análise dos dados experimentais obtidos a partir da configuração no modo descasado[7]. Neste caso, verificou-se que ele fornece valores incorretos para os parâmetros físicos determinados, o que foi atribuído principalmente ao fato de que o efeito de aberração esférica da lente térmica está presente mesmo para potências baixas do laser de excitação.

O segundo modelo denominado "aberrante" foi desenvolvido considerando-se a natureza aberrante da lente térmica, adotando-se a teoria de difração de Fresnel. Trata-se de uma descrição teórica mais realista do que o modelo parabólico, principalmente porque este tratamento prevê os anéis de interferência induzidos pela lente térmica. Como este é o modelo que foi utilizado para a análise dos dados experimentais obtidos neste trabalho, apresentaremos os passos principais utilizados para o seu desenvolvimento.

O modelo de lente térmica para a configuração descasada foi desenvolvido considerando-se o caso em que os dois feixes laser têm um perfil de intensidade gaussiano. Este modelo está descrito em uma série de artigos científicos e teses [4-13]. As condições de contorno necessárias para o tratamento da lente térmica em três dimensões, quando se pretende estudar amostras finas e/ou com diâmetros da ordem do tamanho dos feixes laser utilizados no experimento, foram estabelecidas e discutidas nos trabalhos de Shen [7], e Shen e Baesso [5]. Recentemente foram realizadas adaptações no referido modelo para que pudesse ser utilizado no estudo de amostras fluorescentes [8].

No presente estudo reapresentaremos as condições de contorno mencionadas anteriormente, demonstrando as condições experimentais que devem ser obedecidas, de modo

que se possa utilizar adequadamente as equações que descrevem o sinal de LT para proceder à análise dos dados experimentais.

Inicialmente, serão descritas as características da intensidade de um laser no modo transversal TEM_{00} ou modo fundamental, que é o perfil dos lasers que são empregados nos experimentos tanto para gerar quanto para provar a lente térmica.

Características de um feixe gaussiano

O decréscimo da amplitude do campo elétrico com a distância r do eixo no feixe gaussiano é descrito pela equação[14]:

$$E(r) = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right)$$

Portanto, a distribuição de intensidade do feixe é expressa por:

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right)$$

em que

$$I_0 = \frac{2P}{\pi\omega^2}$$

ω é a distância radial na qual a amplitude do campo elétrico decai para 1/e de seu valor sobre o eixo e a intensidade I(r) diminui na taxa $1/e^2$ do seu valor axial. O parâmetro ω é chamado de raio do feixe, P é a potência do feixe. As frações da potência total de um feixe gaussiano que estão contidas na abertura radial de r= ω, r=1,5ω, e r=2ω são iguais a 86,5%, 98,9% e 99,9%, respectivamente. Quando um feixe gaussiano passa por uma abertura radial de 3ω, somente 10⁻⁶% da potência do feixe é perdida devido à sua obstrução.

Considerando agora a propagação de um feixe gaussiano, podemos observar que mesmo com uma distribuição de intensidade gaussiana a largura do perfil de intensidade muda ao longo do eixo de propagação em toda a seção reta do feixe. O feixe gaussiano reduzse a um diâmetro mínimo de $2\omega_0$ na cintura, onde a fase da frente da onda é plana. Se

medirmos a largura do feixe a uma distância z desta cintura, a lei de expansão para um feixe gaussiano assume uma forma simples. O raio do feixe a uma distância z de sua cintura expande-se como uma hipérbole, que tem a forma:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2}$$

A assíntota está inclinada em um ângulo ε/2 em relação ao eixo, conforme mostra a Figura 4.8.



Figura 4.8: Geometria para um feixe laser.

O ângulo de divergência total para o modo fundamental é dado por:

$$\varepsilon = \lim_{z \to \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi \omega_0}$$

Destas considerações, para pontos distantes o suficiente, o raio do feixe aumenta linearmente com *z*, e o feixe diverge com a forma de um cone constante de ângulo ε . O ponto mais interessante aqui é que, quanto menor o raio do feixe ω_0 na cintura, maior será a sua divergência.

Quando a onda propagante está suficientemente afastada da cintura do feixe laser, ela tem uma frente de onda esférica, parecendo emanar de um ponto sobre o eixo do feixe na cintura. Se R(z) for o raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo em *z*, então:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]$$

É importante notar que no feixe Gaussiano a frente de onda tem a mesma fase através de toda a superfície.

É conveniente especificar o parâmetro confocal como:

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$$

em que b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $\omega = \sqrt{2}\omega_0$ e Z_c a distância confocal do feixe laser, Figura 4.8.

Modelo aberrante para a lente térmica na configuração descasada.

Na configuração de modo descasado a amostra é iluminada por dois feixes laser, Figura 4.9. Para obter-se maior densidade de potência na amostra, o feixe de excitação é focalizado na mesma através de uma lente. O aumento de temperatura é produzido através da conversão da energia absorvida em calor. A mudança no índice de refração com a temperatura apresenta um perfil radial semelhante a uma lente, a chamada "lente térmica".



Figura 4.9: Arranjo experimental com dois feixes na forma descasada.

Neste arranjo a sensibilidade do experimento aumenta em função do acréscimo da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação na amostra.

A propagação do laser de prova através da lente térmica induzida pelo feixe de excitação resultará em uma variação da sua intensidade num campo distante. A posição da

cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo *z*, enquanto a amostra é posicionada em Z_1 . O plano do detector é posicionado em Z_1+Z_2 . O raio do feixe de prova na cintura é definido como ω_{0p} ; os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra são respectivamente ω_{1p} e ω_{0e} .

Na espectroscopia de lente térmica o aumento de temperatura é uma das variáveis mais importantes, porém o seu valor absoluto é difícil de ser calculado usando tanto o modelo teórico de lente térmica aberrante quanto o modelo teórico parabólico, uma vez que ambos consideram a amostra com dimensões infinitas, em que o equilíbrio da lente térmica não poderia ser alcançado. Esta dificuldade deve-se ao fato de que a solução da equação de difusão de calor exige que a variação da temperatura induzida pela lente seja finita e portanto, nula na interface amostra-ar ou amostra-suporte.

O desenvolvimento do modelo aberrante ocorreu historicamente através de três etapas. Na primeira as condições de contorno empregadas consideram que o calor gerado pelo laser de excitação vai a zero quando o raio r da lente térmica vai ao infinito. Este é o denominado modelo aberrante infinito. Posteriormente, foram consideradas as condições de contorno para o caso de amostras finas e ainda o tratamento tri-dimensional da lente térmica.

Enfatizamos que o desenvolvimento do modelo baseou-se nas seguintes suposições:

- A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal do laser de prova;
- As dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe de excitação.
- A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de sólidos;
- $\frac{dn}{dT}$ não deve variar no interior da amostra durante a excitação, pois este termo é

considerado constante nas integrações realizadas.

Modelo radial infinito

A descrição do referido modelo pode ser feita através de três passos principais:

- Determinar o aumento local de temperatura $\Delta T(r,t)$;
- Determinar a variação no caminho óptico (ds/dT), induzida pela variação de temperatura $\Delta T(r,t)$ na amostra;
- Determinar a intensidade (*I*(*t*)) para o campo elétrico do laser de prova na posição do detector (fotodiodo). Uma vez que a LT é de natureza aberrante podendo gerar anéis

de interferência no detector, devemos utilizar a teoria de difração de Fresnel para descrever a propagação do laser de prova a partir do plano de saída da amostra, após passar pela lente térmica, até o plano do detector.

4.1.1 Determinação do aumento de temperatura local da amostra.

O calor induzido na amostra devido à absorção parcial do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo, no intervalo entre r e r+dr pode ser representado por Q(r)dr. Em que Q(r)dr é dado por[2]:

$$Q(r)dr = 2\pi A_{e}I(r)rdr$$

 A_e é o coeficiente de absorção óptica da amostra dado em cm⁻¹, no comprimento de onda do laser de excitação.

Podemos expressar a equação de difusão de calor como [2,15]:

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k\nabla^2 [\Delta T(r,t)] = Q(r)$$

Devemos considerar as seguintes condições de contorno:

 $\Delta T(r,0) = 0$, ou seja, para o tempo igual a zero não há mudança de temperatura na amostra, uma vez que a lente térmica ainda não foi gerada.

 $\Delta T(\infty, t) = O(t > 0)$, ou seja, nesse limite radial o calor gerado pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado, não provocando, portanto, aumento de temperatura nesta região.

Dados *c*, ρ e *k* como: calor específico (*J*.(*g.k*)⁻¹), densidade (*g.cm*⁻³) e a condutividade térmica (mW.(cm.K)⁻¹) da amostra, respectivamente. Para a solução da equação de difusão temos[2]:

$$\Delta T(r,t) = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{t} Q(r')G(r,r',t')dt'dr'$$

em que G(r,r',t') é uma função de Green proposta por Carslaw e Jaeger[15],

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi kt'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right)$$

com

 $D = \frac{k}{\rho c}$

é a difusividade térmica (cm^2/s) da amostra e J_0 é uma função de Bessel modificada. A variação $\Delta T(r,t)$ de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação pode ser expressa por[2,16]

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right) \exp \left(-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right) dt'$$

dado

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$$

como uma constante característica de tempo, que governa a formação da lente térmica. P_e é a potência do laser de excitação.

4.1.2 Determinação da variação do caminho óptico do laser de prova induzida pela formação da lente térmica.

Podemos expressar a variação do índice de refração da amostra com a temperatura como:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t)$$

que se comporta como se fosse um elemento óptico, introduzindo uma diferença de fase no feixe de prova[6]. Em que n_0 é o índice de refração para a temperatura inicial e dn/dT é a variação do índice de refração com a temperatura.

A espessura, caso a amostra seja sólida e homogênea, pode mudar durante a formação da lente térmica (Figura 4.10), portanto o tratamento mais completo deve considerar a variação no comprimento do caminho óptico s(r,t) com a temperatura T, induzida pela lente térmica. Ou seja[6]:

$$s(T) = n(T)l(T)$$

A mudança no caminho óptico referente aos planos de incidência e saída após a formação da lente térmica com relação ao eixo está representada na Figura 4.10.



Figura 4.10: Representação da mudança no caminho óptico depois da formação da lente térmica.

Que podemos expressar como:

$$\Delta s(r,t) = n(r,t)l(r,t) + [\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)] - n(0,t)l(0,t)$$

em que

$$\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)$$

é o comprimento do caminho óptico através do ar em (r,t) e

$$\Delta l(r,t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} \Delta T(r,t)$$

fazendo a expansão em série de Taylor, temos:

$$\Delta s(r,t) = l_0 \left(\frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right) \left[\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t) \right]$$

 l_0 é a espessura da amostra e n_0 o índice de refração para a temperatura inicial T_0 , e

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0}\right) \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{T_0}$$

ds/dT é o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico da amostra. O primeiro termo da equação se refere à variação da espessura da amostra enquanto o segundo termo refere-se à variação do índice de refração.

Ao passar pela lente térmica o feixe de prova sofrerá uma leve distorção na sua frente de onda, distorção esta que pode ser escrita como uma diferença de fase adicional, que é relacionada com a mudança no caminho óptico em relação ao eixo.

$$\frac{\Phi\lambda_p}{2\pi} = l_0 \left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{T_0}\right) \left[\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)\right] = l_0 \frac{ds}{dT} \left[\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)\right]$$

 Φ é a diferença de fase introduzida no feixe de prova quando ele passa pela lente térmica, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova. Substituindo a equação em , temos

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_{0}^{t} \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left(1 - \exp\left(\frac{-\frac{2r^2}{\omega_{0_e}^2}}{1 - \frac{2t'}{t_c}}\right) \right) dt'$$

em que

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

 θ é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre r = 0 e $r = \sqrt{2} \omega_{0e}$ induzida pela lente térmica.

4.1.3 Determinação da propagação do feixe de prova

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova no modo TEM_{00} que incide na amostra pode ser escrita como [17]:

$$U_p(r, Z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-j\frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right)$$

em que P_p é a potência total do feixe, R_{1p} é o raio de curvatura do mesmo na posição Z_1 e Z_1 é a distância entre a cintura do feixe de prova à amostra. A amplitude complexa do feixe de prova que sai da amostra, que está sujeita à diferença de fase Φ devido à formação da lente térmica pode ser expressa como[17]:

$$U_p(r, Z_1, t) = B \exp\left(-j\left(\frac{\pi r^2}{\lambda_p R_{1p}} + \Phi\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right)$$

em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-j\frac{2\pi Z_1}{\lambda_p}\right)$$

Assumimos que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é desprezível quando comparada com a potência do feixe de excitação.

Quando o feixe de prova sai da amostra e propaga-se até o detector, ele pode ser tratado utilizando-se a teoria de difração de Fresnel. Considerando o centro do feixe de prova no detector, a amplitude complexa e usando coordenadas cilíndricas, temos[4]:

$$U_{p}(r, Z_{1}+Z_{2}, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_{p}Z_{2}} \exp\left(-j\frac{2\pi Z_{2}}{\lambda_{p}}\right) \int_{0}^{\infty} U_{p}(r, Z_{1}, t) \exp\left(-j\frac{\pi r^{2}}{\lambda_{p}Z_{2}}\right) r dr$$

 Z_1+Z_2 é a distância da cintura do feixe do laser de prova até o plano do detector. Fazendo

$$g = \left(\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right)$$

$$C_{1} = B \frac{j\pi\omega_{1p}^{2}}{\lambda_{p}Z_{2}} \exp\left(-j\frac{2\pi Z_{2}}{\lambda_{p}}\right)$$

assim temos

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp\left(-g - j\left(\frac{\pi}{\lambda_p}\left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2}\right)g + \Phi\right)\right) dg$$

Para um feixe gaussiano podemos escrever:

$$\omega_{1p}^{2} = \omega_{0p}^{2} \left(1 + \left(\frac{Z_{1}}{Z_{2}} \right)^{2} \right)$$
$$R_{1p} = \frac{\left(Z_{1}^{2} + Z_{c}^{2} \right)}{Z_{1}}$$

portanto

$$\frac{\pi\omega_{1p}^{2}}{\lambda_{p}}\left(\frac{1}{R_{1p}}+\frac{1}{Z_{2}}\right)=\frac{Z_{1}}{Z_{c}}+\frac{Z_{c}}{Z_{2}}\left(1+\left(\frac{Z_{1}}{Z_{c}}\right)^{2}\right)=V'+\frac{Z_{c}}{Z_{2}}\left(V'^{2}+1\right)=V$$

em que

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c}$$

Fazendo $Z_2 >> Z_c \log o V \approx V'$

A equação pode ser escrita na forma

$$U_{p}(r, Z_{1} + Z_{2}, t) = C_{1} \int_{0}^{\infty} \exp(-(1 + jV)g) \exp(-j\Phi) dg$$

Esta integral só pode ser resolvida analiticamente se a seguinte aproximação for adotada:

$$\exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi$$

 $com \Phi \ll 1$. Logo temos a integral na forma:

$$U_{p}(r, Z_{1} + Z_{2}, t) = C_{1} \int_{0}^{\infty} (1 - j\Phi) \exp(-(1 + jV)g) dg$$

usando

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

m é o quadrado da razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra. A diferença de fase do feixe de prova é dada por:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_{0}^{t} \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + \frac{2t'}{t_c}}\right) \right) dt'$$

Substituindo a equação em , integrando em g e em t', o resultado da intensidade no centro do laser de prova no detector, $I(t) = |U_p(r, Z_1 + Z_2, t)|^2$, é:

$$I(t) = I(0) \left(\left(1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left(\left(1 + 2m \right)^2 + V^2 \right) \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right)^2 + \left(\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left(\frac{1 + \frac{2m}{1 + \frac{2t}{t_c}}}{1 + 2m} \right)^2 + V^2}{\left(1 + 2m \right)^2 + V^2} \right)^2 \right) \right)$$

em que

$$I\left(0\right) = \left|\frac{C_1}{1+jV}\right|^2$$

I(0) é o valor para I(t) quando t ou θ é zero.

O segundo termo da equação vem da aproximação realizada na integral de Fresnel. Através do método de cálculo numérico verifica-se que este termo pode ser desprezado, quando m < 5 e θ < 1[4]. Assim, devemos considerar somente o primeiro termo desta equação, como sendo:

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

A equação é a descrição do sinal de lente térmica no detector, e portanto é a que deve ser usada para a realização dos ajustes teóricos dos dados experimentais.

4.2 Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt é um método (teórico-experimental) que consiste em igualar as forças de oscilador experimentais (F_{exp}) que geram bandas do espectro de absorção do íon terra-rara, com a expressão teórica obtida. O sistema de equações, obtido através deste procedimento, possui o número de equações igual ao número de bandas de absorção existentes. Esta teoria foi proposta em 1962 por B. R. Judd e G. S. Ofelt [18,19], em trabalhos isolados. De acordo com o proposto, a aproximação possibilita o cálculo semi-empírico das amplitudes das transições eletrônicas ocorridas entre estados *4f*. A força de oscilador experimental de uma banda de absorção pode ser expressa por [20]:

$$F_{\exp}^{J-J'} = \frac{m_e c}{\pi e^2 N} \int \alpha(v) dv$$

em que m_e e e são a massa e a carga do elétron, c é a velocidade da luz e N é a densidade de íons terras-raras na matriz. A integral fornece a área sob a curva do coeficiente de absorção óptica para a transição J-J' em função da frequência do fóton incidente. A força de oscilador experimental é o resultado da somatória das forças de oscilador por mecanismos de dipolo elétrico e magnético. A equação para a força de oscilador no caso de dipolo elétrico forçado é expressa por [20]:

$$F_{de}^{J-J'} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \frac{\upsilon}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^N \psi' J' \right| U^{\lambda} \right| f^N \psi J \right\rangle$$

em que Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e U^{λ} são os elementos de matriz reduzidos para a transição *J-J*' [21].

Da mesma forma, no caso do mecanismo de dipolo magnético temos:

$$F_{dm}^{J-J'} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\upsilon n^3}{2J+1} \left(\frac{\mathbf{h}}{2mc}\right)^2 \left|\left\langle f^N \psi' J' \right| L + 2S \left| f^N \psi J \right\rangle\right|^2$$

em que L + 2S é o operador de dipolo magnético.

Assim, quando igualamos as forças de oscilador experimental e calculada, obtém-se um sistema de equações, no qual temos três variáveis (parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt) e o número de equações obtidas é igual ao número de bandas do espectro de absorção observadas. A solução deste sistema é obtida usando o método dos mínimos quadrados, encontrando dessa forma os parâmetros Ω_{λ} que melhor satisfazem as equações $F_{exp}^{J-J'} - F_{dm}^{J-J'} = F_{de}^{J-J'}$.

De posse dos parâmetros de intensidade, podemos determinar através da equação as forças de oscilador por dipolo elétrico forçado. Um outro procedimento importante é determinar o erro quadrático médio δF_{rms} entre as forças de oscilador experimentais e calculadas, dadas pela equação [22]:

$$\delta F_{rms} = \left(\frac{\sum_{J'} \left(F_{exp}^{J-J'} - F_{de}^{J-J'}\right)^2}{\sum_{J'} \left(F_{de}^{J-J'}\right)^2}\right)^{1/2}$$

Os parâmetros de intensidade Ω_{λ} obtidos são utilizados para calcular as propriedades espectroscópicas, como por exemplo: eficiência quântica, taxas de transição radiativas, razão de ramificação, etc.

Podemos determinar a taxa de transição por dipolo elétrico para uma emissão *J-J*' através da equação:

$$A_{J-J'}^{de} = \frac{64\pi^4 n e^2 v^3}{3h(2J+1)} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{\lambda}$$

em que *n* é o índice de refração da amostra, v é a energia (cm⁻¹) da emissão, *J* é o momento angular do nível emissor e U_{λ} são os elementos de matriz reduzidos obtidos da literatura[21]. Para determinar a taxa de transição por dipolo magnético $A_{J-J'}^{dm}$ são utilizados os procedimentos de M. J. Weber[20].

O tempo de vida radiativo de um nível *J* é obtido através da expressão:

$$\tau_{J}^{r} = \frac{1}{\sum_{J^{+}} \left(A_{J-J^{+}}^{dm} + A_{J-J^{+}}^{de} \right)}$$

O valor da *razão de ramificação* de uma transição J - J', nos fornece a porcentagem de fótons emitidos pelo nível *J* devido à transição J - J', que é expressa por:

$$\beta_{J-J'} = \frac{A_{J-J'}^{r}}{\sum_{I'} A_{J-J'}^{r}}$$

em que $A_{J-J'}^r = A_{J-J'}^{dm} + A_{J-J'}^{de}$ e a somatória é realizada com todos os níveis *J*' com menor energia que *J*.

Após obtermos as taxas de transição, podemos determinar a eficiência quântica de emissão do nível de energia J, que é dado pela razão entre o tempo de vida experimental e o seu tempo de vida radiativo obtido, como:

$$\eta_J=rac{ au_{exp}(J)}{ au_{rad}(J)}=rac{A_J^r}{A_J^r+A_J^{mf}+A_J^{te}}$$

em que A_J^{nf} e A_J^{te} são as taxas de transição devidas a processos multifônon e a transferência de energia. Para amostras de baixa concentração de íons terra-rara, as taxas de transição associadas a transferência de energia podem ser desprezadas. Portanto, a grandeza $1-\eta_J$ representa a porcentagem de energia que é convertida em fônons. Para amostras de mais alta concentração de íons, deve-se considerar a dependência da equação referente ao termo de transferência de energia.

4.3 Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica é uma ferramenta eficiente para investigar processos não radiativos de materiais ópticos, como é o caso dos materiais candidatos a meio ativo de laser de estado sólido dopados com íons terras raras. Em virtude disto muitos autores têm aplicado a técnica fotoacústica para determinar a eficiência quântica de luminescência.[26-28]

Esta técnica tem sua origem no efeito fotoacústico, que consiste na geração de um sinal acústico dentro de uma câmara fechada que contém um gás em contato com a amostra, como visto na Figura 4.11, devido à absorção de luz modulada incidente na mesma. A energia absorvida periodicamente pela amostra transforma-se (total ou parcialmente) em pulsos de calor que dão origem à flutuação de pressão no gás [24,25].



Figura 4.11: Esquema de uma célula fotoacústica convencional

Existem basicamente três mecanismos pelos quais os pulsos de calor geram ondas acústicas no gás da câmara. São eles: Difusão térmica, expansão térmica e flexão termoelástica.

Difusão térmica:

Neste mecanismo o calor periódico local produzido na amostra pela incidência de uma radiação modulada se difunde através do material gerando uma onda térmica que se propaga até atingir a interface amostra-gás, Figura 4.12 [24,25]. Haverá então o aquecimento de uma fina camada de gás em contato com a amostra, que passará a se expandir e a se contrair periodicamente gerando uma onda de pressão no interior da câmara fechada. A variação de pressão será detectada por um microfone acoplado ao sistema, que resultará no sinal fotoacústico.



Figura 4.12: Difusão térmica

Expansão térmica:

Neste tipo de mecanismo, o aquecimento causado pela incidência de luz modulada faz com que a própria amostra inicie um processo periódico de contração e expansão, funcionando então como um pistão vibratório, o que dá origem à onda acústica no gás, Figura 4.13.



Figura 4.13: Expansão térmica

Flexão termoelástica:

Este tipo de mecanismo está presente em amostras cuja absorção de radiação modulada gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano. A absorção de radiação é maior na superfície, uma vez que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração no material. Haverá, então, um gradiente de temperatura que fará com que planos situados em profundidades diferentes sofram dilatações térmicas diferentes. Estando as bordas da amostra fixas, sua superfície irá flexionar periodicamente, gerando uma onda de pressão no gás, Figura 4.14.



Figura 4.14: Flexão termoelástica

4.4 Interferometria Óptica

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para completar os dados da lente térmica em função da temperatura obtidos nas amostras dopadas com Nd_2O_3 . Ela permite que se compare os valores da variação do caminho óptico com a temperatura obtidos via lente térmica (conforme mostram a equação e a Figura 4.10) com aqueles obtidos quando a amostra é submetida a um aquecimento uniforme.

Na Figura 4.15 temos representada a configuração básica da interferometria óptica.



Figura 4.15: Representação da interferometria

Em que: S é um feixe de luz monocromático, n' e n são os índices de refração da placa e da vizinhança do meio, respectivamente. Sendo *L* a espessura da placa e θ e θ ' os ângulos de incidência e refração.

A diferença de caminho óptico(ΔS) entre dois feixes refletidos na primeira e segunda superfície da amostra é expressa por [29]:

$$\Delta s = 2nL$$

Os máximos de interferência são obtidos quando esta diferença de caminho óptico é igual a um número inteiro (m) de comprimentos de onda, ou seja:

$$\Delta s = 2nL = \lambda m \text{ ou } s = nL = \frac{\lambda}{2}m$$

Diferenciando em relação à temperatura e dividindo por *L* temos:

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

Em que $\frac{dL}{dT} = \alpha L$

Assim temos:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{\text{int erf}} = \left(\frac{dn}{dT}\right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right)$$

 $\operatorname{Com} \frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{ds}{dT} \right)_{\operatorname{int}erf}$

O subscrito interf distingue ds/dT obtido a partir da interferometria óptica do obtido por lente térmica, descrito pela equação .

Desta forma, podemos escrever a variação de caminho óptico da amostra como:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{\text{interf}} = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right)$$

em que λ é o comprimento de onda do laser utilizado, *L* é a espessura da amostra e dm é o número de franjas que passam pelo detector no intervalo de temperatura *dT*. Esta é a equação de ajuste dos dados experimentais. Uma descrição mais detalhada deste experimento e das considerações teóricas pode ser encontrada na referencia [29]. Na Figura 4.16 temos um exemplo de uma medida de interferometria para uma amostra de LSCA.



Figura 4.16: Interferograma de uma amostra de vidro Aluminato de Cálcio

4.5 Referências Bibliográficas

- **1.** Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S. and Whinnery, J.R., Bull. Am. Phys. Soc. **9** 501 (1964)
- **2.** Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S. and Whinnery, J.R., J. Appl. Phys. **36** 3 (1965)
- **3.** Hu, C., Whinnery, J.R., Appl. Opt. **12** 72 (1973)
- 4. Shen, J., Lowe, R.D., Snook, R.D., Chem. Phys. 165 385 (1992)
- 5. Shen, J., Baesso, M.L. and Snook, R.D., J. Appl. Phys. 75 3738 (1994)
- 6. Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., J. Appl. Phys. 75 3732 (1994)
- 7. Shen, J., "Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Appplications", Tese de doutoramento apresentada a University of Manchester Inglaterra, (1993)
- 8. Baesso, M.L., Bento, A.C., Andrade, A.A., Sampaio, J.A., Pecoraro, E., Nunes, L.A.O., Catunda, T., Gama, S., Phys. Rev. B 57 10545 (1998)
- 9. Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., Chem. Phys. Lett. 197 255 (1992)
- **10.**Pereira, J.R.D., "Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao estudo de Cristais Líquidos.", Dissertação de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1997)
- **11.**Sampaio, J.A., "Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terrasraras.", Dissertação de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1997)
- **12.**Lima, S.M., "Aplicações da técnica de Lente Térmica em materiais ópticos.", Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos-USP(1999)
- **13.**Duarte, A.R., 'Determinação das propriedadesópticas e térmicas de vidros aluminato de cálcio dopados com Nd₂O₃ através da Espectroscopia de Lente Térmica.", Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (1999).
- **14.**Koechner, W., "Springer Series in Optical Sciences, Solid-Satate Laser Enginnering, 4th Ed. (1996)
- **15.**Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., "Conduction of heat in solids", 2nd Ed., Claredon Press, Oxford, (1959)
- **16.**Sheldon, S.J., Knight, L.V., Thorne, J.M., Appl. Opt. **21** 1663 (1982)
- **17.**Sigman, A.E., "Introduction to Lasers and Masers.", 2nd, McGraw-Hill, New York, (1971)
- **18.**B. R. Judd, Phys. Rev., **127**, 750, (1962).
- **19.**G. S. Ofelt, J. Chem. Phys, **37**, 511 (1962).
- **20.**M. J. Weber, Phys. Rev., **157**, 262 (1967).
- **21.**W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys, **49**, 4424 (1968).
- 22.C. C. Ye. D. W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson, D. N. Payne, J. Non-Crystalline Sol., 208, 56(1996).
- **23.**K. Pátek, Glass Lasers, Butterworth & Co(Publishers) Ltda, Belfast (1970)
- **24.**Rosencwaig, A.; Gersho; A., *Theory of the photoacoustic effect with solids*, J. App. Phys., **47** (1), 64-69 (1976).
- 25. Rosencwaig, A.; Photoacoustic e photoacoustic spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- **26.**Rosencwaig, A., Hildum, E.A., "Nd³⁺ fluorescence quantum-efficiency measurements with photoacoustics", Phys. Rev. B, **23**, 7, 3301-3307 (1981)
- 27.Jaque, D., Muñoz, J.A., Cussó, F. and García Sole, J., "Quantum efficiency of the YAl₃(BO₃)₄:Nd self-frequency-doubling laser material" J. Phys.: Condens. Matter, 10, 7901-7905 (1998)
- **28.**Domenech, M., Cantelar, E., Torchia, G.A., Lifante, G. and Cussó, F., "Quantum efficiency and laser operation of LINbO₃:Nd³⁺ Zn-diffused channel waveguides", J. of Lumines. **102-103**, 357-362 (2003)
- **29.**Fanm T.Y., Daneu, J.L., Applied Optics, **37**, 1635, (1998)
- 30. Steimacher, A., "Determinação de propriedades térmo-ópticas de vidros e cristais utilizando técnicas de interferometria óptica", Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (1999)".

5 Experimental

5.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas em um forno a vácuo construído pelo nosso grupo, mostrado na Figura 5.1.



Figura 5.1: Foto do forno a vácuo.

O sistema é constituído de:

- Fonte elétrica (Faraday Equipamentos Elétricos Ltda, de 30 KVA), com painel de controle de corrente e tensão.
- Forno com uma câmara fechada que possui:
 - Dois compartimentos, um inferior à tampa do forno e outro superior a ela. No compartimento inferior ficam as resistências de grafite e uma blindagem térmica. A blindagem é feita por dois cilindros concêntricos de grafite. No compartimento superior tem-se uma haste, que é presa

externamente por um anel. Esta é a região em que é aplicado o choque térmico.

- Janelas de quartzo para a observação constante do forno durante as fusões.
- 3. Saída para a bomba de vácuo no compartimento inferior.
- Paredes duplas em aço inox, com sistema de resfriamento através da circulação de água a alta pressão.
- Bomba de vácuo, Edwards, modelo A65401903 com taxa de bombeio de 8m³/h.
- Manômetro Edwards, modelo Pirani 50l, 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 50 PSI.
- Tanque de água que é conectado ao forno através da bomba de água.

O procedimento adotado para a obtenção dos vidros foi: cerca de 6g de óxidos obedecendo à composição em peso 47,4 % CaO, (41,5-X) % Al₂O₃, 4,1 % MgO e 7,0 % SiO₂ (com X sendo as diferentes concentrações de dopante) foram homogeneizados durante 12 horas em um moinho de bolas. Em seguida, a mistura foi colocada em um cadinho de grafite preso à haste do forno. Fecha-se o forno, ligando-se em seguida a bomba de vácuo.

A seguir, começa-se a fornecer corrente elétrica para o sistema, até atingir a temperatura suficiente para a liberação dos carbonatos, em torno de 800 °C. A eliminação dos carbonatos é verificada após a estabilização do nível de vácuo na câmara. Quando isto ocorre, a corrente é aumentada até que se atinja a temperatura de aproximadamente 1500 °C. Está é a temperatura de fusão deste vidro. As amostras são mantidas nesta condição por duas horas. Em seguida, é feito o choque térmico levando-se o cadinho para a parte superior do forno. Passados alguns minutos com o forno desligado, o cadinho é devolvido à sua posição original. Com este procedimento temos obtido amostras vítreas. Em seguida, após o resfriamento das amostras, o corte e o polimento são realizados de acordo com a técnica de medida a ser adotada.

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 99,99%.

Nas tabelas 5.1 e 5.2 são apresentadas as composições das amostras preparadas com reagentes padrões com 99% de pureza:

CaO (%massa)	Al ₂ O ₃ (%massa)	SiO ₂ (%massa)	MgO (%massa)	Tm ₂ O ₃ (%massa)
47,4	41,5	7,0	4,1	
47,4	41,0	7,0	4,1	0,5
47,4	40,5	7,0	4,1	1,0
47,4	39,5	7,0	4,1	2,0
47,4	38,5	7,0	4,1	3,0
47,4	37,5	7,0	4,1	4,0
47,4	36,5	7,0	4,1	5,0

Tabela 5.1: Amos	stras dopadas	com Tm ₂ O
------------------	---------------	-----------------------



Figura 5.2: Amostras dopados com Tm₂O₃

CaO (%massa)	Al ₂ O ₃ (%massa)	SiO ₂ (%massa)	MgO (%massa)	Nd ₂ O ₃ (%massa)
47,4	41,5	7,0	4,1	
47,4	41,0	7,0	4,1	0,5
47,4	39,5	7,0	4,1	2,0*
47,4	36,5	7,0	4,1	5,0

Tabela 5.1:	Amostras	dopadas	com	Nd ₂ O
-------------	----------	---------	-----	-------------------

* foram preparadas cinco amostras de 2% para o desenvolvimento do Laser.



Figura 5.3: Amostras dopadas com Nd₂O₃

Nas tabelas 5.3 a 5.6. são apresentadas às composições preparadas com reagentes com alto grau de pureza maior que 99,99%.

			2-5	
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Tm_2O_3
(%massa)	(%massa)	(%massa)	(%massa)	(%massa)
47,4	41,5	7,0	4,1	
47,4	41,4	7,0	4,1	0,1
47,4	41,0	7,0	4,1	0,5
47,4	40,5	7,0	4,1	1,0
47,4	39,5	7,0	4,1	2,0
47,4	38,5	7,0	4,1	3,0
47,4	37,5	7,0	4,1	4,0
47,4	36,5	7,0	4,1	5,0

Tabela 5.3: Amostras dopadas com Tm₂O₃



Figura 5.4: Amostras dopadas com Tm₂O₃

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Tm_2O_3	Ho ₂ O ₃
(%massa)	(%massa)	(%massa)	(%massa)	(%massa)	(%massa)
47,4	37,3	7,0	4,1	4,0	0,2
47,4	37,0	7,0	4,1	4,0	0,5
47,4	36,5	7,0	4,1	4,0	1,0
47,4	36,0	7,0	4,1	4,0	1,5
47,4	35,5	7,0	4,1	4,0	2,0
47,4	35,0	7,0	4,1	4,0	2,5

Tabela 5.4: Amostras dopadas com $Tm_2O_3 + Ho_2O_3$



Figura 5.5: Amostras dopadas com $Tm_2O_3 + Ho_2O_3$

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Ho ₂ O ₃
(%massa)	(%massa)	(%massa)	(%massa)	(%massa)
47,4	41,5	7,0	4,1	0
47,4	41,3	7,0	4,1	0,2
47,4	41,0	7,0	4,1	0,5
47,4	40,5	7,0	4,1	1,0
47,4	40,0	7,0	4,1	1,5
47,4	39,5	7,0	4,1	2,0

Tabela 5.5:	Amostras	dopadas	com	Ho ₂ C)3
-------------	----------	---------	-----	-------------------	----



Figura 5.6: Amostras dopadas com Ho₂O₃

C-0							
CaU	AI_2O_3	SIO ₂	MgO	Eu_2O_3			
(%massa)	(%massa)	(%massa)	(%massa)	(%massa)			
47,4	41,0	7,0	4,1	0,5			
47,4	36,5	7,0	4,1	5,0			

Tabela 5.6: Amostras dopadas com Eu₂O₃



Figura 5.7: Amostras dopadas com Eu₂O₃

5.2 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 5.8



Figura 5.8: Configuração experimental. Em que: LE é o laser de excitação; LP é o laser de prova; M_i são espelhos; O é 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 lasers utilizados foram:

- Argônio, Coherent modelo Innova operando em 514,5nm e em 1,09 µm e Laser de Ti-Safira, operando em 790nm, bombeado pelo de Argônio. Estes lasers foram utilizados como lasers de excitação;
- He-Ne, Coherent, operando em 632,8 nm, utilizado como laser de prova.

Utilizamos fotodiodos que possuem resposta linear para a variação de intensidade da luz e com tempo de resposta na escala de microsegundos. O osciloscópio utilizado foi da marca Tektronix, modelo TDS 210, 60MHz, equipado com memória para armazenamento de dados. O fotodiodo F_1 foi utilizado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação da lente térmica.

Os dois feixes laser são centralizados na amostra. As lentes L1 e L2 são montadas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada por um modulador mecânico (modulador mecânico) da marca Stanford Research Systems Inc. O sistema de aquisição de dados utilizado via porta serial de comunicação, foi executado no ambiente gráfico Windows. O laser de prova, após passar pela amostra, foi desviado através dos espelhos M3-M5 para o fotodiodo conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de 2mm foi colocado sobre o fotodiodo possibilitando analisar somente o centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra foi aproximadamente um grau em relação ao feixe de excitação. O filtro posicionado na frente do fotodiodo F2 é utilizado para impedir que a luz ambiente ou do laser de excitação interfiram na geração do sinal de lente térmica. Para os experimentos são adotados os seguintes passos:

Inicialmente a amostra é posicionada na cintura do laser de excitação e a aproximadamente 10cm da cintura do laser de prova, conforme mostra a Figura 5.8. Em seguida, através do espelho M5 realizamos o alinhamento de modo que o centro do laser de prova passe pelo diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo F2. Maximiza-se então o sinal no detector, através do ajuste do espelho M5. Durante este processo o laser de excitação fica interrompido por meio de um anteparo posicionado antes do espelho M1. O próximo passo a ser seguido é fazer com que o laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento a lente L1 é ajustada de modo que o laser de excitação passe pelo centro do laser de prova. Nesta fase duas situações podem ocorrer: se a amostra apresenta 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, o sinal

no referido detector aumenta. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando ds/dT for negativo, ou maximizá-lo se ds/dT for positivo. Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente com o obturador. O sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e assim uma curva transiente característica do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador. Foi verificado que o sistema atual tem um atraso da ordem de 30 µs, desprezível em relação à escala de tempo adotada para os ajustes dos dados experimentais.

5.2.1 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

Obtida a curva do transiente de lente térmica, para o ajuste teórico através da equação de I(t), é necessário determinar os valores de m e V, ou seja, dos parâmetros geométricos da configuração experimental adotada. Para isso são determinados os raios dos feixes de prova e de excitação ao longo do eixo Z. Utilizamos um medidor de diâmetros de feixe da marca Thorblass, modelo WM100.

A intensidade de um feixe laser gaussiano, TEM_{00} (modo fundamental), ao longo do eixo Z pode ser expressa por:

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

e para o raio do feixe na posição z tem-se:

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_c}\right)^2 \right)$$

Nas equações anteriores, P é a potência do feixe laser, ω_0 é o raio na cintura (z = z₀) e r é a coordenada radial.

A distância confocal é dada por:

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$$

Para obtermos ω_0 , fazemos a medida do raio do feixe em função do eixo z, conforme a Figura 5.9, utilizando o medidor de diâmetros acima citado. Em seguida o gráfico do

quadrado dos valores de $\omega_{(z)}$, 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, a distância focal do sistema. Utilizando a equação podemos então calcular os valores de z_c , *m* e *V*.



Figura 5.9: Montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos.

5.3 Arranjo experimental para a Fotoacústica

Na Figura 5.10, temos o arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoacústica realizadas neste trabalho.



Figura 5.10: Espectrômetro fotoacústico

Para as amostras dopadas com Neodímio, foi utilizada como bombeio uma lâmpada de 1000 Watts de arco Xenônio da marca Oriel Corporation modelo 68820. A radiação emitida pela lâmpada passa pela fenda de entrada do monocromador modelo 77250 da Oriel Instruments. Dentro do monocromador a luz é difratada por uma grade modelo Oriel 77296 para o visível (180 a 900 nm), 77299 para o infravermelho próximo (800 a 1600 nm) e 77300 para o infravermelho médio (1600 a 3200 nm). Em seguida a luz passa pela fenda de saída. Logo após a saída do monocromador são posicionados filtros de bandas para eliminar ordens superiores de difração. A luz passa por um modulador (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 =100mm e f_2 =150mm, e com o auxílio de um espelho é direcionado para a célula fotoacústica. O feixe passa por uma janela de quartzo e atinge a amostra.

Um microfone da marca Brüel e Kjaer, modelo BK 2669 é conectado à célula fotoacústica. Este microfone está conectado a uma fonte de alimentação e pré-amplificação e finalmente ao Lock-in, modelo 5110, da marca EG & G Instruments

5.4 Arranjo experimental para a fotoluminescência

Na Figura 5.11 temos o arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência realizadas neste trabalho.



Figura 5.11: Arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência.

O feixe laser de bombeio incide transversalmente na amostra e o sinal de fotoluminescência é coletado pela lateral da amostra. Com o auxilio de lentes o sinal é focalizado na entrada do monocromador, passa pelo monocromador e atinge o detector. O

sinal do detector é amplificado pelo Lock-in e um micro-computador faz a aquisição dos dados.

Para as medidas de fotoluminescência do íon Tm³⁺ e Ho³⁺, foi utilizado o amplificador Lock-in da Stanford Research Systems modelo SRS 850; o modulador mecânico utilizado foi também da Stanford, modelo SR 540. O monocromador foi um Czerny-Turner de 0,25 m da Thermo Jarrel-Ash. Os detectores utilizados foram de germânio da Judson, modelo J12D, InAs, modelo J10D, e uma fotomultiplicadora de GaAs, RCA 31014.

Para as medidas de fotoluminescência do íon Nd^{3+} , foi utilizado um monocromador modelo 77250 da Oriel Instruments, grade modelo Oriel 77296 para o visível (180 a 900 nm) e 77299 para o infravermelho próximo (800 a 1,6 µm). Foi utilizado um modulador mecânico modelo SR 540 da Stanford Research Systems e também um Lock-in, modelo 5110, da EG & G Instruments. O laser de excitação utilizado foi o de Argônio da Coherent, modelo Innova 90, operando em 514,5nm.

5.5 Arranjo experimental para a medida do tempo de vida



Na Figura 5.12, temos o arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida.

Figura 5.12: Arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida.

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 na interrupção do feixe. O sinal de fotoluminescência da amostra é coletado pela lateral da mesma. Com o auxílio de lentes o sinal é focalizado 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 osciloscópio, e então transferidos para um micro-computador para análise.

5.6 Técnica de bombeio e prova (pump-probe) para medidas de absorção de estado excitado em sólidos

As medidas com esta técnica foram realizadas pelo grupo do Laboratório de Lasers e Aplicações do Instituto de Física da USP-São Carlos, e estão sendo apresentadas porque são importantes para uma melhor avaliação do laser de Nd³⁺ construído com estas amostras.

A Figura 5.13, apresenta o esquema do arranjo experimental utilizado nas medidas de absorção de estado excitado. O feixe de bombeio (pump) é fornecido por um laser contínuo cujo comprimento de onda de emissão é escolhido para a região espectral das transições que se deseja medir (Exemplo lasers de Ar⁺ e de Ti:Safira). Este feixe é modulado por um modulador mecânico em torno de 14 Hz. O feixe de prova (probe), provém de uma lâmpada de filamento de tungstênio (200W) alimentada por uma fonte de corrente constante, e é modulado por um modulador mecânico Stanford SR530 em torno de 700Hz.



Figura 5.13: Arranjo experimental utilizado para medidas de absorção de estado excitado usando a técnica de pump-probe com excitação modulada [3].

A amostra é colocada entre dois orifícios de aproximadamente 500µm de diâmetro utilizados para garantir que haja uma boa superposição entre os feixes de bombeio e de prova, e também para definir o volume de bombeio. O sinal transmitido através da amostra é filtrado em um monocromador Thermo-Jarrel Ash (0,25 m de comprimento) e coletado por detectores de Ge ou Si. Os anteparos têm a função de impedir a incidência do laser sobre o filamento de tungstênio da lâmpada, uma vez que isso introduziria uma modulação indesejada no feixe de prova, além disso, também bloqueiam a entrada do laser no monocromador. Se ainda assim houver espalhamento dessa luz, filtros de cor podem ser utilizados na entrada do monocromador. A configuração de dupla modulação requer o uso de dois amplificadores Lock-in. O primeiro tem como referência a modulação da luz de prova (700Hz) e portanto mede apenas o sinal nesta freqüência. O feixe de bombeio introduz uma pequena modulação no sinal que seria medido apenas na presença do feixe de prova, e para que essa modulação passe para o segundo Lock-in, a constante de tempo do primeiro amplificador deve ser baixa (de 1 a 30 ms) enquanto que a do segundo lock-in pode ser longa (~3s), para reduzir ruídos presentes no sinal duplamente modulado. Deve-se ressaltar ainda que o alinhamento dos componentes presentes na montagem da Figura 5.13 é muito crítico para o sucesso desse experimento. Uma boa superposição entre os feixes de bombeio e de prova é imprescindível e o detector utilizado deve apresentar uma curva de resposta linear de intensidade versus tensão, uma vez que o sinal medido no segundo Lock-in é pequeno. Além disso, a fonte de alimentação da lâmpada deve ser de corrente contínua para não produzir uma modulação

5.7 Interferometria Óptica

adicional de 60 Hz no filamento de tungstênio.

A montagem utilizada para a medida está representada na Figura 5.14. Nesta montagem, utilizamos um laser de He-Ne não-polarizado como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente, de foco de 10cm, incidindo na amostra que está posicionada dentro de um forno resistivo a uma distância de aproximadamente 30cm da lente. O feixe incide quase perpendicularmente na amostra ($\theta \approx 0,8^{\circ}$), de modo que as reflexões da primeira e da segunda superfícies produzirão um padrão de interferência. As duas reflexões são expandidas por uma lente convergente, de foco de 3cm, antes de atingir o fotodiodo. É importante ressaltar que nesta montagem o papel de interferômetro cabe a amostra, a qual deve estar polida e com as faces paralelas.



Figura 5.14: Arranjo experimental utilizado para medidas de interferometria óptica

A variação de temperatura do forno é realizada por um controlador de temperatura (Lakeshore Cryonics Inc. - mod. 340), utilizando um sensor PT-100. Os experimentos foram realizados com a temperatura variando de ambiente (em torno de 27°C) até 180°C, numa taxa de 1°C/min. A variação da temperatura na amostra provoca o deslocamento dos máximos e mínimos das franjas de interferência, que é detectado pelo fotodiodo. A aquisição do sinal do fotodiodo é feita por um nanovoltímetro (Keithley- mod. 2182), e enviado ao microcomputador para analise.

5.8 Técnicas complementares

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

- Espectrofotometria;
- Difração de Raios-X;
- Energia Dispersiva de Raios (EDX);
- Ressonância Paramagnética Eletrônica;
- Magnetização;
- Calorimetria de Relaxação Térmica.

6 Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão descritas a preparação da amostra do vidro base juntamente com a caracterização da mesma em termos de sua transmitância nas regiões do visível e do infravermelho, e ainda das medidas de raios-X e de EDX para confirmar tanto a estrutura vítrea como a composição final do vidro. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos com vários métodos para as amostras dopadas com diferentes concentrações de terras-raras na seqüência neodímio, túlio, túlio-holmio e európio. No caso particular do neodímio, serão também descritos os detalhes sobre a construção e avaliação de desempenho do laser.

6.1 Vidro-base aluminosilicato de cálcio

Como mencionado anteriormente, as amostras foram preparadas em um forno a vácuo para a remoção da água estrutural do vidro. A Figura 6.1 mostra o espectro de transmissão evidenciando que o vidro base obtido é transparente desde o ultravioleta até o infravermelho, em torno de 5,0 μ m. Este resultado comprova que a banda da hidroxila, OH⁻, em torno de 2,8 μ m não está presente no vidro, indicando que o processo de fusão adotado foi eficiente para a remoção da água.



Figura 6.1: Espectro de transmitância da amostra-base

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 6.2 mostra que a amostra não apresenta indícios de cristalização, evidenciando a estrutura vítrea obtida. Este procedimento foi realizado para todas as amostras dopadas e os resultados também mostraram que não houve cristalização.



Figura 6.2: Difratograma de Raio-X da amostra base

Os resultados de EDX apresentados na tabela 6.1 mostram a boa homogeneidade da amostra base, uma vez que as variações de composição entre as três posições analisadas foram muito pequenas. Assim como nas medidas de raios-X os experimentos com EDX também foram realizados nos vidros dopados e os resultados demonstraram a boa homogeneidade das amostras. É importante ressaltar que a perda de massa após a fusão do vidro, em relação à quantidade de matéria prima utilizada, foi da ordem de 2%.

		~ ~ ~ ~		
LASC	EDX1	EDX2	EDX3	EDXM
Mg	4,252	4,549	4,331	4,377
Al	40,822	40,886	40,851	40,853
Si	6,799	6,684	6,805	6,763
Ca	48,067	47,761	47,924	47,917
				99,910

Tabela 6.1: Dados de EDX para a amostra base.

Os três experimentos evidenciaram a boa qualidade do vidro-base aluminosilicato de cálcio, isto é, a transmitância está dentro dos valores e intervalo esperados [,,], o difratograma de raios-X caracteriza que a amostra é vítrea e o EDX comprova a boa homogeneidade da amostra. Desta forma passaremos ao estudo das amostras dopadas.

6.2 Amostras dopadas com Nd₂O₃

As amostras deste vidro dopadas com neodímio foram preparadas anteriormente e os resultados obtidos estão descritos em várias teses e dissertações anteriores, assim como em vários artigos publicados em revistas internacionais[,, -]. Novas amostras dopadas com este íon foram preparadas durante o desenvolvimento deste trabalho, e foram utilizadas tanto para a continuidade de sua caracterização a partir de novos experimentos, quanto para o desenvolvimento do primeiro laser a partir deste vidro, com emissão em 1,077µm. Iniciaremos pela caracterização das amostras.

6.2.1 Absorção óptica

A Figura 6.3 mostra o espectro de absorção óptica para a amostra dopada com 5% em massa de Nd_2O_3 . Podemos observar as transições características do íon Nd^{3+} . Neste espectro as bandas de absorção alargadas são características dos íons terras-raras quando incorporados em materiais vítreos.



Figura 6.3: Espetro de absorção óptica da amostra dopada com 5,0% de Nd₂O₃

Na Figura 6.4 são mostrados os espectros de absorção das amostras dopadas com 0,5, 1, 2, 4 e 5 % de Nd₂O_{3.} Para a verificação da linearidade em função da concentração do dopante foi integrada a área da banda de absorção em torno de 600nm para todas as amostras. O resultado que comprova a referida linearidade está mostrado na Figura 6.5.



Figura 6.4: Espectros de absorção das amostras dopadas com Nd_2O_3 . A reflexão foi corrigida usandose n = 1,67



Figura 6.5: Intensidade da banda de absorção centrada em 600 nm em função da concentração de Nd_2O_3

6.2.2 Determinação da eficiência quântica utilizando a Espectroscopia Fotoacústica

Um dos principais parâmetros de interesse para materiais candidatos a meio ativo de laser é a eficiência quântica de fluorescência. Este parâmetro determina a razão entre o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos pelo material, determinando a eficiência do meio ativo em termos da ação laser. Uma das técnicas mais utilizadas para este fim é a teoria de Judd-Ofelt[,], descrita anteriormente, que pode ser considerada uma técnica semi-teórica, visto que este método utiliza-se basicamente dos dados experimentais do espectro de absorção, da densidade de íons e do tempo de vida [].

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica eficiente para a investigação direta dos processos de relaxação não-radiativos de materiais e tem sido muito usada na investigação de gases, líquidos e sólidos[]. Esta técnica tem sido utilizada ainda para a medida da eficiência quântica de sólidos avaliando-se a fração da energia absorvida que foi convertida em calor. Para um material fluorescente pode-se expressar a intensidade do sinal fotoacústico da seguinte forma[]:

$Q_e = Sa_e P_e \varphi$

Em que: Q_e é a intensidade do sinal fotoacústico, S é um parâmetro que depende da dimensão da câmara fotoacústica, do microfone e da eletrônica utilizada (Volts/Watts) na detecção, a_e é a absorbância da amostra, P_e é a potência incidente(Watts) e Φ é a fração da energia absorvida que é convertida em calor. Para o caso do íon Nd³⁺ este parâmetro pode ser expresso por[]:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle}$$

Em que η é a eficiência quântica de fluorescência , λ_e é o comprimento de onda de excitação (bombeio) e λ_{em} é o comprimento de onda médio de emissão do íon.

Uma das particularidades da fotoacústica é que somente a luz absorvida dentro do comprimento de difusão térmica contribui para a geração do sinal fotoacústico []. O comprimento de difusão térmica é definido como:

$$\mu = \left(\frac{D}{\pi f}\right)^{1/2}$$

Em que: μ é o comprimento de difusão térmica (cm), D é a difusividade térmica (cm²/s) e f é a freqüência de modulação (Hz) da luz incidente.

Quando o valor do comprimento de difusão térmica multiplicado pelo coeficiente de absorção óptica for muito menor que um, ou seja, $\mu A_e <<1$, o termo de absorbância pode ser dado por:

$$a_e = \left(1 - e^{A_e \mu}\right) = A_e \mu$$

Em que A_e é o coeficiente de absorção óptica.

Desta forma a equação fica da seguinte forma:

$$Q_e = SA_e \mu P_e \varphi$$

Os experimentos de fotoacústica nas amostras dopadas com Nd₂O₃, foram realizados usando uma lâmpada de Xenônio da marca Oriel, um monocromador para selecionar o comprimento de onda de 808nm, um microfone da marca Brüel e Kjaer, modelo BK 2669 e um Lock in modelo 5110 da marca EG & G Instruments.

Uma vez que para o cálculo da eficiência quântica é necessário conhecer os valores do coeficiente de absorção óptica das amostras, apresentamos na Figura 6.6 os valores de A_e em função da concentração de Nd₂O₃, em 808 nm, obtidos da Figura 6.4. Observa-se mais uma vez a linearidade dos mesmos em função da concentração, confirmando que, mesmo para as concentrações mais altas, os íons de Nd³⁺ foram incorporados no vidro.



Figura 6.6: Coeficiente de absorção óptica em 808nm para amostras dopadas com Nd₂O₃

A Figura 6.7 mostra o comportamento do sinal fotoacústico, normalizado pela potência incidente, em função da concentração de Nd_2O_3 . A freqüência de modulação da luz incidente foi de 5 Hz. Como a difusividade térmica para o vidro aluminosilicato de cálcio é em torno de 5,6 x 10^{-3} cm²/s, temos que o comprimento de difusão térmica para todas as

amostras é menor que 200 μ m. Com isso os valores de $A_e\mu$ variam desde 0,01 para a menor concentração até 0,15 para a amostra mais dopada. Como as espessuras das amostras estudadas foram da ordem de 1mm, verifica-se que nas condições experimentais utilizadas as amostras estão na condição de termicamente grossa.



Figura 6.7: Sinal fotoacústico em 808nm em função da concentração de Nd₂O₃

Podemos observar que a intensidade do sinal fotoacústico varia de aproximadamente 0,28 até 2,68. Para a determinação da eficiência quântica de fluorescência utilizamos a equação e a equação empregando o mesmo procedimento utilizado por Baesso e colaboradores [], quando as medidas foram realizadas com a espectroscopia de lente térmica. O procedimento adotado prevê a utilização do sinal da amostra base para normalização. Desta forma, a equação para o sinal fotoacústico das amostras dopadas, normalizada pela amostra base($\varphi = 1$) fica:

$$\frac{Q_{eD}}{Q_{e0}} = \frac{A_{e0} + \left(A_{eD} - A_{e0}\right) \left(1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle}\right)}{A_{e0}}$$

Em que o coeficiente de absorção óptica da amostra é escrito em termos de duas contribuições, uma proveniente do vidro base e a outra dos íons de Nd³⁺, como segue:

$$A_{eD} = A_{e0} + A_{eNd}$$

O sub-índice D explicita os valores referentes às amostras dopadas e o sub-índice 0 a amostra base(não dopada). Desta forma reescrevendo a equação e isolando η temos:

$$\eta = \frac{\left\langle \lambda_{em} \right\rangle}{\lambda_{e}} \left(1 - \frac{\left(Q_{eD} / Q_{e0} \right) - 1}{\left(A_{eD} / A_{e0} \right) - 1} \right)$$

Com esta equação e utilizando os dados de fotoacústica mostrados na Figura 6.7 podemos determinar os valores da eficiência quântica em função da concentração de Nd³⁺, mostrados na Figura 6.8.



Figura 6.8: Eficiência quântica em função da concentração para as amostras dopadas com Nd₂O₃

O valor obtido para a amostra de 1% de Nd_2O_3 foi de 0,87, o que está em concordância com os dados da literatura[,].

6.2.3 Medida do tempo de vida e determinação da eficiência quântica a partir do método de Judd-Ofelt

Com o objetivo de confirmar os resultados obtidos com a fotoacústica, foram realizadas medidas de tempo de vida do estado excitado a partir da emissão do nível ${}^{4}F_{3/2}$ de modo a se obter a eficiência quântica de fluorescência a partir do método de Judd-Ofelt. O detector utilizado foi um fotodiodo de silício, cuja curva característica de resposta está representada na Figura 6.9. Podemos observar que o tempo de resposta é da ordem de 40 µs, bem menor do que os valores do tempo de vida que se pretende medir.



Figura 6.9: Curva de resposta do fotodiodo de silício.

A medida do tempo de resposta foi realizada modulando o feixe de bombeio com o auxílio de um modulador mecânico e fazendo-se a radiação modulada incidir no detector.

As medidas de tempo de vida foram realizadas seguindo a montagem experimental descrita no capítulo IV. Para o bombeio foi utilizado um laser de Argônio sintonizado em 514,5nm, um monocromador da marca Oriel, um modulador mecânico SR 540 da Stanford Research Systems, lentes de quartzo ou BK7, filtro para bloquear o feixe de excitação, espelho e um osciloscópio da marca Tektronix modelo TDS 210.

A Figura 6.10 mostra o transiente do sinal de luminescência para a amostra dopada com 0,5% Nd₂O₃. A curva sólida corresponde ao ajuste dos dados utilizando-se a equação:

$$I(t) = C_1 e^{-t/\tau} + C_2$$

Em que: I é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, τ é o tempo característico de decaimento do sinal (tempo de vida), t é a variável que representa o tempo e C₁ e C₂ são constantes que dependem do arranjo experimental. O valor obtido para o tempo de vida desta amostra foi 304,6 ± 0,2 µs.



Figura 6.10: Medida de tempo de vida para a amostra dopada com 0,5% Nd₂O₃

Este procedimento foi repetido para todas as amostras e os resultados estão mostrados na Figura 6.11.



Figura 6.11: Tempo de vida em função da concentração de Nd₂O₃

Estes resultados para os valores do tempo de vida são equivalentes aos das amostras deste vidro estudadas anteriormente[]. Desta forma, a eficiência quântica de fluorescência foi calculada a partir do tempo de vida radiativo obtido pelo método de Judd-Ofelt []. Para comparação, a Figura 6.12 mostra os valores da eficiência quântica em função da concentração de íons de Nd³⁺ obtidos a partir dos dois métodos.



Figura 6.12: Eficiência quântica em função da concentração de Nd₂O₃

Podemos observar dos dados obtidos pelos dois métodos que o valor da eficiência quântica apresenta uma diminuição com o aumento da concentração de dopante. Este comportamento é atribuído às interações íon-ion e íon-matriz que geram processos de decaimento não-radiativos []. É importante ressaltar que a eficiência quântica determinada a partir do método de Judd-Ofelt é aquela atribuída à emissão a partir do nível ${}^{4}F_{3/2}$, uma vez que o tempo de vida foi determinado no comprimento de onda de 1,06 µm. Porém, a eficiência quântica obtida a partir da fotoacústica é a eficiência quântica total, uma vez que é a fração de energia absorvida que foi convertida em calor e que origina o sinal fotoacústico que é empregada para o cálculo da eficiência. A boa concordância entre os dois resultados reflete a característica dos íons de Nd³⁺, cujas emissões, desconsiderando efeitos de conversão ascendente que são de baixa intensidade, são originadas a partir de um único nível, o nível ${}^{4}F_{3/2}$.

6.2.4 Medidas em função da temperatura

A temperatura do meio ativo quando um laser está em operação obviamente não é a temperatura ambiente, pois o mesmo não possui eficiência igual a 1, ou seja, parte da energia absorvida é convertida em calor. Portanto, a realização de experimentos que forneçam o comportamento das propriedades do material relacionadas com a ação laser em função da temperatura pode contribuir para uma melhor caracterização do meio ativo e conseqüentemente do efetivo potencial do referido material como meio ativo para laser. Neste

contexto, foram realizadas medidas com a espectroscopia de lente de térmica, tempo de vida e de luminescência em função da temperatura no intervalo entre a temperatura ambiente até aproximadamente 200°C para se determinar o comportamento da eficiência quântica de fluorescência das amostras dopadas com Nd³⁺. Este intervalo escolhido em geral contempla as variações de temperatura que podem ocorrer no meio ativo quando um laser de alta potência está em operação.

6.2.2.1 Lente Térmica

Os experimentos de lente térmica foram realizados conforme a descrição apresentada no capítulo V. Neste estudo utilizamos o laser de Ar⁺ em 514,5 nm como laser de excitação e o laser de He-Ne como laser de prova. Para aquecer a amostra durante a medida foi utilizado um forno resistivo alimentado e estabilizado por um controlador LakeShore, modelo 340. A taxa de aquecimento utilizada foi de 0,5 °C/min. Cada transiente consecutivo foi obtido num intervalo de tempo de 30 segundos, condição que se mostrou suficiente para permitir a completa relaxação da lente térmica antes do evento subseqüente. A Figura 6.13 mostra o transiente típico do sinal de LT para a amostra de aluminosilicato dopada com 2,0% de Nd₂O₃ na temperatura ambiente. A curva sólida corresponde ao ajuste dos dados com a equação (4.43) utilizando-se θ e t_c como parâmetros ajustáveis. Os valores obtidos para esta temperatura foram: $\theta = -(0,076\pm0,001)$ e t_c = (1,11±0,01).10⁻³s. Com o valor de t_c e usando a equação (4.14) com $\omega_{0e} = 48,5.10^{-4}$ cm, a difusividade térmica encontrada para esta amostra foi $D = (5,2 \pm 0,3).10^{-3}$ cm²/s. Este procedimento foi repetido para as amostras dopadas com 0,5, 2,0 e 5,0% de Nd₂O₃ no intervalo de temperatura entre 20 e 180 °C.



Figura 6.13: Transiente típico da LT para a concentração de 2,0% de Nd₂O₃ na temperatura ambiente.

A Figura 6.14 mostra o comportamento do parâmetro θ normalizado pela potência e pela espessura em função da temperatura para as três amostras. Pode-se notar que os valores do parâmetro θ /PL crescem à medida que a concentração de Nd³⁺ aumenta, evidenciando o aumento da taxa de conversão em calor para as amostras mais concentradas. A Figura 6.15 mostra a difusividade térmica destas amostras em função da temperatura. Como esperado para materiais amorfos, a difusividade térmica diminui à medida que a temperatura da amostra aumenta.



Figura 6.14: Parâmetro θ normalizado pela espessura e potência em função da temperatura



Figura 6.15: Difusividade térmica em função da temperatura.

Para a determinação da eficiência quântica de fluorescência a partir dos dados da lente térmica, utilizaremos a equação (4.43) modificada para o caso de materiais fluorescentes. Na forma como apresentado na equação (4.43) o parâmetro θ descreve a amplitude do sinal de lente térmica para a condição em que a amostra não apresenta luminescência, ou seja, para materiais que convertem toda a luz absorvida em calor. Para o caso dos materiais fluorescentes, esta equação deve ser reescrita na forma:

$$\theta = \frac{P_e A_e L}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT}\right)_p \varphi$$

Em que o parâmetro φ corresponde à fração de energia absorvida que é convertida em calor, e da mesma forma como apresentado para a fotoacústica, equação, é definido como:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle}$$

Em que η é a eficiência quântica de fluorescência, λ_e o comprimento de onda do laser de excitação e λ_{em} o comprimento de onda médio de emissão.

Para determinar a eficiência quântica em função da temperatura a partir da equação (5.09) é necessário conhecer a dependência com a temperatura dos parâmetros K, $(ds/dT)_p$, L e A_e . Os valores da condutividade térmica foram determinados a partir da relação $D = K/\rho c_p$. O calor específico foi determinado pelo método de relaxação térmica[], e está mostrado na Figura 6.16. A densidade em função da temperatura foi obtida a partir da relação:

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

Em que ρ_0 é a densidade à temperatura ambiente e α é o coeficiente de expansão térmica.



Figura 6.16: Calor específico em função da temperatura

A correção no valor da espessura é muito pequena se comparada com a barra de erro na determinação deste parâmetro com um micrômetro. Assim, combinando estas variáveis, o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura foi obtido, conforme mostra a Figura 6.17.



Figura 6.17: Condutividade térmica em função da temperatura.

O outro parâmetro necessário para se utilizar a equação na determinação da eficiência quântica em função da temperatura é o ds/dT(T), uma vez que este parâmetro não é conhecido para nossas amostras. Inicialmente, utilizamos a equação abaixo obtida da literatura [] para determinar o seu valor para o vidro base na temperatura ambiente. Esta equação foi desenvolvida para descrever a variação do caminho óptico da amostra quando a mesma é aquecida por um feixe laser de diâmetro muito menor do que o diâmetro da amostra. Ou seja, a referida equação descreve a variação de caminho óptico induzida pelo aquecimento do laser, como ocorre na medida de lente térmica, ilustrada na figura 4.10 e descrita pela equação (4.21)

$$\frac{ds}{dT} = (n-1)(1+v)\alpha + \frac{dn}{dT} + \frac{1}{4}n^{3}Y\alpha(q_{11}+q_{12})$$

em que *n* é o índice de refração, α é o coeficiente linear de expansão térmica, v é a razão de Poisson, dn/dT é o coeficiente de temperatura do índice de refração, *Y* é o módulo de Young, q_{11} e q_{12} são os coeficientes de stress-óptico, paralelo e perpendicular à direção de propagação do feixe laser.

Utilizando os dados para n, α , $\nu e dn/dT$ para o LSCA da referência[] e desprezando o último termo da equação obtemos ds/dT para o vidro base como sendo 14,8.10⁻⁶ K⁻¹.

Obtido o valor de ds/dT do vidro base na temperatura ambiente, restava ainda a necessidade de se obter o valor do mesmo para as amostras dopadas tanto na temperatura ambiente como em função da temperatura.

A solução encontrada foi utilizar uma montagem alternativa na qual a interferometria óptica (descrita no capítulo V) foi empregada para determinar a variação do caminho óptico das amostras dopadas com as três concentrações de Nd³⁺. É importante ressaltar mais uma vez que na interferometria óptica o parâmetro (ds/dT)_{interf} é obtido a partir do aquecimento homogêneo da amostra, enquanto que, para a lente térmica, (ds/dT) descreve a mudança no caminho óptico induzida por um feixe laser com perfil de intensidade gaussiano que provoca aquecimento não homogêneo na amostra, conforme mostra a figura 4.10.

Os resultados para (ds/dT)_{interf} estão mostrados na Figura 6.18. Notamos que, para as três concentrações de Nd³⁺, os valores encontrados foram praticamente iguais em módulo, e ainda apresentaram a mesma variação, um aumento em seus valores de aproximadamente 15%, quando a temperatura foi aumentada de ambiente até 180°C.

Ao observar que não ocorre variação nos valores de ds/dT em função da concentração e ainda que a variação em função da temperatura foi semelhante para todas as amostras, decidimos então utilizar a variação de 15 % obtida no comportamento de $(ds/dT)_{interf}$ para corrigir os valores de (ds/dT) no mesmo intervalo de temperatura de interesse, mostrado na Figura 6.19. Assim, com todos estes parâmetros determinados e usando $\langle \lambda_{em} \rangle = 1054$ nm, a eficiência quântica das amostras em função da temperatura foi obtida, conforme mostra a Figura 6.20.



Figura 6.18: $(ds/dT)_{interf}$ medido pelo método de interferometria óptica em função da temperatura.



Figura 6.19: (ds/dT) calculado para ser utilizado no método de lente térmica em função da temperatura



Figura 6.20: Eficiência quântica determinada pela LT para diferentes concentrações de Nd₂O₃ em função da temperatura.

Para avaliar o comportamento da variação de η em função da temperatura, utilizamos a equação:

$$\frac{\Delta X}{X_0} = \frac{X - X_0}{X_0}$$

Em que o termo X representa a eficiência quântica medida por LT numa dada temperatura e X_0 é o valor inicial deste parâmetro na temperatura ambiente. Ao tomarmos X como sendo a eficiência em 170 °C, teremos sua variação em função da concentração mostrada na Figura 6.21.



Figura 6.21: Variação térmica da eficiência quântica em função da concentração de dopante.

Estes resultados levam a duas observações importantes: a primeira refere-se ao fato de que embora os valores da eficiência quântica das amostras com 0,5 % e 2% de Nd_2O_3 sejam muito próximos na temperatura ambiente, o decréscimo deste parâmetro é mais acentuado para a amostra com 2% quando a temperatura é aumentada. A segunda é a de que mesmo que a amostra de 5% já tenha uma eficiência bem menor na temperatura ambiente, a diminuição de η no mesmo intervalo de temperatura é bem maior, acima de 40 %. O decréscimo da eficiência em função da temperatura mostrado pela lente térmica é relevante porque informa o comportamento de um parâmetro que é essencial na avaliação do rendimento dos lasers que forem desenvolvidos com este material, este comportamento é esperado devido a maior probabilidade de ocorrência de mecanismos de transferência de energia com o acréscimo da temperatura.

Uma vez que a lente térmica é uma técnica que foi recentemente introduzida para este tipo de medida, é importante a realização de experimentos que possam validar os resultados encontrados. Para este fim, fizemos medidas nas três amostras, tanto do espectro de luminescência quanto do tempo de vida do estado excitado no mesmo intervalo de temperatura no qual os experimentos de lente térmica foram realizados, como segue.

6.2.2.2 Espectros de luminescência em função da temperatura

Realizamos as medidas de luminescência no Laboratório de Lasers e Aplicações do IFSC-USP e também no GEFF-DFI. Na Figura 6.22 temos os espectros de luminescência para a amostra dopada com 0,5% de Nd₂O₃. As medidas foram realizadas estabilizando-se a temperatura em intervalos de 10 em 10 °C. Para melhor visualização do comportamento em função da temperatura foram apresentados apenas 5 espectros. A maior intensidade da banda de emissão em torno de 900nm não é realista e deve-se ao fato de que as medidas foram realizadas com um fotodiodo de silício, que tem menor sensibilidade na região de comprimentos de onda em torno de 1,05 μ m. Como nosso interesse neste estudo foi observar a variação da intensidade dos espectros em função da temperatura da amostra, optamos por não normalizar os mesmos pela resposta do fotodiodo. A partir da área sob os espectros observa-se uma diminuição de 9,7% na intensidade obtida em 185 °C, se comparada àquela da temperatura ambiente, conforme mostra a Figura 6.23. Podemos observar na Figura 6.22 que a intensidade da banda de emissão em torno de 800nm cresce com o aumento da temperatura,

comportamento este oposto ao das bandas de 900 e 1050nm. De acordo com a literatura [] isto ocorre devido à pequena diferença de energia entre o nível emissor, no caso do neodímio o ${}^{4}F_{3/2}$, e o nível superior a este, no caso do neodímio o ${}^{4}F_{5/2}$.



Figura 6.22: Espectros de luminescência para a amostra dopada com 0,5% de Nd₂O₃.



Figura 6.23: Área integrada sob os espectros de emissão da Figura 6.22 (amostra com 0,5% de Nd₂O₃).

A Figura 6.24 mostra os resultados dos espectros de emissão para a amostra dopada com 2,0% de Nd_2O_3 . Avaliando-se os valores das áreas sob os espectros observa-se uma diminuição de 15% na intensidade obtida em 185 °C, se comparada àquela da temperatura ambiente, mostrada na Figura 6.25.


Figura 6.24: Espectros de luminescência para a amostra dopada com 2,0% de Nd₂O₃.



Figura 6.25: Área integrada sob os espectros de emissão da Figura 6.24 (amostra com 2,0% de Nd₂O₃).

A Figura 6.26 mostra os resultados dos espectros de emissão para a amostra dopada com 5,0% de Nd_2O_3 . Avaliando-se os valores das áreas sob os espectros observa-se uma diminuição de 22% na intensidade obtida em 185 °C, se comparada àquela da temperatura ambiente, mostrada na Figura 6.27.



Figura 6.26: Espectros de luminescência para a amostra dopada com 5,0% de Nd₂O₃.



Figura 6.27: Área integrada sob os espectros de emissão da Figura 6.26 (amostra com 5,0% de Nd₂O₃).

6.2.2.3 Tempo de vida em função da temperatura

As medidas de tempo de vida no mesmo intervalo de temperatura foram realizadas com um fotodiodo InGaAs. A Figura 6.28 mostra dois transientes para a amostra dopada com 2,0% de Nd₂O₃. Os valores obtidos foram 289 µs para a temperatura de 32°C e 290 µs para 196°C. Ou seja, ao contrário dos resultados de luminescência e de lente térmica em função da temperatura que apresentaram uma grande variação em seus valores quando a temperatura foi aumentada, o tempo de vida permaneceu praticamente constante.



Figura 6.28: Variação temporal do sinal de luminescência para a amostra dopada com 2,0% de Nd₂O₃, em 32°C e 196°C

Para a amostra dopada com 5 % de Nd_2O_3 , os valores também ficaram praticamente constantes, em torno de 190 μ m.

Esta observação de que os valores do tempo de vida não mudam com o aumento da temperatura nos forneceria uma eficiência quântica praticamente constante para as diferentes temperaturas, se realizássemos o calculo do modo usual através da equação que relaciona os valores do tempo de vida radiativo e não radiativo obtidos a partir da teoria de Judd-Ofelt. Isto é o que foi feito nas medidas na temperatura ambiente nestas mesmas amostras, conforme descrito anteriormente. Há em princípio uma discrepância entre estes valores constantes do tempo de vida para diferentes temperaturas com os resultados da medida da eficiência quântica realizados com a ELT e com os espectros de emissão.

É importante ressaltar que não encontramos na literatura medidas semelhantes às que estão sendo apresentadas, mesmo em outros tipos de vidros. Assim, para explicar a possível origem desta discrepância, consideramos novamente a definição da eficiência quântica a partir da teoria de Judd-Ofelt, como segue:

$$\eta = \frac{\tau_{\rm exp}}{\tau_{\rm rad}}$$

Relembrando que τ_{rad} é o tempo de vida puramente radiativo (obtido pelo método de Judd-Ofelt) e representa o inverso da taxa de transição radiativa, e que τ_{exp} é o tempo de vida do nível emissor obtido experimentalmente. τ_{exp} contempla processos de emissão de luz e processos não-radiativos. Assim a equação pode ser reescrita em termos das taxas de transição da seguinte maneira:

$$\eta = \frac{\tau_{\exp}}{\tau_{rad}} = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}}$$

em que W_R é a taxa de transição radiativa e W_{NR} é a taxa de transição não-radiativa.

É importante observar que a equação não contempla possíveis transferências de energia entre os níveis de energia dos íons que geram a fluorescência. Isto pode ser observado da seguinte forma: suponha que o decaimento do nível emissor possa ser representado pela equação:

$$\frac{dN_e}{dt} = N_e(0) - W_R N_e(t) - W_{NR} N_e(t)$$

Em que $N_e(0)$ é a população inicial excitada e $N_e(t)$ a população em um dado t. Para um experimento com variação temporal da intensidade de luminescência temos:

$$\frac{dN_{e}}{dt} = RN_{g} - W_{R}N_{e}(t) - W_{NR}N_{e}(t)$$

Em que R é a taxa de excitação e N_g é a população do estado fundamental. Desta forma para a intensidade de estado estacionário obtemos:

$$\frac{dN_{e}}{dt} = RN_{g} - W_{R}N_{e}(t) - W_{NR}N_{e}(t) = 0$$

Assim a intensidade de estado excitado é dada por:

$$N_{e}\left(\infty\right) = \frac{RN_{g}}{W_{R} + W_{NR}}$$

Podemos observar que partindo destas suposições, o tempo de vida experimental e a intensidade de estado estacionário variam da mesma forma e portanto a equação não pode ser utilizada para o cálculo da eficiência quântica.

Diante destas observações passamos a considerar o fato de que dependendo da concentração, os íons de Nd³⁺ podem ser submetidos a processos de interação tipo Nd-Nd que podem resultar em vários tipos de transferência de energia, conforme mostra a Figura 6.29. Podem ocorrer processos de conversão ascendente de energia (com emissão em comprimentos de onda menores do que os de excitação) e ainda relaxação cruzada que pode resultar tanto em emissão como em geração de calor.



Figura 6.29: Diagrama de níveis de energia do íon Nd³⁺ e os possíveis mecanismos de relaxação cruzada e conversão ascendente de energia.

Portanto, na presença de mecanismos de transferência de energia é preciso modificar a equação de forma que a mesma contemple estes processos. Este tratamento já é conhecido na literatura como modelo de Dexter [].

$$\frac{dN_{e}}{dt} = N_{e}\left(0\right) - W_{R}N_{e}\left(t\right) - W_{NR}N_{e}\left(t\right) - \gamma_{RC}N_{g}\left(t\right)N_{e}\left(t\right) - \gamma_{up}N_{e}^{2}\left(t\right)$$

Em que γ_{RC} e γ_{up} são os parâmetros relacionados com os mecanismos de relaxação cruzada e conversão ascendente de energia, respectivamente. N_g e N_e são as populações dos estados fundamentais e excitado. Estas duas grandezas estão relacionadas da seguinte forma:

 $N_g + N_e = N_t$. Assimutilizando $n_e = \frac{N_e}{N_t}$ podemos reescrever a equação como:

$$\frac{dn_e}{dt} = n_e\left(0\right) - W_R n_e\left(t\right) - W_{NR} n_e\left(t\right) - \gamma_{RC} N_t n_e\left(t\right) - \left(\gamma_{up} - \gamma_{RC}\right) N_t n_e^2\left(t\right)$$

Podemos observar que os dois últimos termos dependem da população total de íons, ou seja, da concentração. A solução desta equação para excitação modulada é dada por []:

$$n_e(t) = n_e(0) \frac{e^{-t/\tau}}{1 + \delta(1 - e^{-t/\tau})}$$

Em que $\tau^{-1} = W_R + W_{NR} + \gamma_{RC}N_t$ é o tempo de vida médio obtido na ausência de conversão ascendente de energia. δ é dado por:

$$\delta = I_i \left(\gamma_{rc} - \gamma_{up} \right) \tau$$

Em que I_i é a intensidade do feixe incidente.

Podemos definir um tempo de vida médio como sendo a integral da curva de evolução temporal da luminescência dividida pela intensidade de estado estacionário.

$$\left\langle \tau \right\rangle = \frac{1}{n_e(0)} \int_0^\infty n_e(t) dt = \int_0^\infty \frac{e^{-t/\tau}}{1 + \delta \left(1 - e^{-t/\tau}\right)} dt = \frac{\tau}{\delta} \ln \left(1 + \delta\right)$$

Para o caso de excitação contínua, a intensidade de estado estacionário pode ser dada por:

$$\frac{dn_e}{dt} = R - Rn_e(t) - W_R n_e(t) - W_{NR} n_e(t) - \gamma_{RC} N_t n_e(t) - \left(\gamma_{up} - \gamma_{RC}\right) N_t n_e^2(t) = 0$$

Em que *R* é o termo de excitação e $Rn_e(t)$ está relacionado com a emissão estimulada. A população de estado excitado é finalmente dada por:

$$n_{e}(\infty) = \frac{-(S+1) + \sqrt{(S+1)^{2} + 4(\gamma_{up} - \gamma_{RC})N_{t}\tau S}}{2(\gamma_{up} - \gamma_{RC})N_{t}\tau}$$

Em que $S = \frac{\sigma I \tau}{hv}$. O parâmetro σ é a seção de choque de absorção no comprimento de onda do feixe de excitação e o *I* é a intensidade do feixe incidente, que é dado pela potência por unidade de área.

Analisando as equação e observamos que os mecanismos de transferência de energia afetam de modo diferente o tempo de vida e a população do estado excitado. Portanto temos mais uma vez que a equação não pode ser usada para o cálculo da eficiência quântica.

Na Figura 6.30 temos o resultado obtido para a intensidade de estado estacionário (que é o valor da intensidade de emissão da Figura 6.28 para t = 0) para a amostra de 2,0% de Nd_2O_3 .



Figura 6.30: Variação da intensidade de estado estacionário em função da temperatura para a amostra dopada com 2,0% de Nd₂O₃.

Os resultados obtidos foram ajustados utilizando-se a equação supondo que a conversão ascendente de energia ocorreu via transferência de energia não ressonante anti-Stokes (energia cedida menor que a energia recebida). Assim o parâmetro $I_i(\gamma_{up} - \gamma_{rc})$ foi substituído pela expressão []:

$$F_2 = C + DF_1 e^{-2BF_1}$$

Em que *C* é uma constante atribuída à transferência de energia na temperatura zero, *D* é um fator que fornece a amplitude da transferência de energia, *B* é o fator de Huang-Rys, F_1 é uma função que representa o número de ocupações dos fônons e pode ser expressa por[]:

$$F_1 = \frac{1}{e^{\frac{A}{0,695T}} - 1}$$

Em que *A* é a energia de fônons. Assim a intensidade em função da temperatura pode ser expressa da seguinte forma:

$$I = E \frac{-(S+1) + \sqrt{(S+1)^2 + 4FF_2N_t\tau}}{2F_2N_t\tau}$$

Em que E é o ganho do equipamento de medida e F é a razão entre a intensidade incidente e a intensidade de saturação(S).

Foram também realizadas medidas para as amostras dopadas com 0,5 e 5,0% de Nd_2O_3 . Os resultados dos ajustes utilizando a equação são apresentados na tabela 6.2.

Amostra	$A(cm^{-1})$	В	С	D	Е	F	$N_t(10^{20} \text{cm}^{-3})$	τ(µs)
(Nd_2O_3)								
0,5%	832±60	0,2±0,1	0,02	0,4	1.107	0,02	0,6	360±5
2,0%	807±8	0,15±0,05	0,03	0,6	8.107	0,02	2,4	290±5
5,0%	807±8	0,10±0,05	0,01	0,9	4.107	0,02	6,0	194±5

Tabela 6.2: Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de intensidade de estado estacionário em função da temperatura utilizando a equação . Os valores do tempo de vida na ausência de conversão ascendente e a concentração do dopante foram mantidos fixos nos ajustes.

O valor obtido para a energia de fônons do sistema foi de aproximadamente 800cm⁻¹ para as três amostras, o que concorda com o resultado da literatura utilizando medidas de espalhamento Raman realizadas no vidro LSCA. O fator de Huang-Rys que está relacionado com o acoplamento íon-rede é de 0,1 a 0,4 para íons terras-raras, o que está de acordo com o parâmetro B obtido em todas as amostras. O parâmetro F está relacionado com a razão entre a

intensidade incidente e a intensidade de saturação, e é dado por $F = S = \frac{\sigma I \tau}{hv}$. Este parâmetro

depende do foco do feixe de bombeio na amostra. Para uma intensidade incidente de 200 mW, um foco calculado de 266 μ m e seção de choque de absorção em 514 nm de 3.5x10⁻²¹ cm², o valor esperado de F fica em torno de 0,001. O erro neste cálculo é muito grande devido à incerteza no valor da área. Os parâmetros C e D são interdependentes e fica muito difícil relacioná-los com os coeficientes reais de transferência de energia. O parâmetro E é simplesmente um fator de amplificação e não tem significado físico.

O importante nesta análise é a obtenção correta dos parâmetros de energia de fônons e fator de Huang-Rys. São estes números que dão credibilidade ao ajuste.

Uma simulação do parâmetro δ pode ser obtida calculando $\delta = F[C + DF_1 \exp(-2BF_1)]$. Os dados obtidos estão representados na Figura 6.31. A partir destes resultados o tempo de vida médio pode ser calculado com a utilização do valor de δ na equação. Os resultados estão mostrados na Figura 6.32.



Figura 6.31: Parâmetro δ em função da temperatura.



Figura 6.32: Tempo de vida médio em função da temperatura

A razão pela qual o tempo de vida médio não varia está relacionada com a faixa de valores do parâmetro δ . Nesta faixa $(1/\delta)\ln(1+\delta)$ é aproximadamente 1, e o que resta na expressão do tempo de vida médio é o valor de τ (tempo de vida na ausência de conversão ascendente de energia). Este tempo é governado por dois canais de relaxação cruzada que são ressonantes e, portanto não dependem fortemente da temperatura. Outro fator que influencia é o decaimento multifônon, porém, este fator não é relevante porque a separação entre os níveis ${}^{4}F_{3/2}$ e ${}^{4}I_{15/2}$ é grande (aproximadamente 6000 cm⁻¹). Nestas condições, o decaimento multifônon sofreria uma variação de no máximo 1% na região entre 30 e 200°C.

Finalmente, após observar que a medida do tempo de vida não pode ser empregada para a avaliação da diminuição da intensidade da luminescência em função da temperatura das amostras, retornaremos aos resultados da eficiência quântica obtidos com ELT e dos espectros de emissão. Para efeito de comparação, a Figura 6.33 mostra as variações relativas destes parâmetros para as três amostras estudadas no intervalo entre a temperatura ambiente e 180°C.



Figura 6.33: Variação da eficiência quântica por lente térmica e da intensidade de luminescência em função da temperatura.

Observa-se que as variações da eficiência quântica obtida pela ELT são maiores do que o decréscimo da luminescência. É provável que estas diferenças sejam causadas pelo fato de que as medidas não tenham sido realizadas na região de 1,3 µm, por limitação do fotodiodo de silício, que de acordo com a literatura[] apresentam maior diminuição.

6.2.3 Laser em 1,077 μm obtido com o vidro aluminosilicato de cálcio dopado com 2% de Nd₂O₃

O objetivo desta seção é apresentar os experimentos relacionados ao laser de Nd que foi desenvolvido com nosso vidro. Este laser foi projetado e construído pelo Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes, durante o desenvolvimento desta tese. Nossa contribuição foi a de preparar uma série de cinco amostras do vidro dopadas com 2% de Nd₂O₃ no formato de 1x1x2 cm. As medidas de estado excitado e emissão estimulada foram também realizadas pelo referido professor, e serão apresentadas a seguir porque permitem a avaliação do desempenho do laser obtido com nosso vidro.

6.2.3.1 Medidas de absorção de estado excitado e emissão estimulada

A absorção de estado excitado (AEE) pode ser um fator de redução da eficiência do laser, ou seja, pode interferir na intensidade da emissão estimulada (EE). Foram realizados experimentos para se avaliar a influência da AEE nas amostras dopadas com Nd³⁺ utilizadas para a operação laser. A descrição do arranjo experimental tanto para a medida de absorção de estado excitado como para a emissão estimulada estão detalhadas no Capítulo V e nas referências [,]. O feixe de bombeio utilizado foi um laser de Ti:Safira operando em 800nm e o feixe de prova foi uma lâmpada de tungstênio de 200W de potência. O feixe de bombeio e de prova foram modulados com freqüências de 14 e 700Hz respectivamente. A parcela do feixe de prova transmitida pela amostra passa por um monocromador da marca Thermo Jarrel Ash, e incide em um fotodiodo de germânio. O sinal $\Delta I/I$, em que I é a intensidade do feixe de prova transmitido e ΔI é a variação no feixe de prova induzida pelo feixe de bombeio, é expresso por []:

$$\frac{\Delta I}{I} = n_e LA \left[\sigma_{AEF} + \sum_{i} \frac{n_i}{n_e} \left(\sigma_{EE} \left(i \right) - \sigma_{AEE} \left(i \right) \right) \right]$$

Em que n_e é a população excitada, n_i/n_e é a fração de população excitada no nível i, Lé a espessura da amostra, A é o fator de amplificação do Lock-in, σ_{AEF} é a seção de choque de absorção do estado fundamental, $\sigma_{EE}(i)$ e $\sigma_{AEE}(i)$ são as seções de choque de emissão estimulada e de absorção de estado excitado do nível i, respectivamente. A calibração do espectro obtido é usualmente realizada utilizando-se um comprimento de onda no qual somente a absorção de estado fundamental ocorre. Assim a equação assume a seguinte forma:

$$\frac{\Delta I}{I} = n_e LA\sigma_{AEI}$$

A transição da absorção de estado fundamental é medida no arranjo de bombeioprova e comparada com a seção de choque de absorção de estado fundamental obtida com um espectrofotômetro comercial para determinar o fator $n_e LA$. Para o íon Nd³⁺ o único nível metaestável é o nível ⁴F_{3/2} e então n_i/n_e é igual a 1. Os espectros de $\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)$ são obtidos pela subtração da seção de choque de estado fundamental do espectro de $\sigma_{AEF} + \sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)$.

A Figura 6.34 mostra o diagrama dos níveis de energia do íon Nd³⁺, em que o feixe de bombeio, as emissões estimuladas e as possíveis absorções de estado excitado estão representadas.



Figura 6.34: Diagrama de níveis de energia do íon Nd³⁺

O espectro de $\Delta I/I$ da amostra de aluminosilicato de cálcio dopado com Nd³⁺ está representado na Figura 6.35. Este é similar ao da literatura[] para o íon Nd³⁺ em vidro fluoreto.



Figura 6.35: Espectro de $\Delta I/I$ da amostra de LSCA dopado com Nd³⁺. A linha vertical indica o comprimento de onda da emissão laser.

Para o procedimento de calibração, a σ_{AEF} da transição ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ foi medida nesta mesma montagem, utilizando-se a lei de Lambert-Beer. O valor obtido foi comparado com o medido em um espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer modelo Lambda 900. A σ_{AEF} desta transição foi somada com a σ_{EE} da transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$ obtida pela expressão de Füchtbauer-Ladenburg(F-L) []:

$$\frac{\beta_{i-j}}{\tau_i} = \frac{8n^2\pi}{c^2} \int v^2 \sigma_{em}(v) dv$$

Em que a razão de ramificação da transição $i \cdot j(\beta_{i,j})$ e o tempo de vida radiativo do nível $i(\tau_i)$ foram obtidos pelos cálculos de Judd-Ofelt [,]. n é o índice de refração do meio, c é a velocidade da luz, v é a freqüência e σ_{em} é a seção de choque de emissão. A curva somada obtida foi comparada com a curva medida no experimento de bombeio-prova para obtermos o fator $n_e LA$. Isto foi possível porque não é esperado AEE neste intervalo de comprimentos de onda.

O espectro de $\Delta I/I$ medido foi então dividido por $n_e LA$ para obter a escala em termos da seção de choque. A precisão dos dados obtidos para a seção de choque depende da determinação precisa do produto $n_e LA$. Considerando que a expressão F-L pode gerar um erro da ordem de 10% na seção de choque de emissão (principalmente devido às incertezas nos cálculos de Judd-Ofelt), estimou-se que a concordância do espectro de emissão seja de 10% do valor medido. Por outro lado, o espectro de absorção de estado excitado no mesmo intervalo espectral provavelmente possui um erro maior devido à sua baixa intensidade. A linha vertical na Figura 6.35 indica o comprimento de onda da emissão laser observada. Podemos identificar duas bandas largas de AEE, uma de 931nm a 1,07 µm e outra de 1,16 a 1,414 µm. Estas bandas são atribuídas às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}, {}^2G_{9/2}, {}^4G_{11/2}, {}^2K_{15/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}, {}^4G_{7/2}, {}^2K_{13/2}$ respectivamente. Como observado pela literatura[], as transições de AEE ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}, {}^4G_{7/2}, {}^2K_{13/2}$ em torno de 1,3 µm diminuem a ação laser na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

A Figura 6.36 mostra os espectros de $\sigma_{EE} - \sigma_{AEE}$ (linha preta), obtidos pela subtração do espectro de absorção de estado fundamental ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ do espectro calibrado de $\Delta I/I$, juntamente com o espectro de σ_{AEE} (linha vermelha), obtido pela subtração das bandas de σ_{EE} ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}, {}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$, que foram calculadas pela expressão F-L. O comprimento de onda do laser é indicado pela linha vertical.



Figura 6.36: Espectros de $\sigma_{EE} - \sigma_{AEE}$ (preto) e σ_{AEE} (vermelho) da amostra de aluminato de cálcio dopado com Nd³⁺

A seção de choque da emissão estimulada da transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ é comparável àquelas de outros vidros relatados na literatura [,]. As transições de AEE observadas no vidro aluminosilicato de cálcio são mais largas e apresentam quase a mesma intensidade do vidro fluoreto []. O pico da seção de choque de emissão estimulada para a transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ é aproximadamente 12% maior do que o medido para os vidros silicatos LSG91H []. Entretanto, o vidro aluminosilicato dopado com Nd³⁺ apresenta uma largura de banda de emissão maior que a do silicato. O espectro de σ_{AEE} (linha vermelha) mostra que as absorções de estado excitado das transições ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{2}D_{3/2}$, ${}^{2}G_{9/2}$, ${}^{4}G_{11/2}$, ${}^{2}K_{15/2}$ se estendem até 1070nm, mas não causam significante perda para a banda de emissão ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$.

6.2.3.2 Avaliação da emissão laser em 1,077 μm

A Figura 6.37 mostra o arranjo esquemático experimental de uma cavidade do tipo "End-Pump"[] que foi utilizado para observação da ação laser em 1,077 μm no vidro aluminosilicato de cálcio dopado com 2% de Nd₂O₃. O laser de bombeio utilizado foi o mesmo das medidas de seção de choque, operando em 800 nm. O espelho de saída da cavidade apresenta 3% de transmissão na região 1,06 μ m. A cavidade é fechada utilizando-se um filme depositado em uma das superfícies do meio ativo (o vidro dopado com 2% de Nd₂O₃), possibilitando uma transmissão de aproximadamente 90% na região de 800nm e reflexão praticamente de 100% na região de 1,06 μ m. É importante ressaltar que os componentes ópticos foram todos confeccionados na Oficina de Óptica do Instituto de Física da USP de São Carlos. A Figura 6.38 mostra uma fotografia do arranjo experimental utilizado.



Figura 6.37: Cavidade "End-Pump"



Figura 6.38: Montagem da cavidade "End-Pump" utilizada nos experimentos.

A Figura 6.39 mostra a medida da potência do laser em função da potência do laser de bombeio que foi absorvida .



Figura 6.39: Medida de eficiência do laser usando como meio ativo o vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Nd³⁺

A emissão laser foi observada no comprimento de onda de 1,077 μ m. Foi observado um limiar de potência de 20mW e uma inclinação de eficiência de 34%.

Na tabela 6.3 comparamos a emissão laser sob bombeio contínuo da amostra de aluminosilicato de cálcio dopado com Nd³⁺ com os dados da literatura[] de um vidro comercial LHG-5 dopado com Nd³⁺. Em que λ_{laser} e λ_{bombeio} são os comprimentos de onda de emissão laser e bombeio, respectivamente, n_s é a inclinação de eficiência, P_l é o limiar de potência, T é a transmitância do espelho de saída no comprimento de onda da emissão laser, e L é a espessura da amostra.

1		
Propriedade	LHG-5	LSCA
λ_{laser}	1,054 μm	1,077 μm
$\lambda_{ ext{bombeio}}$	802 nm	810 nm
n _s	42%	34%
P ₁	12,2 mW	20 mW
Т	0,4%	3%
L	2 mm	1 mm

Tabela 6.3: Comparação entre os lasers de Nd³⁺ no vidro LHG-5 e no vidro aluminosilicato de cálcio obtido neste trabalho.

Para um sistema laser do tipo "end-pumped", a inclinação da eficiência é dada por[]:

$$n_s = F_p \frac{T}{l} \frac{h v_{laser}}{h v_{bombeio}}$$

Em que F_p é a fração da potência de bombeio absorvida na região ativa, *l* é a perda total de ida e volta incluindo o acoplamento *T*, *h* é a constante de Planck e v_{laser} e $v_{bombeio}$ são as freqüências de emissão laser e de bombeio, respectivamente. Os parâmetros desconhecidos na expressão são F_P e *l*. Assim, a razão $F_{p'l}$ foi calculada a partir da inclinação medida dos dois lasers, obtendo-se como resultado 15 para o nosso vidro e 139 para o LHG-5. Isto nos fornece, para a condição em que o feixe de bombeio é 100% absorvido($F_P = 1$), a perda máxima da cavidade como sendo de 0,0667 para nosso laser e 0,0072 para o laser de LHG-5. A quantidade *l*/2*L*, em que *L* é a espessura dos vidros, é igual a 0,0018 mm⁻¹ e 0,0333 mm⁻¹ para o laser de LHG-5 e de aluminosilicato, respectivamente. Ainda que para esta comparação seja necessário assumir que $F_P = 1$, isto indica que a perda por espalhamento no vidro aluminosilicato ainda é alta e precisa ser reduzida. Reduzindo a perda por espalhamento possivelmente diminuiremos a potência de limiar de bombeio.

Entretanto, quando estamos trabalhando com materiais candidatos a meio ativo para laser é importante a comparação de outros parâmetros. Na tabela 6.4 temos uma lista de propriedades ópticas, mecânicas e térmicas de nosso vidro LSCA e de alguns vidros comerciais dopados com Nd³⁺: LHG-8, ED-2, ZBAN e Telureto.

Propriedade	LHG-8 []	ED-2 []	ZBAN []	Telureto []	LSCA [,,,,]
$\tau_r (\mu s)$	315	310	419	170	310
λ_{laser} (µm)	1,054	1,064	1,048	1,066	1,077
$\sigma_{\rm em} (10^{-20} {\rm cm}^2)$	4,2	2,7	3,2	3,9	1,8
N (589,3 nm)	1,5612	1,5672	-	1,8-2,3	1,67
$\Delta\lambda$ (nm)	20,1	27,8	30,5	26	45
ρ (g/cm ³)	2,83	2,54	-	-	2,94
H (GPa)	3,21	5,876	-	-	8,5
V	0,26	0,24	-	-	0,29
$C_p (J/gK)$	0,75	0,92	-	-	0,93
$K (10^{-3} W/cmK)$	0,52	1,35	-	-	1,56
D ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)	2,4	5,8	-	-	5,7
α(10-6/Κ)	11,2	9,2	-	-	8,2
dn/dT (10 ⁻⁶ /K)	-5,3	2,9	-	-	8,0

Tabela 6.4: Comparação entre as propriedades ópticas, térmicas e mecânicas do vidro aluminosilicato e os vidros comerciais.

Ao analisarmos os dados da tabela 6.4, observamos que o vidro com maior tempo de vida radiativo(${}^{4}F_{3/2}$) é o ZBLAN. Isto ocorre devido principalmente à baixa energia de fônon deste vidro se comparada com as outras matrizes. O baixo valor do tempo de vida no vidro

telureto é comum nos vidros calcogenetos e pode ser atribuído ao alto índice de refração da matriz devido à alta ligação covalente deste vidro, o que conduz a uma alta probabilidade de transição radiativa. A alta quantidade de Al₂O₃ no vidro aluminosilicato faz com que as bandas de emissão ($\Delta\lambda$) sejam largas resultando em uma baixa seção de choque de emissão para este vidro. Esta banda sugere que se possa realizar a ação laser pulsada com largura de pulso estreita, isto porque o limite teórico para a largura de pulso é aproximadamente dado pelo inverso da largura de linha de ganho $1/\Delta v$. Usando os resultados da Tabela 6.4, a largura mínima de pulso para o LHG-5 é aproximadamente 0,2 enquanto o vidro aluminosilicato desenvolvido neste trabalho pode alcançar 0,08. A largura de linha de ganho deste vidro também pode permitir ação laser em comprimentos de onda maiores se comparado ao que se obtém para os vidros fosfatos, LHG-8 e LHG-5, e para o silicato ED-2. Em um experimento de ação laser com um espelho ligeiramente diferente (T = 5%), foi mostrada a ação laser do nosso vidro em 1,09 µm, com um limiar de potência de 50 mW e uma inclinação de eficiência de 30%.

A dureza do vidro aluminosilicato é 2,6 e 1,4 vezes maior que a do LHG-8 e do ED-2, respectivamente. Esta característica resulta em um melhor módulo de Young (*Y*) e maior resistência contra fratura (K_{IC}) deste vidro se comparado com as matrizes LHG-8 e ED-2. O módulo de Young é 50 GPa, 90 GPa e 110 GPa para LHG-8 [], ED-2 [] e aluminosilicato [], respectivamente, enquanto a dureza de fratura é igual a 0,46 MPa.m^{1/2}, 0,83 MPa.m^{1/2} e 1,4 MPa.m^{1/2} na mesma ordem. Usando as propriedades mencionadas, a resistência contra choque térmico (R_s) pode ser calculada utilizando a expressão []:

$$R_s = \frac{k(1-\nu)K_{IC}}{Y\alpha}$$

Em que *k* é a condutividade térmica, *v* é a razão de Poisson e α é o coeficiente de expansão térmica. Assim os parâmetros R_s obtidos foram 0,32 W m^{1/2}, 1,02 W m^{1/2} e 1,72 W m^{1/2} para os vidros LHG-8, ED-2 e aluminosilicato, respectivamente. Esta é uma propriedade importante para lasers de alta potência que relaciona propriedades térmicas e mecânicas com a máxima carga térmica que o vidro pode sofrer sem dano.

6.3 Amostras dopadas com Túlio(Tm)

6.3.1 Absorção Óptica

A Figura 6.40 mostra o espectro de absorção para a amostra dopada com 5% de Tm_2O_3 . As transições características do íon Tm^{3+} estão indicadas em cada banda.



Figura 6.40: : Espectro de absorção óptica da amostra dopada com 5,0 % de Tm₂O₃

Foram obtidos os espectros de absorção para todas as amostras dopadas com Tm_2O_3 , a saber: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 % em massa. A integração que forneceu as áreas da banda de absorção atribuída à transição ${}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}F_{4}$, em torno de 1,7 µm, em função da concentração mostrou um comportamento linear.

6.3.2 Medidas de luminescência, tempo de vida e parâmetros de Judd-Ofelt.

Foram realizadas medidas do espectro de luminescência e tempo de vida, conforme os procedimentos experimentais descritos no Capítulo V.

Na Figura 6.41, temos o diagrama de níveis de energia simplificado para o íon Tm³⁺. A seta em vermelho indica o comprimento de onda de bombeio(680nm) utilizado para os espectros de luminescência e para a medida do tempo vida. As setas azuis indicam as emissões observadas em 800nm(${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$), 1,45 µm (${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$) e 1,8 µm (${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$). As linhas em "zigue-zague" indicam os processos de relaxação via fônon e as setas pontilhadas indicam os mecanismos de relaxação cruzada (${}^{3}H_{4} : {}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}F_{4} : {}^{3}F_{4}$) observados para este íon.



Figura 6.41: Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Tm³⁺ e espectro de absorção deste íon no vidro aluminosilicato. O comprimento de onda de excitação e os processos de relaxação estão indicados.

A Figura 6.42 apresenta o espectro de luminescência para as amostras dopadas com 0,5 e 5,0 % de Tm₂O₃. Observa-se que ocorre um decréscimo das bandas de emissão centradas em torno de 800nm e 1,45 μ m, enquanto que a emissão na banda em torno de 1,8 μ m aumenta com o aumento da concentração. Isto pode ser atribuído ao mecanismo de relaxação cruzada que depende do inverso da distância entre os íons, e, conseqüentemente, com o aumento da concentração este mecanismo se torna mais provável de ocorrer privilegiando a emissão em 1,8 μ m. Trata-se de um resultado relevante que mostra que ao se aumentar a concentração dos íons Tm³⁺ a emissão em 1,8 μ m, de interesse para o desenvolvimento de lasers no infravermelho médio para aplicação na medicina, é aumentada significativamente.



Figura 6.42: Espectro de luminescência para as amostras dopadas com 0,5 e 5,0 % de Tm₂O₃

A intensidade do sinal de luminescência referente à transição ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ em função do tempo pode ser visualizada na Figura 6.43. Os resultados obtidos para o tempo de vida e para a eficiência quântica a partir deste nível estão apresentados na tabela 6.5. Os valores da eficiência quântica foram obtidos pelo cálculo de parâmetros de Judd-Ofelt. No procedimento, como descrito no capítulo IV, obtém-se o tempo de vida radiativo(τ_{rad}), que neste caso foi de 1,15ms. Desta forma determina-se a eficiência quântica utilizando-se a equação (4.51).



Figura 6.43: Intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, para a transição ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ (~800nm) do íon Tm³⁺.

Concentração de Tm ₂ O ₃ (%)	Tempo de vida (µs)	Eficiência Quântica (³ H ₄)
0,5	179	0,15
1,0	138	0,12
2,0	92,7	0,08
3,0	60,9	0,05
4,0	41,1	0,03
5,0	28,7	0,02

Tabela 6.5: Tempo de vida do nível ${}^{3}H_{4}$ e eficiência quântica.

A intensidade do sinal de luminescência referente à transição ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ em função do tempo, pode ser visualizada na Figura 6.44. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 6.6.



Figura 6.44: Intensidade do sinal de luminescência em função do tempo da transição ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ (~1,8 µm) do íon Tm³⁺.

Concentração de Tm_2O_3 (%)	Tempo de vida (µs)	Eficiência Quântica (³ F ₄)			
0,5	3,87	0,579			
1,0	3,25	0,487			
2,0	3,11	0,466			
3,0	2,57	0,385			
4,0	2,23	0,334			
5,0	2,23	0,334			

Tabela 6.6: Tempo de vida do nível ${}^{3}F_{4}$ e a eficiência quântica

Os valores da eficiência quântica mostrados na tabela anterior foram obtidos mais uma vez através do cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt. Com o tempo de vida radiativo(τ _{rad}), que neste caso foi de 6,68ms e com os parâmetros de Judd-Ofelt determinou-se a eficiência quântica a partir da equação (4.51).

6.3.3 Eficiência quântica por lente térmica em 790nm e em 1,09μm em função da concentração de Tm₂O₃

Em 1998[] a espectroscopia de lente térmica de dois feixes no modo descasado foi introduzida para a determinação experimental da eficiência quântica de sólidos fluorescentes (η). Neste primeiro estudo a referida técnica foi utilizada para determinar η para os íons de Nd³⁺ no mesmo vidro aluminosilicato de cálcio fundido a vácuo estudado neste trabalho. O procedimento adotado foi de determinar a intensidade da LT (parâmetro θ/PA_{el_0}) em função da concentração de Nd³⁺ no vidro e compará-lo ao valor desta grandeza obtido no vidro base sem a presença de Nd³⁺. Neste estudo a eficiência quântica de florescência foi obtida em função da concentração de Nd³⁺. Em 2001[] esta técnica foi utilizada para a determinação da eficiência quântica de fluorescência do mesmo íon Nd³⁺ em vidros fluoretos. Porém, neste caso foram utilizados vários comprimentos de onda para a excitação, o que foi possível porque o íon Nd^{3+} possui apenas um nível de energia emissor, a saber, o nível ${}^{4}F_{3/2}$. Desta forma, fazendo-se um ajuste linear dos valores do parâmetro θ em uma dada amostra em função do comprimento de onda de excitação, foi possível determinar η . Este procedimento de se utilizar vários comprimentos de onda de excitação se mostrou vantajoso para o Nd³⁺ porque se pode obter o valor de η sem a necessidade de medir o vidro base, o que é relevante porque nem sempre é possível induzir a lente térmica em vidros com alta transparência e baixa energia de fônons, como é o caso dos vidros fluoretos.

Entretanto, para o caso do íon Tm^{3+} , de interesse nesta parte do trabalho, não é possível utilizar este procedimento de se obter um único valor da eficiência quântica a partir do sinal de LT em vários comprimentos de onda. Isto porque este íon apresenta vários níveis de energia a partir dos quais pode ocorrer emissão fluorescente. Ou seja, para o íon Tm^{3+} a eficiência quântica tem um valor específico para cada nível emissor considerado. Desta forma, fizemos uma nova adaptação no modelo teórico da lente térmica para que o mesmo pudesse ser empregado na determinação da eficiência quântica de sistemas cujas emissões ocorrem a partir de vários níveis. Nesta adaptação do modelo teórico, como veremos a seguir, para se obter os valores da eficiência quântica dos íons Tm^{3+} é necessário que os experimentos sejam realizados em duas etapas, uma com o laser de excitação em 790 nm e outra em 1,09 μ m. Nos dois casos, o laser de prova é mantido em 632.8 nm. Com este procedimento, ao se utilizar a excitação em 1,09 μ m pode-se determinar a eficiência quântica do nível ${}^{3}F_{4}$. Combinando os parâmetros da medida em 1,09 μ m com aqueles obtidos com a excitação em

790nm pode-se obter a eficiência quântica do outro nível, o ${}^{3}H_{4}$. A Figura 6.45 mostra um esquema simplificado dos níveis de energia do Tm³⁺, no qual a seta em vermelho indica a excitação em 790nm e a em verde a excitação em 1,09 µm. Os possíveis mecanismos de transferência de energia estão indicados na referida figura.



Figura 6.45: Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Tm³⁺. São também mostrados os comprimentos de onda de excitação utilizados e possíveis emissões e mecanismos de transferência de energia.

6.3.3.1 Medida de lente térmica e do coeficiente de absorção óptica com feixe de excitação em 790nm em função da concentração de Tm₂O₃

A Figura 6.46 mostra o transiente do sinal de LT para a amostra do vidro aluminosilicato de cálcio dopada com 2,0% de Tm₂O₃. O comprimento de onda utilizado foi 790nm e a potência 77 mW. A curva sólida corresponde ao ajuste dos dados com a equação (4.43), sendo θ e t_c os parâmetros ajustáveis. Os parâmetros geométricos foram previamente determinados, sendo M = (10,2±0,1) e V = (1,7±0,1). Os valores obtidos a partir do ajuste foram θ = - (0,131 ± 0,001) e t_c (1,22 ± 0,01)ms. O valor correspondente da difusividade térmica, obtido a partir do tempo característico t_c e usando a equação (3.14), com ω_{0e} = 54.10⁻⁴ cm, foi D = (5,9 ± 0,3).10⁻³ cm²/s. Este valor está em concordância com aquele obtido para este vidro dopado com Nd³⁺, tanto neste trabalho como em estudos anteriores [].



Figura 6.46: Sinal de lente térmica da amostra de 2 % de Tm₂O₃, com o respectivo ajuste teórico.

O mesmo procedimento foi repetido para medir todas as amostras com diferentes concentrações de Tm₂O₃. A Figura 6.47 mostra o resultado para a amostra dopada com 3% de Tm₂O₃ em função da potência de excitação utilizada. A linha sólida corresponde ao ajuste linear dos dados. O valor do parâmetro θ/P_e obtido foi (-2,05 ± 0,07)W⁻¹, que normalizado pela espessura da amostra forneceu $\theta/P_eL = (-11,73 \pm 0,07)1/Wcm$.



Figura 6.47: Parâmetro θ em função da potência de excitação, em 790nm

A Figura 6.48 mostra o resultado de θ/P_eL , em função da concentração de Tm₂O₃. O valor deste parâmetro para a amostra base (sem dopagem) foi obtido a partir da regressão linear dos dados das amostras dopadas. Este procedimento foi adotado em virtude da dificuldade de se medir o sinal de LT no vidro base por causa do baixo coeficiente de absorção óptica da amostra em 790 nm, que é em torno de 0,024cm⁻¹.



Figura 6.48: θ/PeL em função da concentração de Tm2O3, usando o feixe de excitação em 790nm

O resultado obtido para a difusividade térmica em função da concentração pode ser visto na Figura 6.49. Nota-se uma pequena tendência de diminuição com o aumento da concentração do dopante. Este mesmo comportamento foi observado para este vidro dopado com diferentes concentrações de Nd_2O_3 []. A interpretação para este decréscimo da difusividade é a de que os íons terras raras se comportam como barreiras térmicas adicionais na estrutura do vidro, contribuindo para a diminuição da velocidade da "quase-partícula" fônon e seu espalhamento na amostra.



Figura 6.49: Difusividade térmica em função da concentração de Tm₂O₃, usando para medida um feixe de excitação em 790nm

Os resultados para o coeficiente de absorção óptica em 790 nm estão mostrados na Figura 6.50. Eles foram determinados a partir da medida da transmitância, corrigindo-se as perdas por reflexão nas duas superfícies do vidro. O aumento linear com a concentração de Tm_2O_3 indica que as concentrações nominais estão de acordo com a quantidade de íons incorporados no vidro.



Figura 6.50: Coeficiente de absorção óptica em função da concentração de Tm₂O₃, em 790nm

Para a determinação do valor da eficiência quântica devemos primeiro reescrever a equação (3.24) para o parâmetro θ para contemplar a fluorescência. Seguindo o mesmo procedimento realizado para as medidas nas amostras dopadas com Nd³⁺ mostradas na secção 5.4, temos:

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT}\right)_p \varphi$$

Em que o parâmetro φ corresponde à fração de energia absorvida que foi convertida em calor. Para amostras não fluorescentes, φ é igual a 1. Este termo pode ser expresso por:

$$\varphi = (1 - E_{lum})$$

Em que E_{lum} descreve a parcela da energia absorvida que é convertida em luz. A equação pode ser escrita na seguinte forma:

$$\Theta = \frac{\theta}{P_e A_e L} = \frac{1}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT}\right)_p \varphi$$

Ao assumir, de acordo com a literatura [,], que $\frac{1}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT}\right)_p$ não varia

significativamente com a dopagem das amostras e que o vidro base não apresenta

luminescência, isto é, $\varphi = 1$, pode-se escrever esta equação para a amostra dopada, denominada de Θ_D , e para a amostra não dopada, Θ_0 . A razão entre Θ_D e Θ_0 fornece o parâmetro φ para a amostra dopada. A Figura 6.51 mostra o parâmetro φ em função da concentração de Tm₂O₃, para a medida com o laser de excitação em 790nm. Para comparação, os valores obtidos para φ a partir da eficiência quântica obtida pelo método de Judd-Ofelt são mostrados.



Figura 6.51: Fração de energia convertida em calor em função da concentração de Tm₂O₃, usando o feixe de excitação em 790nm.

6.3.3.2 Medida de lente térmica e do coeficiente de absorção óptica com feixe de excitação em 1,09 μm em função da concentração de Tm₂O₃

A Figura 6.52 mostra o resultado obtido para a lente térmica, θ/P_eL , em função da concentração de Tm₂O₃ para a medida com o feixe de excitação em 1,09 µm. O resultado deste parâmetro para a amostra base (sem dopagem) também foi obtido a partir da regressão linear dos dados em função da concentração de Tm₂O₃ das amostras dopadas. Isto foi feito porque não foi possível induzir a LT no vidro base neste comprimento de onda, em razão do baixo valor do coeficiente de absorção óptica desta amostra em 1,09 µm, que é em torno de 0,024cm⁻¹.



Figura 6.52: Valores de θ/P_eL em função da concentração de $Tm_2O_3,$ usando o feixe de excitação em 1,09 μm

Os resultados obtidos para a difusividade térmica em função da concentração podem ser vistos na Figura 6.53. Nota-se que os valores são similares aos determinados a partir da excitação em 790nm, conforme o esperado. Apesar deste parâmetro não ser utilizado nos cálculos de φ e da eficiência quântica, ele fornece informações em relação à confiabilidade das medidas, pois a difusividade térmica independe do comprimento de onda de excitação e da fluorescência da amostra.



Figura 6.53: Difusividade térmica em função da concentração de $Tm_2O_3,$ usando feixe de excitação em 1,09 μm

Neste caso o coeficiente de absorção óptica também foi medido pelo método de transmitância, corrigindo-se as perdas por reflexão. Os resultados estão mostrados na Figura 6.50. Nestas medidas, em particular, pelo fato do coeficiente de absorção óptica ser muito

baixo em 1,09 μm, as transmitâncias foram obtidas para diferentes espessuras da amostra, e com isto a partir da lei de Beer-Lambert a regressão linear em função da espessura forneceu valores mais confiáveis, mostrados na referida figura.



Figura 6.54: Coeficiente de absorção óptica em função da concentração de Tm₂O₃, em 1,09 µm.

A Figura 6.55 mostra o parâmetro φ em função da concentração de Tm₂O₃, para o experimento com o laser de excitação em 1,09 µm. Os resultados obtidos pelo método de Judd-Ofelt estão mostrados para efeito de comparação.



Figura 6.55: Fração de energia convertida em calor em função da concentração de Tm₂O_., usando feixe de excitação em 1,09 μm.

6.3.3.3 Cálculo da Eficiência quântica utilizando os dados de φ da LT obtidos com o laser de excitação em 790 e em 1,09 µm.

Uma vez obtidas as taxas de geração de calor a partir das medidas de lente térmica nos dois comprimentos de onda de excitação que coincidem com os níveis ${}^{3}H_{4}$ e ${}^{3}F_{4}$, passamos agora para as modificações nas equações da lente térmica a fim de calcular os valores da eficiência quântica. Para a excitação em 1,09 µm (${}^{3}F_{4}$) podemos expressar o parâmetro φ pela seguinte equação:

$$\varphi = 1 - \eta_1 \left(\frac{\lambda_{01}}{\lambda_{10}} \right)$$

Em que η_1 é a eficiência quântica de luminescência do nível ${}^{3}F_4$, λ_{01} e λ_{10} são respectivamente os comprimentos de onda de excitação e comprimento de onda médio de emissão, respectivamente. Neste caso, 1,09 µm é o comprimento de onda de excitação e 1,8 µ m é o comprimento de onda médio da emissão. Isolando η_1 e reescrevendo a equação temos:

$$\eta_1 = \left(1 - \varphi\right) / \left(\frac{\lambda_{01}}{\lambda_{10}}\right)$$

Assim utilizando os dados de φ para a excitação em 1,09 µm temos o resultado para a eficiência quântica mostrado na Figura 6.56. Observamos a boa concordância entre os métodos de lente térmica e Judd-Ofelt para as amostras dopadas com alta concentração de Tm³⁺, ao passo que para baixa concentração (< 2%) a diferença de valores é significativa. Esta diferença foi por nós atribuída à absorção de estado excitado, após observamos a ocorrência deste efeito experimentalmente, conforme mostra o espectro de emissão da Figura 6.58 que será discutido mais adiante.



Figura 6.56: Eficiência quântica do nível ${}^{3}F_{4}$ em função da concentração de Tm₂O₃.

Para a excitação em 790nm a expressão para o parâmetro φ se torna mais complexa porque a emissão pode ocorrer a partir de vários níveis de energia. Conforme mencionado anteriormente, isto nos levou, pela primeira vez, a mudar o modelo da lente térmica e adotar a expressão para φ de modo que toda a geração de calor possa ser contemplada, determinada pela equação:

$$\varphi = 1 - \eta_3 \left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{30}}\right) - \left(1 - \eta_3 + k\right) \eta_1 \left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{10}}\right)$$

Em que: η_3 e η_1 são as eficiências quânticas dos níveis ${}^{3}H_4$ (790 nm) e ${}^{3}F_4$ (1,09 μ m) respectivamente, λ_{03} é o comprimento de onda do feixe de excitação em 790nm, λ_{30} e λ_{10} são os comprimentos de onda de emissão dos níveis ${}^{3}H_4$ e ${}^{3}F_4$, respectivamente, e *k* é o termo devido ao mecanismo de relaxação cruzada. Assim, η_3 também pode ser determinado pela referida equação, como segue:

$$\eta_{3} = \left(\varphi - 1 + \left(1 + k\right)\eta_{1}\left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{10}}\right)\right) / \left(\eta_{1}\left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{10}}\right) - \left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{30}}\right)\right)$$

Na Figura 6.57 temos os valores desta eficiência quântica η_3 . Observamos que este parâmetro assume valores muito próximos de zero. Este resultado mostra que devem ocorrer no vidro, preferencialmente, processos de transferência de energia que resultam em um aumento na população do nível ${}^{3}F_{4}$, com conseqüente emissão no infravermelho médio, em 1,8 μ m. Trata-se de um resultado relevante, porque demonstra mais uma vez que o vidro óxido aluminosilicato de cálcio fundido a vácuo permite a ocorrência de processos de transferência de energia com geração de emissão significativa no infravermelho médio, em detrimento da geração de calor, ao contrário do que ocorre para os outros vidros óxidos conhecidos atualmente. Este resultado aliado às observações de trabalhos anteriores de que este vidro apresentou taxa de emissão significativa em torno de 2.8 μ m quando as amostras foram dopadas com Er³⁺-Yb³⁺ realça mais uma vez o potencial deste material para o desenvolvimento de novos lasers para a região do infravermelho médio.



Figura 6.57: Eficiência quântica do nível ${}^{3}H_{4}$ em função da concentração de Tm₂O₃.

6.3.4 Observação de emissão via conversão ascendente de energia

Foram observadas conversões ascendentes de energia no vidro dopado com baixa concentração de Tm_2O_3 . Estas medidas foram realizadas após a observação de que os valores do parâmetro θ nas medidas de lente térmica das amostras dopadas com baixa concentração de Tm_2O_3 eram maiores que o esperado, conforme mostra a Figura 6.52. As medidas de conversão ascendente de energia foram realizadas na região do visível e do infravermelho próximo utilizando como feixe de excitação o comprimento de onda de 1,09 µm. A Figura 6.58 mostra o espectro de luminescência para a amostra de vidro aluminosilicato de cálcio dopada com 0,1% de Tm_2O_3 . Observa-se a presença de três bandas de emissão em torno de

490, 650 e 800nm. Estas bandas são atribuídas as transições ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$, ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$ e ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$.



Figura 6.58: Espectro de luminescência para a amostra de LSCA dopada com 0,1% de Tm_2O_3 , com o laser de excitação em 1,09 μ m.

A interpretação para estas emissões poder ser feita com o auxílio da Figura 6.59. As setas vermelhas indicam o laser de excitação. Podemos observar que a disposição dos níveis de energia do íon Tm^{3+} e os valores do tempo de vida dos níveis de energia, que são suficientemente altos, possibilitam várias absorções sucessivas do feixe de excitação. Após estas sucessivas absorções os níveis ${}^{3}H_{4}$ e ${}^{1}G_{4}$ são populados, ocorrendo então os possíveis decaimentos radiativos para níveis inferiores. Neste caso, as emissões geradas são em comprimentos de onda menores do que aqueles utilizados para a excitação (1,09 µm). Portando, através deste mecanismo com comprimento de onda das emissões menores do que o de excitação, tem-se a evidência da ocorrência de conversão ascendente de energia (CAE).



Figura 6.59: Espectro de absorção para a amostra de LSCA dopada com Tm_2O_3 e o diagrama simplificado de níveis de energia do íon Tm^{3+} .

Outra observação importante para entendermos o mecanismo de CAE é o comportamento da intensidade da luminescência em função da potencia do laser de excitação.

A partir deste experimento podemos determinar o número de fótons envolvidos no mecanismo de população de cada nível de energia, através da equação[]:

$$I \propto P^n$$

Em que: P é a potencia do laser de excitação e n é a razão entre o número de fótons de excitação absorvidos e emitidos no visível. A Figura 6.60 mostra o gráfico log-log das intensidades das emissões em função da potência de excitação. As dependências das emissões em torno de 480 e 660nm são cúbicas e a de 800nm é quadrática. Portanto esta observação concorda com a interpretação ilustrada na Figura 6.59 de que as emissões em 480 e 660nm são originadas a partir da absorção seqüencial de três fótons, enquanto que a de 800nm ocorre a partir da absorção seqüencial de dois fótons.



Figura 6.60: Intensidade do sinal de luminescência em função da potencia do laser de excitação em $1,09 \ \mu m$, para a amostra de LSCA dopada com 0,1% de Tm₂O₃.

Foi observada ainda emissão a partir do nível ${}^{1}D_{2}$ em torno de 380nm, que ocorre via transição ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{6}$. A dependência da intensidade de luminescência deste nível é de, aproximadamente, grau 4. Isto indica que ocorreu a absorção seqüencial de quatro fótons no infravermelho para a emissão de apenas um fóton no ultravioleta. Trata-se de uma observação muito importante, pois até onde sabemos, ela nunca tinha sido observada em vidros óxidos. Essas emissões no visível e no ultravioleta para as amostras de baixa concentração de íons de Tm^{3+} indicam uma eventual possibilidade de se obter lasers no UV a partir deste vidro, uma vez que suas propriedades físicas permitem o uso de alta potência de bombeio se comparado aos outros vidros não-óxidos e mesmo aos vidros óxidos tradicionais. Portanto, observamos que para alta concentração de Túlio ocorre o privilégio da emissão na região de 1,8 µm, enquanto que para baixa concentração o processo de conversão ascendente de energia é o privilegiado em nosso vidro.

6.4 Amostras dopadas com Tm₂O₃ e co-dopadas com Ho₂O₃

Como vimos até agora, a dopagem com Tm³⁺ pode gerar emissão fluorescente no infravermelho médio, em torno de 1,8 µm. A introdução de Tm³⁺ e Ho³⁺ no vidro pode proporcionar que o íon Tm³⁺ possa transferir energia de modo eficiente para o nível ${}^{5}I_{7}$ do íon Ho³⁺. Este em seguida pode emitir em torno de 2 µm. Para ilustrar como os diagramas de níveis de energia destes dois íons podem ser utilizados para a obtenção de processos de transferência de energia que resultem em aumento da intensidade emitida ou do deslocamento dos comprimentos de onda de emissão, a Figura 6.61 mostra um exemplo de um espectro de absorção do vidro dopado com Tm₂O₃ e outro dopado com Ho₂O₃. São também mostrados nesta figura os diagramas simplificados dos níveis de energia para os íons Tm³⁺ e Ho³⁺, a indicação do feixe de excitação, as possíveis emissões, os mecanismos de relaxação cruzada e ainda a transferência de energia. Nota-se que ao ocorrer relaxação cruzada entre os íons Tm³⁺, populando de modo eficiente o nível ³F₄, pode ocorrer transferência de energia para os íons Tm³⁺, como indicado.


Figura 6.61: Espectros de absorção do vidro LSCA dopado com Tm_2O_3 e com Ho_2O_3 . São mostrados os diagramas simplificados dos níveis de energia para os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} .

Na Figura 6.62 temos o espectro de absorção para o vidro LSCA dopado com 1,5% de Ho₂O₃, com as absorções na região do infravermelho identificadas.



Figura 6.62: Espectro de absorção do vidro LSCA dopado com 1,5% de Ho₂O₃.

Na Figura 6.63 temos o espectro de emissão do vidro LSCA dopado com 2,0% de Ho₂O₃. Pode-se observar claramente a banda de emissão em torno de 2 μ m, referente à transição ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$. Neste caso o feixe de excitação utilizado foi em 640nm.



Figura 6.63: Espectro de emissão do vidro LSCA dopado com 2,0% de Ho₂O₃, excitação em 640nm.

Para comparação, a Figura 6.64 mostra os espectros de emissão do vidro LSCA dopado com 4,0% de Tm_2O_3 e do vidro dopado com 4,0% de $Tm_2O_3 + 1,0\%$ de Ho_2O_3 . Observa-se que a intensidade da emissão do íon Tm^{3+} em 1,8 µm é minimizada e a emissão do Ho³⁺ em torno de 2 µm é amplificada. A amplificação é notada quando se compara as Figura 6.63 e Figura 6.64, em que a emissão em 2 µm na Figura 6.64 é maior mesmo que a concentração de Ho seja menor.



Figura 6.64: Espectro de emissão do vidro LSCA dopado com 4,0% de Tm_2O_3 e dopado com 4,0% de $Tm_2O_3 + 1,0\%$ de Ho_2O_3 , excitação em 800nm.

Portanto, foi observado que a co-dopagem Tm-Ho resultou em emissão em torno de 2 μ m, devido à transferência de energia entre estes dois íons.

Este resultado é mais uma indicação do potencial deste vidro para o desenvolvimento de lasers para o infravermelho médio. Pode-se enfatizar a partir dos resultados deste trabalho que ao se utilizar concentrações de Tm_2O_3 e Ho_2O_3 acima de 2% em peso, privilegia-se os processos de transferência de energia que resultam em emissão fluorescente em torno de 2.0 µm, que é a região de maior interesse em termos de se obter lasers para aplicação biomédica.

6.5 Amostras dopadas com Túlio preparadas com reagentes com grau de pureza de 99%

Esta parte do trabalho foi realizada para se avaliar o efeito da pureza da matéria prima sobre as propriedades de emissão das amostras. A importância deste estudo tem além do aspecto científico, caráter econômico, uma vez que o custo da matéria prima pode ser até 100 vezes maior quando materiais com pureza superior a 99,9% são utilizados. As amostras analisadas nesta etapa foram preparadas a partir de componentes com grau de pureza da ordem de 99%. Na Figura 6.65, temos o espectro de absorção para o vidro LSCA dopado com 5,0% de Tm₂O. Podemos observar uma banda larga, relativamente intensa e centrada em aproximadamente 790nm, ou seja, na mesma região das bandas de absorção referentes às transições ${}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}H_{4}$ e ${}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}F_{2} + {}^{3}F_{3}$ do íon Tm³⁺. Relembramos que a referida banda larga não esteve presente nos resultados apresentados anteriormente, quando o vidro foi preparado com material grau de pureza superior a 99,9%.



Figura 6.65: Espectro de absorção para o vidro LSCA dopado com 5,0% de Tm₂O₃. Reagentes com 99% de pureza.

Foram realizadas medidas de tempo de vida dos níveis ${}^{3}H_{4}$ e ${}^{3}F_{4}$, mostrados nas tabelas 6.8 e 6.7, respectivamente. Observa-se que somente para o nível ${}^{3}F_{4}$ os valores do tempo de vida são menores para as amostras preparadas com os reagentes com 99% de pureza se comparados aos das amostras preparadas com reagentes 99,99% puros, mostrados novamente para efeito de comparação. O tempo de vida radiativo, τ_{rad} , calculado por Judd-Ofelt foi de 6,6ms.

Concentração de Tm ₂ O ₃	Material com pureza 99%	Material com pureza 99,99%
(%)	(ms)	(ms)
0,5	2,2 ms	3,87 ms
1,0	2,3 ms	3,25 ms
2,0	2,0 ms	3,11 ms
3,0	1,8 ms	2,57 ms
4,0	1,4 ms	2,23 ms
5,0	0,75 ms	2,23 ms

Tabela 6.7: Tempo de vida do nível ${}^{3}F_{4}$.

Na tabela 6.8 temos os valores do tempo de vida do nível ${}^{3}H_{4}$. O tempo de vida radiativo, τ_{rad} , calculado por Judd-Ofelt foi de 1,2ms. Nesta tabela não observamos diferença considerável entre os valores do tempo de vida das duas séries de amostras.

Concentração de Tm ₂ O ₃	Material com pureza 99%	Material com pureza 99,99%
(%)	(ms)	(ms)
0,5	144 µs	179 µs
1,0	134 µs	138 µs
2,0	90 µs	92,7 μs
3,0	62 µs	60,9 µs
4,0	42 μs	41,1 µs
5,0	30 µs	28,7 µs

Tabela 6.8: Tempo de vida do nível ${}^{3}H_{4}$.

Para avaliar as propriedades destas amostras realizamos medidas de fotoacústica utilizando o feixe de excitação em 790nm nas duas séries de amostras dopadas com Tm_2O_3 , ou seja, nas amostras preparadas com alto grau de pureza e naquelas obtidas a partir de materiais 99% puros. Na Figura 6.66, temos o gráfico do sinal fotoacústico para as amostras das duas séries que foram dopadas com 3% de Tm_2O_3 . As linhas são ajustes lineares. Observa-se que o sinal fotoacústico da amostra ultra-pura(99,99%) é significativamente menor do que o da amostra com materiais 99% puros.



Figura 6.66: Sinal fotoacústico para as amostras dopadas com 3% de Tm₂O₃, utilizando reagentes com porcentagem de pureza 99% e 99,99%.

A Figura 6.67 mostra o resultado obtido para o sinal fotoacústico normalizado para as duas séries de amostras dopadas com Tm_2O_3 , utilizando o bombeio em 790nm. As duas séries apresentam aproximadamente a mesma tendência de decréscimo do sinal com o aumento da concentração. No entanto, o valor absoluto para as amostras preparadas com reagentes com menor porcentagem de pureza é maior.



Figura 6.67: Sinal fotoacústico normalizado em função da concentração de Tm₂O_{3.} O comprimento de onda de excitação foi 790nm

Fazendo a razão entre o sinal fotoacústico da série de amostras com pureza de 99% e o da série 99,99%, e ainda a razão entre os valores do tempo de vida do nível ${}^{3}F_{4}$ para as duas

séries, obtivemos os resultados mostrados na Figura 6.68. Pode-se observar que os dois experimentos mostram o mesmo comportamento.



Figura 6.68: Razão do sinal fotoacústico normalizado e os valores do tempo de vida do nível ${}^{3}F_{4}$.

Comprovar a diferença existente entre as duas séries de amostras é oportuno, porém mais importante ainda é determinar o agende causador desta diferença. Por este motivo foram realizadas medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para identificar qual contaminante presente nos reagentes com menor grau de pureza era responsável por este acréscimo na geração de calor e na conseqüente diminuição da luminescência. Na Figura 6.69, temos as medidas de RPE para as amostras 99%, e 99,99% e ainda para uma amostra especialmente preparada com 0,5% de Fe₂O₃. Estas medidas foram realizadas no Laboratório do Prof. Flávio Gandra do Instituto de Física da Unicamp. Os experimentos foram realizados na temperatura ambiente, com a freqüência da microonda em 9,5 GHz e a potência da mesma de 13mW para as amostras 99% e 99,99% e de 2mW para a amostra dopada com Fe₂O₃.



Figura 6.69: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para as amostras 99%, 99,99% e com 0,5% de Fe₂O₃.

Podemos observar na medida de RPE que tanto a amostra dopada com ferro como aquela com 99% de pureza apresentam uma linha de ressonância em g = 4,3, que pode ser atribuída ao íon Fe³⁺.

O espectro de absorção óptica para a amostra do vidro base 99% puro apresentado na Figura 6.70 mostra claramente uma banda de absorção larga centrada em torno de 790nm, que é atribuída na literatura ao íon Fe²⁺. No espectro da amostra dopada com túlio, além das bandas de absorção óptica do íon Tm³⁺, nota-se que as mesmas estão superpostas sobre uma banda larga, em torno de 800nm. Ao nosso ver esta linha de base no espectro do túlio é gerada pela presença de Fe²⁺ na amostra.



Figura 6.70: Espectro de absorção do vidro aluminosilicato: dopado com 5% de Tm₂O₃(em vermelho) e LSCA base.

Para ilustrar as regiões de comprimentos de onda em que os íons de ferro podem apresentar bandas de absorção, a Figura 6.71 mostra o espectro de absorção do vidro dopado com 0,5% de Fe₂O₃. Funções gaussianas foram ajustadas para se atribuir as respectivas bandas de absorção referentes às transições dos íons Fe³⁺ e Fe²⁺.



Figura 6.71: Espectro de absorção para o vidro dopado com 0,5% de Fe₂O₃. As transições foram identificadas segundo a referência[].

Finalmente, para concluir as medidas de identificação dos íons de ferro, a Figura 6.72 mostra o espectro de emissão fluorescente para a amostra de vidro base obtido a partir da matéria prima com pureza de 99%. Observa-se uma banda de emissão (excitação entre 333,6 e 363,8 nm utilizando do Laser de Argônio) larga na região do visível, que pode ser atribuída ao íon Fe³⁺ [].



Figura 6.72: Espectro de emissão para a amostra base, 99% pura.

Portanto, os resultados mostram que os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estão presentes no vidro com 99% de pureza, com maior predominância do Fe^{2+} . Isto ocorre porque a condição redutora de fusão adotada na preparação das amostras privilegia a formação de Fe^{2+} .

A Figura 6.73 apresenta um possível diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Fe^{3+} / Fe^{2+} , que pode explicar como os processos de transferência de energia podem ocorrer durante a excitação das amostras. Os espectros de absorção que mostram as bandas do Fe^{2+} / Fe^{3+} e do Tm^{3+} no vidro também são mostrados. O comprimento de onda de excitação e os processos de relaxação estão indicados.



Figura 6.73: Proposta de um diagrama simplificado para descrever os processos de transferência de energia entre os íons Tm³⁺ e Fe³⁺/ Fe²⁺. O comprimento de onda de excitação e os possíveis processos de relaxação cruzada estão indicados.

Verifica-se que aparentemente a contaminação pelo íon de ferro interfere mais significativamente no nível emissor inferior, ${}^{3}F_{4}$, pois somente os valores do tempo de vida deste nível apresentaram diferenças.

Os resultados obtidos com a fotoacústica estão em concordância com as medidas de tempo de vida. Da mesma forma ao que foi adotado para as medidas de lente térmica, o termo φ para excitação no nível ${}^{3}H_{4}$ pode ser descrito pela equação ,

$$\varphi = 1 - \eta_3 \left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{30}}\right) - (1 - \eta_3 + k) \eta_1 \left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{10}}\right)$$
, e assumindo-se que somente η_1 varia devido à

porcentagem de pureza dos reagentes. Os íons Fe³⁺/Fe²⁺ foram identificados como os agentes

causadores da diminuição do tempo de vida do nível ${}^{3}F_{4}$ e conseqüentemente pelo incremento no calor gerado pelas amostras. A independência do tempo de vida do nível ${}^{3}H_{4}$ pode ser atribuída ao fato do mecanismo de relaxação cruzada ser intenso no íon Tm³⁺, portanto, este mecanismo pode ser considerado como dominante na despopulação deste nível. Entretanto, novamente temos uma superposição dos níveis de energia dos íons Fe³⁺/Fe²⁺ e Tm³⁺ e assim pode ocorrer transferência de energia do íon Tm³⁺ para Fe³⁺/Fe²⁺ podendo ocorrer ainda decaimento para o estado fundamental via fônons. Isto poder ser explicado devido à alta energia de fônon (800cm⁻¹) deste vidro e do nível inferior dos íons Fe³⁺/Fe²⁺ que ocorre em torno de 4900 cm⁻¹.

6.6 Vidro aluminosilicato dopado com Eu₂O₃

Foram também preparadas amostras dopadas com Eu₂O₃. A Figura 6.74 mostra o espectro de absorção para uma amostra dopada com 0,5% deste óxido. As duas bandas largas na região do UV são atribuídas às transições $4f^7({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4F_J)5d(T_{2g})$ e $4f^7({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4F_J)5d(E_g)$ do íon Eu²⁺[]. Este estado de oxidação ocorre em razão da atmosfera redutora na qual o vidro LSCA é preparado.



Figura 6.74: Espectro de absorção do vidro LSCA base e dopado com 0,5% de Eu₂O₃, com as respectivas bandas atribuídas ao Eu²⁺ identificadas.

O espectro de emissão mostrado na Figura 6.75 foi obtido para a amostra dopada com 0,5% de Eu_2O_3 . Este experimento foi realizado à temperatura de 5 K e utilizando excitação entre 333,6 e 363,8 nm do laser de Argônio. A banda larga centrada em torno de 600nm é atribuída ao Eu^{2+} . Esta banda de emissão pode ser ajustada utilizando-se duas funções gaussianas. As posições dos máximos e as larguras a meia altura das duas funções gaussianas são 565 e 120nm e 642 e 162nm, respectivamente. Esta observação é muito semelhante àquela encontrada na literatura [] para o vidro borato dopado com este íon. No entanto, em nosso vidro estas bandas estão deslocadas para comprimentos de onda maiores.



Figura 6.75: Espectro de emissão para a amostra dopadas com 0,5% de Eu₂O₃, excitação entre 333,6 e 363,8 nm do laser de Argônio e temperatura de 5 K.

Na Figura 6.76 temos o espectro de emissão para a amostra dopada com 0,5% de Eu_2O_3 . Este experimento foi realizado à temperatura de 300 K, utilizando excitação entre 333,6 e 363,8 nm do laser de Argônio. Observamos que a intensidade da emissão aumentou significativamente e também podemos identificar algumas bandas de emissão do íon Eu^{3+} . Portanto o incremento na temperatura da amostra aumenta a probabilidade de emissão dos íons Eu^{2+}/Eu^{3+} , conseqüentemente a transferência de energia entre íons $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$.



Figura 6.76: Espectro de emissão para a amostra dopadas com 0,5% de Eu₂O₃, excitação entre 333,6 e 363,8 nm do laser de Argônio e temperatura de 300 K.

Através dos espectros de absorção e emissão podemos identificar a presença do Eu^{2+} e Eu^{3+} . A razão Eu^{2+} / Eu^{3+} foi avaliada a partir da medida de magnetização realizada no Laboratório do Prof. Flávio Gandra do Instituto de Física da Unicamp. A Figura 6.77 mostra a medida de magnetização em função da temperatura, para a amostra com 5% de Eu_2O_3 utilizando-se um campo de 2 KGauss e a massa da amostra era 25,84mg.



Figura 6.77: Magnetização em função da temperatura, para a amostra dopada com 5% de Eu_2O_3 De acordo com a Lei de Curie-Weiss temos []:

$$\chi = \frac{N_a p^2 \mu_B^2}{3k_B (T - \theta)} = \frac{C}{T - \theta}$$

Em que: χ é a suscetibilidade magnética, N_a é o número de Avogadro, μ_B é o magneton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, θ é a temperatura de Curie e *p* é o número efetivo de magnetons de Bohr.

Assim podemos modificar a equação e obter a seguinte equação linear em T.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C}$$

Na Figura 6.78 temos o gráfico de $1/\chi$ em função da temperatura obtido a partir dos dados de magnetização. Fazendo o ajuste teórico com a equação temos: $1/C = 0.352 \pm 0.001$



Figura 6.78: Gráfico de $1/\chi$ em função da temperatura, para a amostra dopada com 5% de Eu₂O₃

De acordo com a literatura[] o número de magnetons efetivos *p* medidos são 3,4 e 8,0 para o Eu³⁺ e Eu²⁺, respectivamente. Assim podemos determinar através de uma equação do tipo 8x + 3, 4(1 - x) = 4,8 em que *x* é a quantidade relativa de Eu²⁺, as quantidades relativas de Eu³⁺ e Eu²⁺ que são respectivamente, 0,7 e 0,3.

Como conclusão do estudo do európio no vidro aluminosilicato de cálcio, enfatizamos que até o momento este foi o único íon terra rara que pôde ser introduzido no vidro em dois estados de oxidação diferentes. Além disso, observamos que o Eu²⁺ apresentou bandas de absorção largas na região do visível, o que revela a característica deste íon terra rara, ao contrário dos estudados até agora (Er³⁺. Nd³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺) de interagir fortemente com o campo cristalino do vidro. Este íon pode, portanto, ser utilizado em futuros trabalhos para se estudar a estrutura do vidro aluminosilicato de cálcio.

Referências Bibliográficas

- 1. Rosencwaig, A., and Hildum, E.A., "Nd³⁺ fluorescence quantum-efficiency measurements with photoacoustics", Phys. Rev. B, **23**, 7, 3301-3307 (1981)
- 2. Rosencwaig, A., and Gersho, A., J. Appl. Phys. 47, 64 (1976)
- Baesso, M.L., Bento, A.C., Andrade, A.A., Sampaio, J.A., Pecoraro, E., Nunes, L.A.O., Catunda, T., Gama, S., "Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids" Phys. Rev. B, 57, 14, 1 5 (1998)
- 4. B. R. Judd, Phys. Rev., **127**, 750, (1962).
- 5. G. S. Ofelt, J. Chem. Phys, **37**, 511 (1962).
- Pecoraro, E., Sampaio, J.A., Nunes, L.A.O., Gama, S., Baesso, M.L., "Spectroscopic properties of water free Nd₂O₃-doped low silica calcium aluminisilicate glasses", J. Non-Crys. Solids, 277, 73-81 (2000)
- de Souza, D.F., Nunes, L.A.O., Rohling, J.H., Baesso, M.L., "Laser emission at 1077nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass", Appl. Phys.B, **77**, 59-63 (2003)
- Sampaio, J.A., "Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terrasraras", Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Física Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (1997).
- 9. Davy, J.R., Glass Technology, 19, 2, 32-36 (1978)
- 10. Pecoraro, E., "Estudo espectroscópico de vidros base de aluminato de cálcio dopados com Nd³⁺ e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺, Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.", Institudo de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (1999)
- Azechi, L.S., da Costa, R.F., Medina, A.N., Gandra, F.C.G., Revista de Física Aplicada e Instrumentação Vol. 10, 70 (1995)
- 12. Sparks, M., J. Appl. Phys. 42, 5029 (1971)
- 13. Wade, S.A., Collins, S.F., Baxter, G.W., "Fluorescence intensity ratio technique for optical point temperature sensing", J. of. Appl. Phys., **94**, 8, 4743-4756 (2003)
- 14. de Souza, D.F., "Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com Er³⁺:Yb³⁺ e Tm³⁺:Ho³⁺." Tese apresentada ao instituto de Física de São Carlos, da

Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada. (2000)

- 15. Ashcroft, N. W., "Solid state physics", Saunders College HRW, Philadelphia, USA
- Rao, T.V.R., Reddy, R.R., Nazeer Ahammed, Y., Parandamaiah, M., Sooraj Hussain, N., Buddhudu, S., Purandar, K., "Luminescence properties of Nd³⁺:TeO₂-B₂O₃-P₂O₅-Li₂O glass", Infra. Phys. & Tech., **41**, 247-258 (2000)
- 17. Sampaio, J.A., "Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃", Tese apresentada ao instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada. (2001)
- Sampaio, J.A., Catunda, T, Gandra, F.C.G., Gama, S., Bento, A.C., Miranda, L.C.M., Baesso, M.L., "Structure and properties of water free Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminate glasses", J. Non-Crys. Solids, **247**, 196-202 (1999)
- Peliçon, E., Rohling, J.H., Medina, A.N., Bento, A.C., Baesso, M.L., de Souza, D.F., Oliveira, S.L., Sampaio, J.A., Lima, S.M., Nunes, L.A.O., Catunda, T., "Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectrometry", J. Non-Crys. Solids, **304**, 244-250 (2002)
- Andrade, A.A., Lima, S.M., Pilla, V., Sampaio, J.A., Catunda, T., "Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique", Rev. Scie. Inst., 74, 1, 857-859 (2003)
- Rodríguez, E., Tocho, J.O., Cussó, F., "Simultaneous multiple-wavelenth photoacoustic and luminescence experiments: A method for fluorescent-quantumefficiency determination", Phys. Rev. B, 47, 21, 14049-14053 (1993)
- 22. de Camargo, A.S.S., "Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺", Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Física Aplicada, para a obtenção do título de Doutora em Ciências: Física aplicada. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2003)
- 23. Koetke, J., Huber, G., Appl. Phys. B, 61, 151 (1995)
- 24. Adam, J.L., Doualan, J.L., Griscom, L., Girard, S., Moncorgé, R., "Excited-state absorption at 1.3 μm in Nd³⁺-doped fluoride and sulfide glasses", J. Non. Crys. Solids, 256&257, 276-281 (1999)
- 25. Doualan, J.L., Maunier, C., Descamps, D., Landais, J. and Moncorgé, "Excited-state absorption and up-conversion losses in the Nd-doped glasses for high-power lasers", Phys. Rev. B, 62, 7, 4459 – 4463 (2000)

- 26. Kozlowsky, W.J., Fan, T.Y., Byer, R.L., Opt. Lett., 11, 788 (1986)
- 27. Digonnet, M.J.F., Gaeta, C.J., Appl. Opt., 24, 333 (1985)
- Rapp, C.F., "In Laser Glasses Handbook of Laser Science and Technology", Vol. V , p. 339 (CRC, Boca Raton, FL) (1987)
- 29. Baesso, M.L., Bento, A.C., Andrade, A.A., Catunda, T., Sampaio, J.A., Gama, S., J. Non-Cryst. Solids, 219, 165 (1997)
- 30. Sampaio, J.A., Baesso, M.L., Gama, S., Coelho, A.A., Eiras, J.A., Santos, I.A., J. Non-Cryst. Solids, **304**, 293 (2002)
- 31. Stokowski, S.E., Cook, L., Mueller, H., Weber, M.J., J. Lumin., 31&32, 823, (1984)
- Petrin, R.R., Kliewer, M.L., Beasley, J.T., Powell, R.C., Aggarwal, I.D., Ginther, R.C., IEEE J. Quantum Electron. QE-27, 1031 (1991)
- 33. Lei, N., Xu, B., Jiang, Z., Opt. Commun., 127, 263 (1996)
- Lima, S.M., Andrade, A.A., Lebullenger, R., Hernandes, A.C., Catunda, T., Baesso, M.L., Appl. Phys. Lett. 78, 21, 3220-3222 (2001)
- 35. Ades, C., Toganidis, T., Traverse, J.P., "High temperature optical spectra of soda-limesilica glasses and modelization in view of energetic applications", J. of. Non-crys. Solids. 125, 272-279 (1990)
- 36. Man, S.Q., Pun, E.Y.B. and Chung, P.S., "Upconversion luminescence of Er³⁺ in alkali bismuth gallate glasses", Appl. Phys. Lett., 77(4), 483-485 (2000)
- 37. Shepard, C.L., Cannon, B.D., Khaleel, M.A., Int. J. of Heat and Mass. Trans., 44, 4027-4034 (2001)
- 38. Payne, S.A., Wilke, G.D., J. Lumi., 40, 159-168 (1991)
- Qiu, J., Shimizugawa, Y., Sugimoto, N., Hirao, K., J. of Non-crys. Solids, 222, 209-295 (1997)
- 40. Kittel, C., "Introdução à Física do Estado sólido", Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro-RJ (1978)
- 41. Steimacher, A, Medina, A. N., Bento, A. C., Rohling, J. H., Baesso, M.L., Lima, S.M., Catunda, T., Reynoso, V.C.S., Petrovich, M., Hewak, D. W., "Determination of the temperature coefficient of the optical path length for different optical glasses as a function of temperature" Submetido to J. Non-Crystalline Solids, 2004.

7 Conclusão

Em conclusão, os resultados deste trabalho evidenciaram mais uma vez o potencial do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e fundido a vácuo para o desenvolvimento de novos lasers de estado sólido para as regiões espectrais do infravermelho próximo e médio, com especial interesse para aplicação biomédica. Foi observado ainda que o vidro dopado com baixa concentração de Tm³⁺ apresentou emissão no ultravioleta e no visível via conversão ascendente de energia, indicando a eventual possibilidade de se avaliar também o potencial deste vidro para lasers nestas duas regiões espectrais, uma vez que se trata de um vidro muito resistente à degradação por choque térmico e ainda pelo fato de que suas propriedades físicas e químicas permitem que o mesmo possa ser submetido a altas potências de bombeio, condição necessária para se obter lasers via conversão ascendente de energia.

A caracterização das amostras foi realizada a partir de várias técnicas como: Fotoluminescência, Espectroscopia Fotoacústica, Espectroscopia de Lente Térmica, Espectrofotometria, Difração de Raio-X, EDX, Absorção de Estado Excitado, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Interferometria Óptica, Magnetização e Calorimetria de Relaxação. Os estudos foram realizados para investigar as propriedades do referido vidro dopado com Neodímio, Túlio, Hólmio e Európio, e co-dopados com Túlio-Hólmio.

As medidas de lente térmica e de fotoacústica nas amostras dopadas com Nd_2O_3 na temperatura ambiente forneceram os valores da eficiência quântica de fluorescência em função da concentração dos íons de Nd^{3+} no vidro. As medidas de eficiência quântica por lente térmica em função da temperatura nestas amostras mostraram um decréscimo deste parâmetro à medida que a temperatura foi aumentada, o que foi atribuído às interações entre os íons de Nd^{3+} no vidro. Este decréscimo foi mais acentuado nas amostras mais dopadas.

As amostras dopadas com Tm_2O_3 apresentaram emissão fluorescente em 0,8, 1,4 e 1,8 μ m. A emissão em 1,8 μ m, de interesse para aplicação biomédica, foi mais intensa nas amostras com maior concentração de Tm^{3+} . Utilizando a técnica de lente térmica determinouse a eficiência quântica dos níveis ${}^{3}H_4$ e ${}^{3}F_4$ do íon Tm^{3+} . Isto foi possível porque o modelo teórico desta técnica foi modificado para que a mesma pudesse ser empregada pela primeira vez na determinação da eficiência quântica de fluorescência de sistemas nos quais as emissões podem ocorrer a partir de vários níveis de energia. Os resultados concordaram com os valores obtidos a partir do método de Judd-Ofelt, com exceção dos valores para o nível ${}^{3}F_4$ das

amostras com baixa concentração. A diferença entre os dois métodos foi por nós atribuída aos efeitos de conversão ascendente de energia.

Nas medidas de conversão ascendente de energia, com a excitação em 1,09 μ m, foram observadas três bandas de emissão do Tm³⁺ em torno de 490, 650 e 800nm, que foram identificadas como provenientes da absorção de três fótons para as duas primeiras e de dois fótons para a de 800 nm. Neste experimento, observou-se ainda a ocorrência de emissão em torno de 380nm, provavelmente proveniente da absorção de quatro fótons. Trata-se de uma observação importante, pois até onde sabemos, ela nunca tinha sido observada em vidro óxido.

As amostras dopadas com Tm_2O_3 e co-dopadas com Ho_2O_3 mostraram processos eficientes de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} , resultando na emissão fluorescente no infravermelho médio em torno de 2,0 µm. Estes resultados são relevantes porque esta região de comprimento de onda é de grande interesse para o desenvolvimento de novos lasers para aplicação biomédica.

As amostras dopadas com Tm_2O_3 preparadas com reagentes com grau de pureza de 99% apresentaram uma banda de absorção óptica larga em torno de 800nm, proveniente dos íons de Fe²⁺ presentes no vidro via contaminação dos materiais precursores. Através das medidas de tempo de vida foi observado que os valores deste parâmetro no nível ${}^{3}F_{4}$ foram menores que os obtidos nas amostras preparadas com reagentes de maior grau de pureza. Foi proposto um possível diagrama de níveis de energia para descrever os mecanismos de transferência de energia entre os íons Fe²⁺/Fe³⁺ e Tm³⁺.

As amostras dopadas com Eu_2O_3 apresentaram os íons Eu^{2+} e Eu^{3+} , na razão de 0,3% de Eu^{2+} e 0,7 % de Eu^{3+} .

Além disso, preparamos uma série de amostras dopadas com 2% de Nd_2O_3 , as quais foram utilizados para o desenvolvimento do primeiro laser com este vidro, que opera em 1,077 µm. O limiar de potência foi de 20mW e a inclinação de eficiência de 34%.

Em resumo, os resultados obtidos neste trabalho demonstraram mais uma vez a possibilidade de se utilizar o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e fundido a vácuo para o desenvolvimento de novos lasers de estado sólido para o infravermelho próximo e médio, especialmente nos comprimentos de onda que são de interesse para a área biomédica.

7 Conclusão

Em conclusão, os resultados deste trabalho evidenciaram mais uma vez o potencial do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e fundido a vácuo para o desenvolvimento de novos lasers de estado sólido para as regiões espectrais do infravermelho próximo e médio, com especial interesse para aplicação biomédica. Foi observado ainda que o vidro dopado com baixa concentração de Tm³⁺ apresentou emissão no ultravioleta e no visível via conversão ascendente de energia, indicando a eventual possibilidade de se avaliar também o potencial deste vidro para lasers nestas duas regiões espectrais, uma vez que se trata de um vidro muito resistente à degradação por choque térmico e ainda pelo fato de que suas propriedades físicas e químicas permitem que o mesmo possa ser submetido a altas potências de bombeio, condição necessária para se obter lasers via conversão ascendente de energia.

A caracterização das amostras foi realizada a partir de várias técnicas como: Fotoluminescência, Espectroscopia Fotoacústica, Espectroscopia de Lente Térmica, Espectrofotometria, Difração de Raio-X, EDX, Absorção de Estado Excitado, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Interferometria Óptica, Magnetização e Calorimetria de Relaxação. Os estudos foram realizados para investigar as propriedades do referido vidro dopado com Neodímio, Túlio, Hólmio e Európio, e co-dopados com Túlio-Hólmio.

As medidas de lente térmica e de fotoacústica nas amostras dopadas com Nd_2O_3 na temperatura ambiente forneceram os valores da eficiência quântica de fluorescência em função da concentração dos íons de Nd^{3+} no vidro. As medidas de eficiência quântica por lente térmica em função da temperatura nestas amostras mostraram um decréscimo deste parâmetro à medida que a temperatura foi aumentada, o que foi atribuído às interações entre os íons de Nd^{3+} no vidro. Este decréscimo foi mais acentuado nas amostras mais dopadas.

As amostras dopadas com Tm_2O_3 apresentaram emissão fluorescente em 0,8, 1,4 e 1,8 μ m. A emissão em 1,8 μ m, de interesse para aplicação biomédica, foi mais intensa nas amostras com maior concentração de Tm^{3+} . Utilizando a técnica de lente térmica determinouse a eficiência quântica dos níveis ${}^{3}H_4$ e ${}^{3}F_4$ do íon Tm^{3+} . Isto foi possível porque o modelo teórico desta técnica foi modificado para que a mesma pudesse ser empregada pela primeira vez na determinação da eficiência quântica de fluorescência de sistemas nos quais as emissões podem ocorrer a partir de vários níveis de energia. Os resultados concordaram com os valores obtidos a partir do método de Judd-Ofelt, com exceção dos valores para o nível ${}^{3}F_4$ das

amostras com baixa concentração. A diferença entre os dois métodos foi por nós atribuída aos efeitos de conversão ascendente de energia.

Nas medidas de conversão ascendente de energia, com a excitação em 1,09 μ m, foram observadas três bandas de emissão do Tm³⁺ em torno de 490, 650 e 800nm, que foram identificadas como provenientes da absorção de três fótons para as duas primeiras e de dois fótons para a de 800 nm. Neste experimento, observou-se ainda a ocorrência de emissão em torno de 380nm, provavelmente proveniente da absorção de quatro fótons. Trata-se de uma observação importante, pois até onde sabemos, ela nunca tinha sido observada em vidro óxido.

As amostras dopadas com Tm_2O_3 e co-dopadas com Ho_2O_3 mostraram processos eficientes de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} , resultando na emissão fluorescente no infravermelho médio em torno de 2,0 µm. Estes resultados são relevantes porque esta região de comprimento de onda é de grande interesse para o desenvolvimento de novos lasers para aplicação biomédica.

As amostras dopadas com Tm_2O_3 preparadas com reagentes com grau de pureza de 99% apresentaram uma banda de absorção óptica larga em torno de 800nm, proveniente dos íons de Fe²⁺ presentes no vidro via contaminação dos materiais precursores. Através das medidas de tempo de vida foi observado que os valores deste parâmetro no nível ${}^{3}F_{4}$ foram menores que os obtidos nas amostras preparadas com reagentes de maior grau de pureza. Foi proposto um possível diagrama de níveis de energia para descrever os mecanismos de transferência de energia entre os íons Fe²⁺/Fe³⁺ e Tm³⁺.

As amostras dopadas com Eu_2O_3 apresentaram os íons Eu^{2+} e Eu^{3+} , na razão de 0,3% de Eu^{2+} e 0,7 % de Eu^{3+} .

Além disso, preparamos uma série de amostras dopadas com 2% de Nd_2O_3 , as quais foram utilizados para o desenvolvimento do primeiro laser com este vidro, que opera em 1,077 µm. O limiar de potência foi de 20mW e a inclinação de eficiência de 34%.

Em resumo, os resultados obtidos neste trabalho demonstraram mais uma vez a possibilidade de se utilizar o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e fundido a vácuo para o desenvolvimento de novos lasers de estado sólido para o infravermelho próximo e médio, especialmente nos comprimentos de onda que são de interesse para a área biomédica.