



Universidade Estadual de Maringá

Marcio José Barboza

Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb.

Orientador

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá – Agosto de 2010



Universidade Estadual de Maringá

Marcio José Barboza

Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Medina Neto – UEM (Orientador)
Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas – UFU
Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade – UEMS
Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath – UEM
Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling – UEM
Prof. Dr. Alysson Steimacher – UFMA (Suplente)
Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos – UEM (Suplente)

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

Maringá – Agosto de 2010

Dedico este trabalho a minha
família.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus;
- Especialmente, ao professor Doutor Antonio Medina Neto, pela dedicação, e conhecimento que me foram passados durante esses seis anos, por ter me orientado em mais esse trabalho, por sua paciência, compreensão das minhas limitações, atenção e amizade;
- A minha família pelo apoio e por ter me incentivado;
- A todos os professores que estiveram presentes na minha graduação e também no mestrado;
- Aos meus amigos, alfabeticamente ordenados: Aninha, Andressa, Carioca, Elton, Franciele, Francine, Gustavo, Liz, Marcelo, Nelson, Nilson, Otávio, Rogério, Renato, Rony, Roseli, Sheila pela amizade e apoio em tantas coisas. Em especial à Aline pela amizade, apoio, paciência e contribuição neste trabalho;
- Aos professores Drs. Alysson e Franciana pela grande amizade e contribuição nesse trabalho;
- Ao professor Dr. Jurandir Hillmann Rohling pela contribuição nesse trabalho;
- Ao professor Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes pela contribuição nesse trabalho;
- Aos funcionários do DFI-UEM, ao Marcio e ao Jurandir da Oficina da física e em especial à secretaria Akiko;
- A Capes, CNPq, Fundação Araucária e UEM pelo apoio financeiro.

Índice

| | |
|---|----|
| RESUMO..... | 10 |
| ABSTRACT..... | 11 |
| 1 – INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 15 |
| 2.1 – VIDROS..... | 16 |
| 2.2 – VIDROS ALUMINOSILICATOS DE CÁLCIO | 19 |
| 2.3 – TERRAS RARAS | 20 |
| 2.4 – TERRA RARA ITÉRBIO | 22 |
| 2.5 – TERRA RARA ÉRBIO | 23 |
| 2.6 – A CO-DOPAGEM $ER^{3+}:YB^{3+}$ | 24 |
| 2.7 – PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA..... | 26 |
| 2.7.1 – TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RADIATIVA RESSONANTE | 27 |
| 2.7.2 – TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO RADIATIVA RESSONANTE . | 28 |
| 2.7.3 – CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (“UP-CONVERSION”) . | 31 |
| 2.7.4 – ABSORÇÃO DE ESTADO EXCITADO | 32 |
| 2.7.5 – CONVERSÃO ASCENDENTE POR TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA | 32 |
| 3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 36 |
| 3.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 36 |
| 3.2 – DENSIDADE DE MASSA VOLUMÉTRICA (P) | 40 |
| 3.3 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO (N)..... | 40 |
| 3.4 – COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ÓPTICO (DS/DT)..... | 41 |
| 3.5 – COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (A) | 42 |
| 3.6 – CALOR ESPECÍFICO (C_p)..... | 42 |
| 3.7 – ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA | 42 |
| 3.8 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA..... | 44 |
| 3.9 – LUMINESCÊNCIA E TEMPO DE VIDA | 44 |
| 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 46 |
| 4.1 – CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA | 46 |
| 4.1.1 – DENSIDADE (P) | 46 |
| 4.1.2 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO (N)..... | 47 |
| 4.1.3 – COEFICIENTE TÉRMICO DA VARIAÇÃO DO CAMINHO ÓPTICO DS/DT | 49 |
| 4.1.4 – COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR A | 50 |
| 4.1.5 – CÁLCULO DO COEFICIENTE TÉRMICO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DN/DT | 51 |

| | |
|--|----|
| 4.1.6 – DIFUSIVIDADE TÉRMICA (D)..... | 52 |
| 4.1.7 – CALOR ESPECÍFICO (C_p) | 52 |
| 4.1.8 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA (K) | 52 |
| 4.2 – ESPECTROSCOPIA ÓPTICA | 53 |
| 4.2.1 – ESPECTROSCOPIA DO YB^{3+} | 53 |
| 4.2.2 – ESPECTROSCOPIA DO ER^{3+} | 58 |
| 4.2.3 – ESPECTROSCOPIA DO $ER^{3+}:YB^{3+}$ | 62 |
| 4.2.4 – TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA $ER^{3+}:YB^{3+}$ | 73 |
| 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 77 |
| REFERÊNCIAS..... | 79 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1: Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura..... | 17 |
| Figura 2.2 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “A ₂ O ₃ ” ; (b) a forma vítrea do mesmo composto..... | 18 |
| Figura 2.3 - Diagrama de energia do efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano sobre a energia de separação dos níveis para nível f ⁿ após desdobramento | 22 |
| Figura 2.4 - Diagrama de níveis de energia para íons do Yb ³⁺ | 23 |
| Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia para íons do Er ³⁺ | 24 |
| Figura 2.6 – Diagrama de níveis de energia para íons de Er ³⁺ e Yb ³⁺ esquematizando a transferência de energia do Yb ³⁺ para o Er ³⁺ | 25 |
| Figura 2.7 – Representação esquemática da transferência de energia entre o doador e aceitador:a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada..... | 27 |
| Figura 2.8 – Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos: a) relaxação cruzada e b) migração de excitação..... | 27 |
| Figura 2.9 – Esquema de excitação da AEE..... | 32 |
| Figura 2.10 – Esquema de energias gerais de TE..... | 34 |
| Figura 2.11 – Diferenças nos tempos de excitação para os processos de AEE e TE..... | 35 |
| Figura 3.1– Transmitância óptica no UV-VIS (a) e no Infravermelho (b). Deslocamento da janela de transmitância com o aumento da SiO ₂ | 36 |
| Figura 3.2 – Fotos das amostras após corte e polimento..... | 39 |
| Figura 3.3 – Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração..... | 40 |
| Figura 3.4 – Esquema da montagem do interferômetro de reflexões múltiplas..... | 41 |
| Figura 3.5 – Esquema da montagem experimental da espectroscopia de lente térmica..... | 43 |
| Figura 3.6 – Esquema da montagem experimental para as medidas de luminescência..... | 45 |
| Figura 4.1 – Densidade em função da concentração dos dopantes para os vidros CAS e LSCAS: a) Vidros dopados com Yb; b) Vidros dopados com Er; c) Vidros co-dopados com Er:Yb..... | 46 |
| Figura 4.2 – Índice de refração em função da concentração total de TR para os vidros CAS e LSCAS.... | 48 |
| Figura 4.3 – Polarizabilidade eletrônica em função da concentração total de TR para os vidros CAS e LSCAS..... | 49 |
| Figura 4.4 – Coeficiente térmico do caminho óptico em função da temperatura para os diferentes vidros estudados..... | 50 |
| Figura 4.5 – Coeficiente térmico do índice de refração em função da concentração para os diferentes vidros estudados..... | 51 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.6 – Coeficiente de absorção óptica para os vidros LSCAS e CAS dopados com 7% de Yb..... | 54 |
| Figura 4.7– Intensidade do pico de absorção óptica em função da concentração para os vidros LSCAS e CAS dopados com Yb..... | 55 |
| Figura 4.8 – Espectro de emissão para os vidros LSCAS e CAS dopados em função da concentração de Yb sob excitação laser em 930nm..... | 56 |
| Figura 4.9 – Tempo de vida da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ para os vidros CAS e LSCAS. Excitação laser: 930nm..... | 57 |
| Figura 4.10 – a) Coeficiente de absorção óptica para os vidros CAS em função da concentração de Er^{3+} . Detalhe: Área integrada do pico de absorção em 1540nm..... | 58 |
| Figura 4.11 – a) Espectro de emissão óptica para os vidros CAS dopadas com Er^{3+} . b) Área integrada do pico de absorção em 550nm (pontos verdes) e área integrada do pico de absorção em 660nm (pontos vermelhos)..... | 59 |
| Figura 4.12 – Curvas de decaimento do nível ${}^4S_{3/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS dopados com Er^{3+} | 60 |
| Figura 4.13 – Curvas de decaimento do nível ${}^4I_{9/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS dopados com Er^{3+} | 60 |
| Figura 4.14 – Espectro de emissão óptica para os vidros CAS dopadas com Er^{3+} , excitadas em 975nm. Detalhe: Área integrada do pico de absorção em torno de 1540nm..... | 61 |
| Figura 4.15 – Curvas de decaimento do nível ${}^4I_{13/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS dopados com Er^{3+} | 61 |
| Figura 4.16 – Coeficiente de absorção óptica para os vidros CAS co-dopados com Er:Yb. No detalhe: Área integrada em torno do pico de absorção de 1540nm em função da concentração de Er..... | 63 |
| Figura 4.17 – Coeficiente de absorção óptica para os vidros LSCAS co-dopados com Er:Yb. No detalhe: Área integrada em torno do pico de absorção de 1540nm em função da concentração de Er..... | 63 |
| Figura 4.18 – Espectro de emissão (normalizados pela espessura das amostras) para os vidros CAS e LSCAS co-dopados Er:Yb sob excitação laser em 915nm..... | 64 |
| Figura 4.19 – Área integrada dos picos de emissão em 975nm para os vidros CAS e LSCAS co-dopados com Er:Yb sob excitação laser em 915nm..... | 65 |
| Figura 4.20 – Espectro de emissão para os vidros CAS e LSCAS co-dopados Er:Yb sob excitação laser em 975nm..... | 65 |
| Figura 4.21 – Área integrada dos picos de emissão em 1540nm para os vidros CAS e LSCAS co-dopados Er:Yb sob excitação laser em 975nm..... | 66 |
| Figura 4.22 – Esquema dos níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+} , com as transições observadas para a excitação em 975nm..... | 67 |
| Figura 4.23 – Espectro de emissão para os vidros CAS e LSCAS co-dopados Er:Yb sob excitação laser em 975nm..... | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.24 – Esquema dos níveis de energia dos dopantes, mostrando as transições para a ocorrência do up-conversion..... | 69 |
| Figura 4.25 – Curvas de decaimento do nível $^4S_{3/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$ | 70 |
| Figura 4.26 – Curvas de decaimento do nível $^4S_{3/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros LSCAS co-dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$ | 70 |
| Figura 4.27 – Curvas de decaimento do nível $^4F_{9/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS co-dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$ | 71 |
| Figura 4.28 – Curvas de decaimento do nível $^4F_{9/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros LSCAS co-dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$ | 71 |
| Figura 4.29 – Curvas de decaimento da emissão observada em 1600nm (escala semilogarítmica) para os vidros CAS co-dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$ | 72 |
| Figura 4.30- Curvas de decaimento da emissão observada em 1600nm (escala semilogarítmica) para os vidros LSCAS co-dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$ | 72 |
| Figura 4.31 – Diagrama de níveis de energia simplificado para o sistema Er:Yb..... | 73 |
| Figura 4.32 – Curvas de decaimento da emissão observada em 980nm para os vidros CAS co-dopados com Er:Yb excitados em 355nm..... | 74 |
| Figura 4.33 – Curvas de decaimento da emissão observada em 980nm para os vidros LSCAS co-dopados com Er:Yb excitados em 355nm..... | 74 |
| Figura 4.34 – Eficiência de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} em função da concentração de érbio para as amostras CAS e LSCAS co-dopadas com Er:Yb..... | 75 |

Resumo

Neste trabalho realizamos estudos em vidros aluminosilicatos de cálcio com concentrações de 7wt% (LSCAS) e 34wt% (CAS) de sílica, dopados com Er^{3+} , Yb^{3+} e co-dopados com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$. Foram caracterizadas suas propriedades térmicas, ópticas, termo-ópticas e espectroscópicas. Verificamos que o comportamento dos parâmetros termo-ópticos: coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT), coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) e coeficiente de expansão térmica (α) são governados pelas propriedades do vidro base (matriz) e que a dopagem ou a co-dopagem não resultam em mudanças significativas nestes parâmetros. Alterações nas propriedades espectroscópicas: coeficiente de absorção óptica (β), luminescência no visível e no infravermelho, foram verificadas e atribuídas ao aumento da energia média de fônons nos vidros com o acréscimo da quantidade de sílica. Este fato é responsável pelo aumento nas perdas de energia por transições não radiativas, por outro lado, provoca o aumento da população do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} resultando em um acréscimo na emissão em 1540nm, a qual é de grande interesse para aplicações em lasers e telecomunicações. A eficiência da transferência de energia (η) dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} foi estimada a partir dos tempos de vida de luminescência dos vidros dopados com Yb^{3+} e dos co-dopados com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, este parâmetro aumenta com concentração de Er^{3+} para ambas as séries, apresentando valores maiores para os vidros com maior concentração de sílica (CAS), o que concorda com o expressivo aumento observado na emissão em 1540nm.

Abstract

In this work we studied calcium aluminosilicate glasses with concentrations of 7wt% SiO₂ (LSCAS) and 34wt% SiO₂ (CAS), doped with Er³⁺, Yb³⁺ and co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺. These glasses were characterized according to their thermo-optic and spectroscopic properties. It was found that behavior of the thermo-optical parameters (α , dn/dT and dS/dT) was governed by the glass base (matrix) properties. In addition, the doping or co-doping with Er:Yb did not induced significant changes in these parameters. On the other hand, significant changes were observed in the spectroscopic properties – the optical absorption coefficient (β) and luminescence in the visible and infrared ranges. These changes were attributed to the increased of the average phonon energy in the glasses with highest amount of silica. In fact, this could lead to energy loss by non-radiative transitions. Conversely, this may increase the population of the level corresponding to the emission at 1540nm, which are of great interest for a lasers systems and telecommunications applications. The energy transfer efficiency (η) from Yb³⁺ to Er³⁺ ions was estimated using the luminescence lifetimes of Yb³⁺ doped glasses with and without Er³⁺. η increased with Er³⁺ concentration for both sets of glasses and were higher for CAS glasses. This agrees with the significant increase in emission observed at 1540nm.

1 – Introdução

Os lasers, acrônimo para *Ligth Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, são equipamentos que podem gerar ou amplificar radiação coerente com frequências desde o infravermelho até o ultravioleta no espectro eletromagnético. Estas propriedades permitiram que estes dispositivos fossem empregados em praticamente todas as áreas do conhecimento científico e tecnológico atual. Por exemplo, luz com uma fase bem definida pode ser colimada através de um telescópio para aplicações como rastreamento de objetos e levantamentos topográficos, ou pode ser focalizada em uma pequena região do espaço, o que permite obter uma grande intensidade luminosa. Além disso, a possibilidade de controlar não só a intensidade da luz, mas também a sua fase proporciona uma nova fonte de informações, isto fez com que os lasers se tornassem tão importantes para a transmissão, o armazenamento, a detecção e o processamento da informação que esta tecnologia recebeu um nome: fotônica [1].

As primeiras pesquisas do princípio físico do laser começaram como uma extensão das técnicas de amplificação estimulada das microondas. O primeiro MASER, acrônimo para *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, foi construído em 1954 por C. H. Townes [2], utilizando inversão de população entre dois níveis de moléculas de Amônia. Nesse mesmo ano, os físicos soviéticos Aleksandro Mikhaylovich Prokhorov e Nicolai Gennadiyevich Basov chegam a resultados semelhantes em Moscou, e por esse motivo, os três cientistas dividiram o Premio Nobel de física em 1964 [3].

Apenas em 1960, T. H. Maiman [4] encontrou um material que pudesse ser excitado a ponto de provocar uma inversão de população suficiente para que a emissão laser fosse gerada. Esse material era formado por uma composição de safira dopada com cromo trivalente (Cr^{3+}) conhecida como cristal de rubi rosa.

Em 1961, um grupo de pesquisadores dos Laboratórios Bell desenvolveu outro modelo de cavidade Laser que utilizava uma mistura de gases hélio e neônio. No mesmo ano, E. Snitzer [5] demonstrou o primeiro laser utilizando vidro dopado com neodímio trivalente (Nd^{3+}).

Dos muitos tipos de lasers encontrados atualmente, destacam-se os de estado sólido, principalmente pela sua eficiência, estabilidade, distribuição espacial do feixe e dimensões reduzidas. Como o próprio nome diz, os lasers de estado sólido são aqueles que apresentam o meio ativo sólido.

Os materiais utilizados como matriz não têm somente a função de hospedar os íons dopantes no espaço, esses materiais devem também apresentar uma gama de propriedades que possibilitem o seu uso em condições específicas exigidas por um laser. A matriz deve ter uma boa transmissão nos comprimentos de onda da radiação de bombeamento e da radiação laser. Transições não radiativas também são fortemente influenciadas pela matriz, principalmente a máxima energia de fônon. Algumas dessas transições podem ter efeitos prejudiciais, causando o *quenching* (redução no tempo de vida e supressão da luminescência do material) de níveis fundamentais para o processo laser, ou podem ser essenciais, como as transferências de energia entre íons. Além disso, a matriz influencia a largura de banda e seções de choque das transições tanto da radiação de bombeamento, quanto da radiação laser e o tempo de vida do nível laser superior.

A matriz pode ser cristalina ou vítrea. As primeiras, em muitos casos, apresentam grande eficiência quântica, alta difusividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica, os quais são parâmetros desejáveis em um meio ativo laser. Uma das principais vantagens da matriz vítrea com relação às cristalinas é que, as vítreas são mais facilmente obtidas, uma vez que os cristais necessitam de rigorosas técnicas de crescimento e que são, geralmente, lentas e dispendiosas. Além disso, os vidros podem ser obtidos em diversos formatos e tamanhos. Também apresentam maior resistência às variações abruptas de temperatura e maior resistência mecânica que os cristais. Outro fator importante é que os sistemas vítreos são isotrópicos, enquanto a maioria dos cristais são anisotrópicos.

Estes materiais lasers devem possuir linhas de fluorescência bem definidas e estados metaestáveis capazes de armazenar a energia de bombeamento, de forma a favorecer a inversão de população entre os níveis laser. Essas características são geralmente apresentadas pelos elementos que são incorporados nas matrizes sólidas, destacando-se os metais de transição, as séries dos lantanídeos e dos actinídeos.

Dentre esses elementos, os lantanídeos, também denominados terras raras (TR), são uns dos mais importantes íons que atuam como ativadores dos lasers de estado sólido, uma vez que apresentam níveis eletrônicos cujas transições fluorescentes cobrem uma região espectral desde o ultravioleta ao infravermelho [6].

Um dos íons TR mais estudados até o momento é o érbio, devido a sua transição em 1540nm, a qual é a região de menor atenuação nas fibras ópticas, pois a necessidade de uma maior transmissão de dados e de redes mais flexíveis acarretou um aumento na

produção de novos materiais que atuem como amplificadores ópticos nas janelas de telecomunicações.

Utilizado em fibra óptica na área de amplificadores ópticos, como no caso de Amplificadores a Fibra Dopada com Érbio (AFDE) [7], que se firmou como um dispositivo utilizado na amplificação em sistemas de comunicação de longa distância e/ou de alta taxa de informação. Como é o responsável pela regeneração dos sinais de informação, opera compensando efeitos de atenuação a partir de mecanismos totalmente ópticos e seu funcionamento baseia-se na emissão estimulada, que ocorre devido à presença de érbio na fibra óptica que compõe o amplificador. Assim, os AFDEs permitem a eliminação de repetidores eletro-ópticos, já que o processo de amplificação do sinal passa a ser totalmente óptico, aumentando assim a taxa de transmissão.

Outra emissão do érbio bastante estudada é em $2,8 \mu m$. Este comprimento de onda encontra-se dentro de um intervalo de alta absorção da água. Devido à forte absorção óptica das moléculas de água presente nos tecidos biológicos duros e moles, um laser emitindo nessa região do espectro eletromagnético, pode remover material biológico com precisão cirúrgica, em passos de poucos micrômetros de profundidades por pulso e sem causar danos por calor residual [8].

As bandas de absorção do Er^{3+} são relativamente fracas para comprimentos de onda superiores a 550nm. Por essa razão, íons doadores tais como, o Yb^{3+} são adicionados à matriz para aumentar a absorção de bombeamento e, por meio de transferência de energia da excitação para os íons Er^{3+} , aumentam o desempenho laser.

O Yb^{3+} é um dos íons mais utilizados como doador de energia, devido a sua eficiente transferência de energia para os demais íons. Seu diagrama de energia é um dos mais simples dentre os TR, apresentando apenas dois níveis de energia: o estado fundamental $^2F_{7/2}$ e o estado excitado $^2F_{5/2}$ separados por $10000 cm^{-1}$. Esta separação torna o decaimento não radiativo extremamente improvável, levando a eficiência quântica de fluorescência a quase 100%. Estas propriedades têm motivado pesquisas para várias aplicações, tais como, lasers de altas potências excitados por lasers de diodo [9], lasers de pulsos ultra-curtos [10], refrigeração óptica [11], lasers sintonizáveis [12] entre outros.

Neste trabalho estudamos as matrizes vítreas: Aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (7% de SiO_2), LSCAS, e aluminosilicato de cálcio CAS com 34% de SiO_2 , dopados e co-dopados com os íons TR: Er e Yb. Estudos anteriores,

realizados neste sistema em função da quantidade de sílica, mostraram que este apresenta um conjunto de propriedades físicas que o torna um candidato promissor para meio ativo de lasers de estados sólido e dispositivos fotônicos, principalmente na região de 1500nm [13]. No entanto, os estudos anteriores foram realizados apenas nas amostras co-dopadas e com concentrações dos dopantes fixas, o que não permitiu uma completa caracterização do sistema, principalmente no que se refere à eficiência do processo de transferência de energia entre os íons Yb e Er. Assim, inicialmente realizamos um estudo sistemático das propriedades termo-ópticas e espectroscópicas em função da concentração, para as amostras LSCAS e CAS dopadas com um único íon TR. Posteriormente fixamos a concentração do íon doador (Yb) e variamos a concentração do aceitador (Er). A partir dos resultados obtidos neste procedimento, pudemos estudar os efeitos da transferência de energia e estimar a eficiência do processo.

No intuito de apresentar e analisar nossos resultados dividimos o restante deste trabalho em mais cinco capítulos. No capítulo dois, que se segue, apresentamos a fundamentação teórica, no qual descrevemos sucintamente as condições de vitrificação, os processos de absorção, emissão e transferência de energia, bem como alguns modelos básicos necessários para interpretação de nossos resultados.

No capítulo três, descrevemos a preparação das amostras e os aparatos experimentais utilizados neste trabalho.

Os resultados e discussões são apresentados no capítulo quatro, os quais foram divididos em duas partes: na primeira apresentamos os resultados obtidos para as propriedades termo-ópticas e na segunda parte as propriedades espectroscópicas.

Finalmente no capítulo cinco apresentamos nossas conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

2 – Fundamentação teórica

2.1 – Vidros

Os vidros são materiais conhecidos desde a antiguidade e de grande importância para a humanidade. Entretanto, a sua descoberta envolve muitas controvérsias entre os historiadores, os quais não dispõem de dados precisos sobre sua origem.

Nos tempos pré-históricos, a obsidiana, um vidro natural de origem vulcânica, era utilizada para fabricação de facas e de pontas de lança. A descoberta do vidro está relacionada a uma lenda. Mercadores fenícios aportaram em uma praia do Mar Mediterrâneo para executar reparo no navio em que viajavam. Ao cair da noite, acenderam uma fogueira na areia da praia e para protegerem o fogo do vento e apoiar seus potes de cozer os alimentos usaram blocos de natrão, fonte natural de carbonato de sódio, Na_2CO_3 , uma das matérias-primas utilizadas na fabricação de vidros. Na manhã seguinte, com a fogueira quase apagada, os mercadores haviam observado pedaços irregulares brilhantes e levemente opacos sobre a areia, junto à fogueira. Esses teriam sido os primeiros pedaços de vidro obtidos acidentalmente pelo homem. Em princípio, a lenda parece ter algum fundamento. O calor do fogo teria favorecido a mistura do natrão com a areia da praia, a qual é rica em SiO_2 e em óxido de cálcio das conchas do mar. Os óxidos de cálcio e de sódio teriam se misturado aos grãos de areia e formado os pedaços de vidros enquanto a fogueira esfriava. Lenda ou não, o fato é que a descoberta do vidro tem grande importância para a humanidade [14].

Os vidros são utilizados em diversas aplicações, tais como: utensílios domésticos, objetos de decoração, partes integrantes de automóveis e edificações, equipamentos eletro-eletrônicos e equipamentos de tecnologia de ponta entre outros. Mas o que é vidro?

Numa das possíveis definições considera-se os vidros como sólidos não cristalinos, por difração de raios X, que apresentam temperatura de transição vítrea [15]: Esta será discutida com o auxílio do diagrama da figura 2.1.

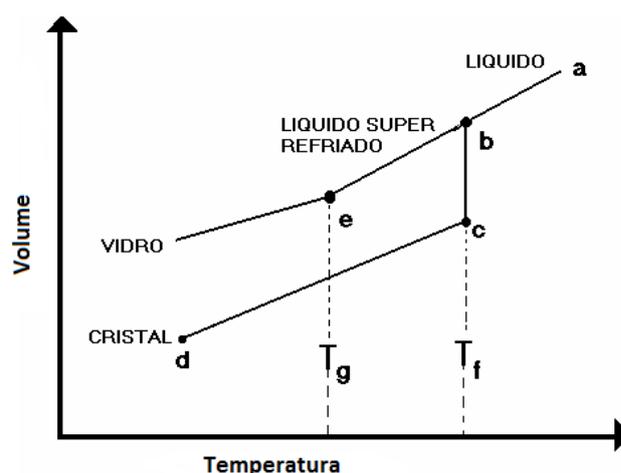


Figura 2.1: Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura [14].

O líquido ao ser resfriado do estado **a**, diminuirá seu volume uniformemente ao longo da linha **ab**. Este decréscimo junto com a diminuição da temperatura é devido, parcialmente, à diminuição da amplitude de vibração dos átomos e, às mudanças na estrutura do material fundido que resulta em maior compactação à medida que a temperatura cai. Para temperaturas próximas a T_f (temperatura de fusão) pode ocorrer cristalização, desde que o material seja resfriado lentamente. O volume diminuirá abruptamente de **b** até **c** e, em seguida, o sólido se contrairá com a queda de temperatura ao longo da linha **cd**. Também podem ocorrer mudanças estruturais rápidas com o decréscimo repentino da temperatura, aumentando assim, a viscosidade até que ocorra uma atenuação no declive na curva (após o ponto **e**). A partir deste ponto, à medida que se diminui a temperatura, o decréscimo do volume é devido quase que inteiramente ao decréscimo na amplitude das vibrações atômicas. A temperatura em que ocorre este declive é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), mas como esta não é bem definida, pois depende da taxa de resfriamento, é mais correto se referir a um intervalo de temperatura de transição.

Baseada nas observações de Goldschmidt [14] surgiu umas das primeiras e mais simples teorias sobre a formação de vidros. Ele verificou que vidros com a fórmula R_nO_m , formavam-se mais facilmente quando a razão entre o raio iônico do cátion, R , e o íon oxigênio se encontra na faixa entre 0,2 e 0,4. Uma vez que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica, característica comum a todos os vidros conhecidos naquela época, Goldschmidt acreditava que apenas vidros com esta configuração pudessem ser formados durante o resfriamento (choque térmico) [14].

Logo após, em 1932, Zachariasen [16] procurou explicar porque certas coordenações (número de oxigênios ao redor do cátion R) favoreciam a formação vítrea de vidros óxidos, estendendo as idéias de Goldschmidt. Ele assumiu que o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional a qual não apresentava simetria nem periodicidade de longo alcance, enquanto nos cristais os arranjos atômicos são tridimensionalmente ordenados e periódicos.

Podemos observar na Figura 2.2 uma representação esquemática de um cristal “ A_2O_3 ” e sua representação na forma vítrea.

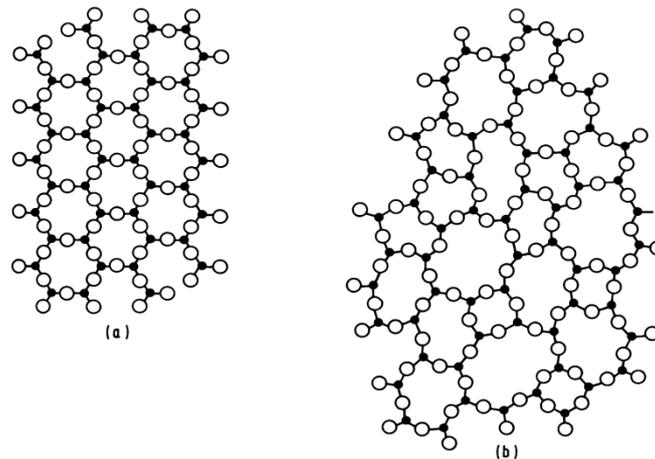


Figura 2.2 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “ A_2O_3 ”; (b) a forma vítrea do mesmo composto [16].

Depois de considerar que uma rede aleatória era necessária à formação dos vidros óxidos simples, ele estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede, os quais estão listados abaixo [16]:

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

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

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

Ele ainda observa que as condições acima citadas são requisitos para que um vidro possa se formar, mas que ainda é necessário que o fundido seja resfriado de maneira adequada para que isso ocorra.

2.2 – Vidros aluminossilicatos de cálcio

Em 1909, Sheperd e colaboradores [17] verificaram a formação de pequena quantidade de vidro estudando o diagrama de fase do sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, aproximadamente quarenta anos depois, outros pesquisadores [18-20] modificaram a composição inicial do vidro adicionando sílica em quantidade menor que dez por cento em massa e obtiveram um sistema estável e que permitia a produção do vidro em escala industrial.

A primeira vez que foi obtida uma curva de transmitância óptica do vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica (composição: 47,4% CaO , 41,5% Al_2O_3 , 7% SiO_2 e 4,1% MgO), cuja transmissão se mantém alta até aproximadamente 5 μm , foi em 1978, por Davy [21], ele desenvolveu esses vidros para uso na região do infravermelho, através da fusão a vácuo.

Em 1994, Uhlmann e colaboradores [22] utilizaram o vidro LSCAS dopado com concentração máxima de 0,5mol% de neodímio encontrando uma eficiência quântica de 0,8 e concluíram que esse vidro era um candidato a ser uma nova matriz para meio ativo para laser de estado sólido.

Sousa e colaboradores [23], em 1999, observaram a emissão em 2,8 μm no vidro LSCAS dopado com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} . Esse fato abriu a possibilidade de aplicações médicas para este sistema, pois a água, principal componente do corpo humano, possui uma forte banda de absorção nessa região espectral.

Em 2003, Sousa [24] reporta a emissão laser do vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ dopado com 2% de Nd_2O_3 , operando em 1,077 μm . O limiar de potência alcançado foi de 20mW e a inclinação da eficiência de 34%.

Em 2006, Steimacher e colaboradores [25] publicaram um trabalho no qual investigam propriedades mecânicas e termo-ópticas, variando a composição do vidro aluminossilicato de cálcio, as amostras continham 25 a 45% de Al_2O_3 , 31 a 44% de CaO , 14 a 39% de SiO_2 e 4,1% de MgO em suas composições. Neste trabalho os autores concluíram que estes vidros apresentam propriedades comparáveis as do vidro LSCAS e

que a composição de 34% de Al_2O_3 , 27,9% de CaO , 34% de SiO_2 e 4,1% de MgO , é a que apresenta melhor combinação das propriedades medidas.

2.3 – Terras raras

Os elementos denominados terras raras (TR) são formados pelos elementos da série dos lantanídeos. Destes elementos, apenas o escândio e o ítrio não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe). Os demais elementos possuem configuração base do Xe seguida do preenchimento sequencial da camada 4f. A tabela 2.1 apresenta as configurações eletrônicas dos átomos e íons terras raras da série dos lantanídeos, na qual, $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica e raio iônico da série dos lantanídeos e do ítrio [26].

| Número atômico | Elemento químico | Símbolo químico | Configuração eletrônica do átomo | Configuração eletrônica do íon trivalente | Raio Iônico (3+) (Å) |
|----------------|------------------|-----------------|----------------------------------|---|----------------------|
| 57 | Lantânio | La | $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^0$ | 1,061 |
| 58 | Cério | Ce | $[\text{Xe}] 4f^2 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^1$ | 1,034 |
| 59 | Praseodímio | Pr | $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^2$ | 1,013 |
| 60 | Neodímio | Nd | $[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^3$ | 0,995 |
| 61 | Promécio | Pm | $[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^4$ | 0,979 |
| 62 | Samário | Sm | $[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^5$ | 0,964 |
| 63 | Európio | Eu | $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^6$ | 0,950 |
| 64 | Gadolínio | Gd | $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^7$ | 0,938 |
| 65 | Térbio | Tb | $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^8$ | 0,923 |
| 66 | Disprósio | Dy | $[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^9$ | 0,908 |
| 67 | Hólmio | Ho | $[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^{10}$ | 0,894 |
| 68 | Érbio | Er | $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^{11}$ | 0,881 |
| 69 | Túlio | Tm | $[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^{12}$ | 0,869 |
| 70 | Ítérbio | Yb | $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^{13}$ | 0,858 |
| 71 | Lutécio | Lu | $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^{14}$ | 0,848 |

A série das TR resulta do preenchimento dos orbitais 4f até sua capacidade que é de 14 elétrons, enquanto que a configuração externa permanece inalterada nos orbitais $6s^2$, ou $5d^1 6s^2$. Como o raio médio dos orbitais 4f são menores que dos orbitais 5d e 6s, a designação de série interna de transição é usada para esses elementos.

Os elementos TR 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 a 4f. Os íons trivalentes TR^{3+} apresentam o fenômeno denominado de contração lantanídea, ou seja, à medida que a carga do núcleo aumenta, os elétrons de valência tendem a ser atraídos para mais perto do núcleo e os átomos tendem a ficar menores. Isto pode ser compreendido analisando a

estrutura eletrônica apresentada na Tabela 2.1. Essa contração é decorrente da blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro do mesmo orbital. A carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam, quando se percorre a série dos lantanídeos, assim, a cada elétron adicionado a carga efetiva aumenta, causando então a redução em tamanho e volume da configuração $4f^n$.

Os níveis de energia dos elementos terras-raras são estabelecidos através de três tipos de interações que permitem a abertura do nível $4f^n$. A figura 2.3 representa a solução do Hamiltoniano do sistema íon-matriz hospedeira que é escrito como:

H_0 = Hamiltoniana do campo central devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon.

H_{el} = Hamiltoniana da interação entre os elétrons

H_{so} = Hamiltoniana da interação entre os momentos orbital e de spin

H_{cc} = Hamiltoniana da interação entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na sua vizinhança.

A interação coulombiana entre elétrons é responsável pelos termos ^{2S+1}L , sendo L o momento angular orbital total, S o momento angular de spin total e $J = S + L$ é o momento angular total devido a todos os elétrons $4f^n$ do íon. A interação spin-órbita é responsável pelos níveis $^{2S+1}L_J$, combina os estados com diferentes números quânticos L e S , e as degenerescências do momento angular total são desdobradas em J níveis dados por $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. A interação entre o campo cristalino e elétrons desdobra cada nível J em $2J + 1$ subníveis, conhecidos como componentes Stark, geralmente espaçados em energia por poucos cm^{-1} . A separação dos subníveis depende da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema. Apesar dos sistemas vítreos não apresentarem estrutura ordenada, a denominação utilizada para representar a interação com os átomos da vizinhança continua sendo a mesma utilizada para os materiais cristalinos.

$$^{2S+1}L \quad ^{2S+1}L_J \quad ^{2S+1}L_{J,L,S}$$

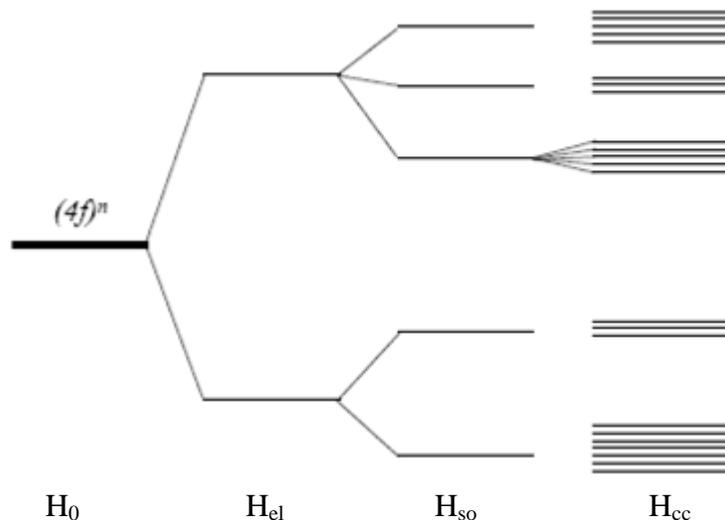


Figura 2.3 - Diagrama de energia do efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano sobre a energia de separação dos níveis para nível f^n após desdobramento [27].

De acordo com a mecânica quântica, as transições envolvendo somente a configuração $4f$ são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico por apresentarem a mesma paridade. Entretanto, essas emissões são observadas nos íons TR. Por exemplo, podemos citar a transição do Er^{3+} ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) que apresenta uma forte emissão e tem $\Delta J = 6$, violando assim, a regra de seleção de Laporte, cujas transições permitidas são $\Delta J = 0, \pm 1$. Assim, existiu a necessidade da proposição de uma nova teoria que descrevesse perfeitamente essas transições. Judd e Ofelt, independentemente, formularam uma teoria que descreve perfeitamente as transições observadas via dipolo elétrico forçado para os estados da configuração $4f$, na qual eles consideram uma mistura dos estados $4f^n 5d$ de maneira que a paridade dos estados $4f^n$ não é mais bem definida e as transições podem ocorrer. Detalhes sobre essa teoria podem ser obtidos nas referências [28,29].

2.4 – Terra rara Itérbio

O elemento Itérbio é representado na tabela periódica dos elementos químicos com o símbolo Yb, seu número atômico é 70 e ele apresenta a seguinte configuração

eletrônica: $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$. Este elemento terra-rara pode apresentar estados de oxidação +3 e +2.

Atualmente o íon Itérbio é considerado um dos principais dopantes para aplicações de sistemas laser de alta potência. Geralmente, esta espécie de laser possui uma eficiência quântica acima de 90% e baixa geração de calor [30,31]. Seu tempo de vida próximo a 1ms, exibido pela excitação dos íons Yb^{3+} , permite maiores energias no estado excitado usando relativamente baixa ou moderada potência de bombeio, isto é considerado uma vantagem para um bombeio com laser de diodo em torno de 980nm. A figura 2.4 apresenta os níveis de energia do Yb^{3+} .

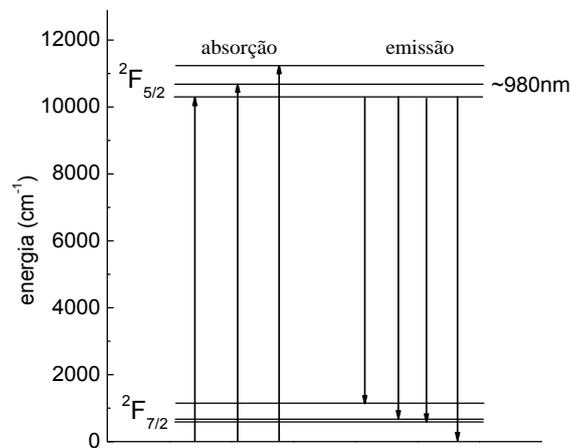


Figura 2.4 - Diagrama de níveis de energia para íons do Yb^{3+} .

Devido a estas propriedades o Yb^{3+} tem motivado pesquisas para várias aplicações, tais como, lasers de altas potências excitados por diodo [9], lasers de pulsos ultra-curtos [10], refrigeração óptica [11] e lasers sintonizáveis [12] entre outros.

2.5 – Terra rara érbio

O érbio é um elemento químico de símbolo Er de número atômico 68 pertencente ao grupo dos lantanídeos. É um elemento que possui bandas de absorção do ultravioleta até o infravermelho no espectro eletromagnético. A figura 2.5 mostra o

diagrama de níveis de energia correspondentes ao érbio. O número à direita de cada estado excitado é o comprimento de onda em nanômetros da absorção do estado fundamental até ele. As setas indicam as transições radiativas reportadas para matrizes vítreas [32].

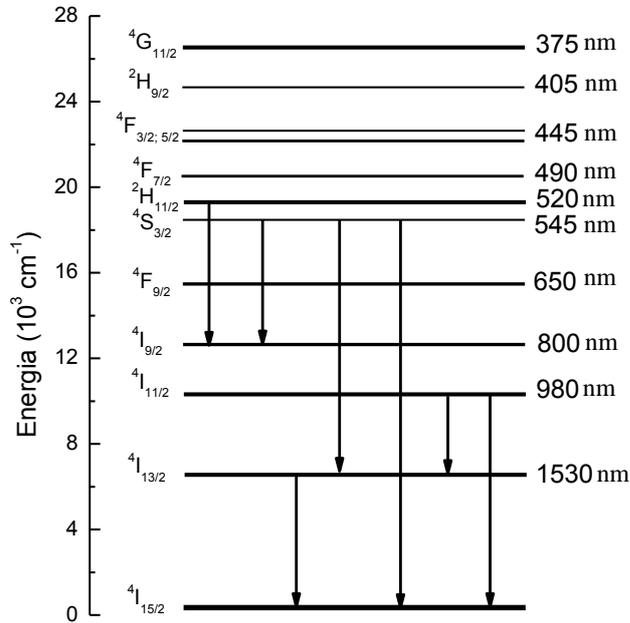


Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia para íons do Er³⁺ [32].

Um dos íons TR mais estudado até o momento, provavelmente é o érbio, devido a sua transição em 1,54 μm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Devido à necessidade de uma maior transmissão de dados e de redes mais flexíveis acarretou-se um aumento na produção de novos materiais que atuam como amplificadores ópticos nas janelas de telecomunicações.

Outra emissão do érbio bastante estudada é em 2,8 μm , tratando-se da transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Este comprimento de onda se encontra dentro de um intervalo de alta absorção da água. Devido à forte absorção óptica das moléculas de água presente nos tecidos biológicos duros e moles, um laser emitindo nessa região do espectro eletromagnético, pode remover material biológico com precisão cirúrgica, em passos de poucos micrômetros de profundidades por pulso e sem causar danos por calor residual [8].

2.6 – A co-dopagem Er³⁺:Yb³⁺

As bandas de absorção do Er^{3+} são relativamente fracas para comprimentos de onda superiores a 550nm. Por essa razão, íons doadores tais como, do Yb^{3+} são adicionados na matriz para aumentar a absorção de bombeamento e, por meio de transferência de energia da excitação para os íons Er^{3+} , aumentando o desempenho laser.

A transferência de energia entre o Yb^{3+} e o Er^{3+} no sistema co-dopado ocorre devido à sobreposição da banda de absorção do Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) com a do Er^{3+} para a transição ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), quando excitamos os íons com um laser de diodo de 975nm [33]. A figura 2.6 representa um diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} .

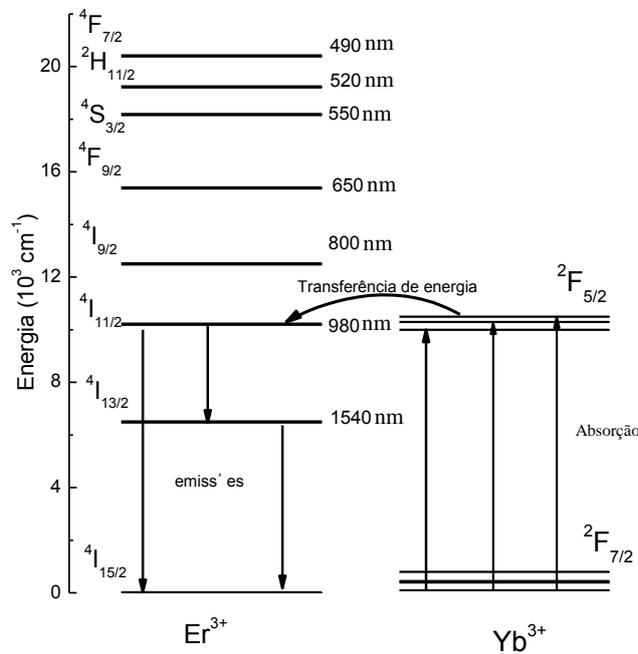


Figura 2.6 – Diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} [33].

A partir do processo de transferência de energia entre o estado excitado do Yb e o fundamental do érbio no nível $^4I_{15/2}$ ocorre excitação dos íons de érbio para o nível excitado $^4I_{11/2}$ enquanto os íons de itérbio retornam para o seu estado fundamental. Os íons de Er podem então decair radiativamente emitindo em $1,54 \mu\text{m}$ ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e em $2,8 \mu\text{m}$ ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$).

2.7 – Processos de transferência de energia

Os processos de transferência de energia (TE) podem envolver transições radiativas ou não radiativas. Os mecanismos destes processos são explicados a partir da interação entre dois íons. A transferência de energia direta ocorre entre íons doadores (D) e aceptores (A). Existem quatro mecanismos de transferência direta de energia: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada.

A transferência radiativa ressonante ocorre quando há emissão de fótons pelo doador e absorção destes fótons pelo aceitador. Na transferência de energia não radiativa ressonante, a transferência ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador, não envolvendo emissão de fótons. Quando a emissão não radiativa não apresenta as condições de ressonância, fônons locais podem fornecer ou absorver energia, permitindo que a transferência de energia ocorra. Este mecanismo é denominado transferência não radiativa assistida por fônons. A relaxação cruzada ocorre quando parte da energia do doador é transferida para o aceitador, podendo ser íons de mesma espécie ou não. Neste caso os dois íons assumem um estado excitado intermediário. A Figura 2.7 apresenta um diagrama energético que representa os possíveis mecanismos de transferência de energia entre doador e aceitador [34].

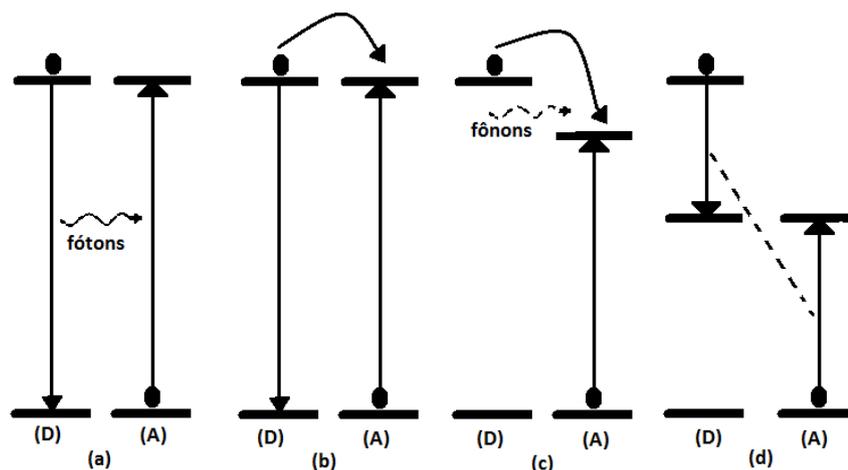


Figura 2.7 – Representação esquemática da transferência de energia entre o doador e aceitador: a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada.

Existem dois mecanismos de transferência de energia do tipo ressonante não radiativa entre íons idênticos: relaxação cruzada e a transferência por migração de

excitação. A transferência de energia através da relaxação cruzada é um processo idêntico à transferência não radiativa ressonante só que o estado energético final para os dois íons é intermediário. A transferência por migração de excitação é um processo não radiativo e toda a energia é transferida para o íon vizinho [35]. Na figura 2.8 é apresentado um diagrama energético que representa os possíveis mecanismos de transferência de energia entre íons idênticos.

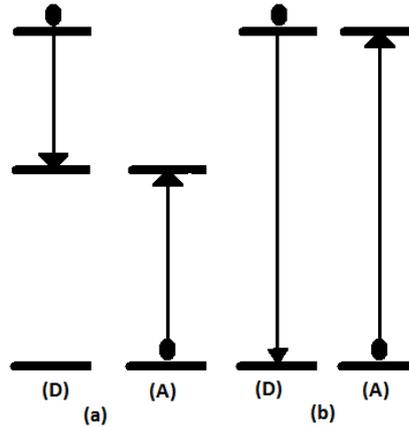


Figura 2.8 – Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos: a) relaxação cruzada e b) migração de excitação

2.7.1 – Transferência de energia radiativa ressonante

Para uma dada frequência de radiação ν , a probabilidade de transferência de energia radiativa ressonante é descrita pelo produto das probabilidades de emissão da radiação do doador (D) e da absorção dessa radiação pelo aceitador (A), dada por [36]

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) B_{21}^A P_A(\nu) \rho(\nu) \quad (2.1)$$

na qual A_{21}^D B_{21}^A são os coeficientes de Einstein para o doador e aceitador, respectivamente, e $P_D(\nu)$ e $P_A(\nu)$ correspondem aos perfis de linha de emissão do doador e absorção do aceitador e $\rho(\nu)$ é a densidade de fótons do doador dada por:

$$\rho(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi cR^2} \quad (2.2)$$

sendo R a distância entre os íons doador e aceitador.

Com a relação entre a seção de choque de absorção e os coeficientes de Einstein temos:

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12} P_A(\nu) \quad (2.3)$$

e substituindo-a junto com a equação 2.2 na equação 2.1, é possível obter a probabilidade da transferência radiativa ressonante dada por:

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) \frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2} \quad (2.4)$$

Considerando a integração da seção de choque de absorção do aceitador dada por σ_A , logo

$$\sigma(\nu) = \sigma_A(\nu) P_A(\nu) \quad (2.5)$$

então,

$$W_{rad} = A_{21}^D \sigma_A(\nu) P_D(\nu) \frac{P_A(\nu)}{4\pi R^2} \quad (2.6)$$

Obtém-se a probabilidade transferência de energia radiativa ressonante entre os íons doador e aceitador, integrando-se a equação 2.6, que fica:

$$W_{rad} = \frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_r} \int P_D(\nu) P_A(\nu) d\nu \quad (2.7)$$

na qual τ_r é o tempo de vida radiativo do doador e a integral representa a sobreposição das linhas de emissão do doador e absorção do aceitador.

2.7.2 – Transferência de energia não radiativa ressonante

Consideram-se níveis ressonantes, quando dois íons apresentam energias de excitações idênticas. É possível que essa excitação seja transferida de um íon para o outro de forma não radiativa.

Dexter [37], em 1953, obteve um modelo para descrever a transferência de energia não radiativa ressonante. Ele obteve a probabilidade de transferência de energia, W_{DA} , entre um íon doador (D) e um aceitador (A) para uma interação de dipolo-dipolo, dada por:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}}{R^6} \quad (2.8)$$

na qual C_{DA} é a constante de transferência de energia que descreve a interação entre os íons envolvidos e R é a distância espacial entre os íons doador e aceitador. A relação entre a distância média R entre os íons doadores, e a concentração N , pode ser estimada aproximadamente por $R=(3/4\pi N)^{1/3}$. Esta equação considera o volume médio ocupado por um íon na matriz como aquele de uma esfera de raio igual à distância média até o próximo íon.

A dimensão do parâmetro microscópico C_{DA} ou C_{DD} (no caso de interação entre doadores) é expressa em cm^6/s e pode ser obtido por:

$$C_{DA} = R_c^6 / \tau_D \quad (2.9)$$

na qual R_c é o raio crítico de interação que representa uma distância na qual a probabilidade de transferência de energia do doador para o aceitador e o decaimento espontâneo radiativo do doador são equiprováveis. R_c pode ser obtido por:

$$R_c^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \int \sigma_{emis}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \quad (2.10)$$

na qual c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do material, g_{abaixo}^D e g_{acima}^D são as degenerescências dos níveis inferior e superior do doador, respectivamente, e a integral representa a sobreposição dos espectros das seções de choque de absorção do aceitador $\sigma_{abs}^A(\lambda)$ e de emissão do doador $\sigma_{emis}^D(\lambda)$.

Nas equações 2.9 e 2.10 τ_D é o tempo de vida total do nível do doador sem a presença do aceitador que é dado por:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr} \quad (2.11)$$

na qual τ_r é o tempo de vida radiativo do doador e W_{nr} é a probabilidade do processo não radiativo por multifônons.

Esse modelo pode ser estendido para outras ordens de grandeza da interação multipolar: dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. Então, a probabilidade de transferência de energia para as interações multipolares pode ser descrita como:

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_C}{R} \right)^S \quad (2.12)$$

na qual S é um número inteiro positivo que está relacionado com as interações multipolares dado por:

- $S=6$ para interação dipolo-dipolo
- $S=8$ para interação dipolo-quadrupolo
- $S=10$ para interação quadrupolo-quadrupolo.

Essa teoria de transferência de energia não radiativa ressonante introduzida por Dexter foi aplicada aos íons de terras-raras trivalentes em cristais por Kushida [38] em 1973. Mais tarde, em 1992, foi confirmada a aplicabilidade desse método por Payne e colaboradores [39]. Ele avaliou o raio crítico de interação dos processos de transferência de energia não radiativa ressonante para os íons Tm e Ho trivalentes nos cristais de LiYF₄.

Entretanto, não utilizaremos neste trabalho estas equações para o cálculo da transferência de energia não radiativa ressonante, devido às dificuldades nos cálculos da integral da equação 2.10. Esta integral corresponde à superposição da seção de choque de absorção e de emissão. Para se obter valores corretos destas seções de choque os equipamentos experimentais devem ser calibrados, como por exemplo: os sensores, as fendas, as lâmpadas e principalmente monocromadores, entre outros.

Então, faremos uma estimativa da eficiência da transferência de energia não radiativa ressonante como proposto por Edwards e Sandoe [40]. Eles propuseram que a eficiência da transferência de energia para diferentes concentrações de íons doadores e aceitadores pode ser obtida das medidas de intensidade de luminescência em função do tempo. Geralmente dada por:

$$I(t) = I_0 \exp(-t / \tau_M) \quad (2.13)$$

na qual I_0 é a intensidade inicial, t é o tempo e τ_M é o tempo de decaimento medido do estado excitado dado por:

$$\frac{1}{\tau_M} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{NR}} + \frac{1}{\tau_{DA}} \quad (2.14)$$

na qual τ_r^{-1} é taxa de decaimento (probabilidade) radiativo, τ_{NR}^{-1} é a taxa de decaimento não-radiativa devido a relaxação de multifonôns e τ_{DA}^{-1} é a taxa de transferência de energia íon do doador para o aceitador.

Com o acréscimo da concentração a probabilidade do decaimento não-radiativo aumenta e o tempo de vida medido é reduzido. Da mesma forma, o tempo de vida medido do íon doador é reduzido de $\tau_{M(D)}$ para $\tau_{M(DA)}$ na presença do aceitador. Para concentrações pequenas dos íons doadores e aceitadores, $\tau_{NR(D)}$ e $\tau_{(D)}$ não mudam na presença do aceitador, logo:

$$\frac{1}{\tau_{DA}} = \frac{1}{\tau_{M(DA)}} - \frac{1}{\tau_{M(D)}} \quad (2.15)$$

A eficiência da transferência de energia é dada pela razão entre a taxa de transferência e taxa de decaimento total.

$$\eta = \frac{\tau_{M(DA)}}{\tau_{DA}} = 1 - \frac{\tau_{M(DA)}}{\tau_{M(D)}} \quad (2.16)$$

na qual $\tau_{M(D)}$ e $\tau_{M(DA)}$ são os tempos de vida medidos do doador com e sem a presença do aceitador [41-43].

2.7.3 – Conversão ascendente de energia (“up-conversion”)

A conversão ascendente de energia, denominada emissão anti-Stokes, ocorre quando processos de transferência de energia produzem populações em estados excitados com energias maiores que a energia do fóton absorvido, ou seja, conversão de luz no infravermelho em luz visível ou luz visível em ultravioleta [44]. Esses processos de energia necessitam da absorção de dois ou mais fótons os quais podem ser absorvidos simultaneamente. Os principais processos de conversão ascendente de energia são: absorção de estado excitado (AEE) e transferência de energia (TE) entre íons. Os quais serão descritos de forma sucinta a seguir.

2.7.4 – Absorção de estado excitado

A AEE é o mais conhecido e estudado dos processos de conversão ascendente de energia [45]. Este consiste na absorção de dois fótons (ou mais) sequencialmente por um único íon durante o bombeio laser, o primeiro fóton popula um estado intermediário e o segundo promove a excitação para um nível emissor de maior energia, conforme figura 2.9.

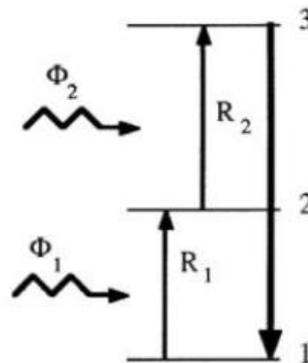


Figura 2.9 – Esquema de excitação da AEE [46].

Estas absorções podem ocorrer através de transições eletrônicas assistidas por fônons, mas ocorrem em sua grande maioria devido a transições eletrônicas puras.

Como AEE é um processo de um único íon, ele é independente da concentração de dopante no material hospedeiro. Desde que não exista saturação do estado-2, a emissão do nível-3 é sempre proporcional ao produto $\phi_1\phi_2$ dos fluxos de fótons incidentes. No caso das duas transições 1→2 e 2→3 terem aproximadamente a mesma energia, somente um feixe de excitação é necessário e a emissão será sempre proporcional a ϕ^2 . Generalizando, se n absorções sucessivas são requeridas, a emissão será sempre proporcional a ϕ^n [46].

2.7.5 – Conversão ascendente por transferência de energia

A TE pode ocorrer entre estados excitados e conseqüentemente reduzir a população dos níveis emissores, aumentando a reabsorção, levando a possíveis fluorescências com energias mais altas que a do feixe de incidência.

Na figura 2.10 estão esquematizados diferentes processos de TE. Na figura 2.10 (a) doador absorve um fóton indo ao seu estado excitado e transfere a energia para o aceitador em seu estado fundamental, sendo promovido para seu estado excitado-2, então, ocorre AEE a partir do estado-2 do íon aceitador promovendo-o para estados excitados mais energéticos. Chamada de transferências sucessivas de energia (figura 3.7b), somente o íon doador deve absorver fótons do feixe incidente, o íon aceitador é promovido para seu estado excitado-2 por uma primeira TE, e então é levado para seu estado excitado-3 por uma segunda TE. No processo de conversão ascendente por relaxação cruzada RC (figura 2.10c), se o íon doador e o aceitador são íons idênticos, fótons do fluxo incidente são absorvidos por ambos, levando-os para o estado excitado-2. Então, uma TE promove o íon aceitador para seu estado excitado-3 enquanto o doador cai para um estado menos energético. Nestes casos (a, b, e c) não envolvem efeito cooperativo.

O efeito cooperativo ocorre quando mais de um íon participa do processo de luminescência. A figura 2.10 (d) mostra a sensibilização cooperativa. Neste caso a energia acumulada pelos dois íons excitados é doada em uma transferência para um íon que alcança um estado excitado mais energético. Se existir emissão de um único fóton num processo onde dois íons excitados estão interagindo (Figura 2.10 (e)), existe luminescência cooperativa [46].

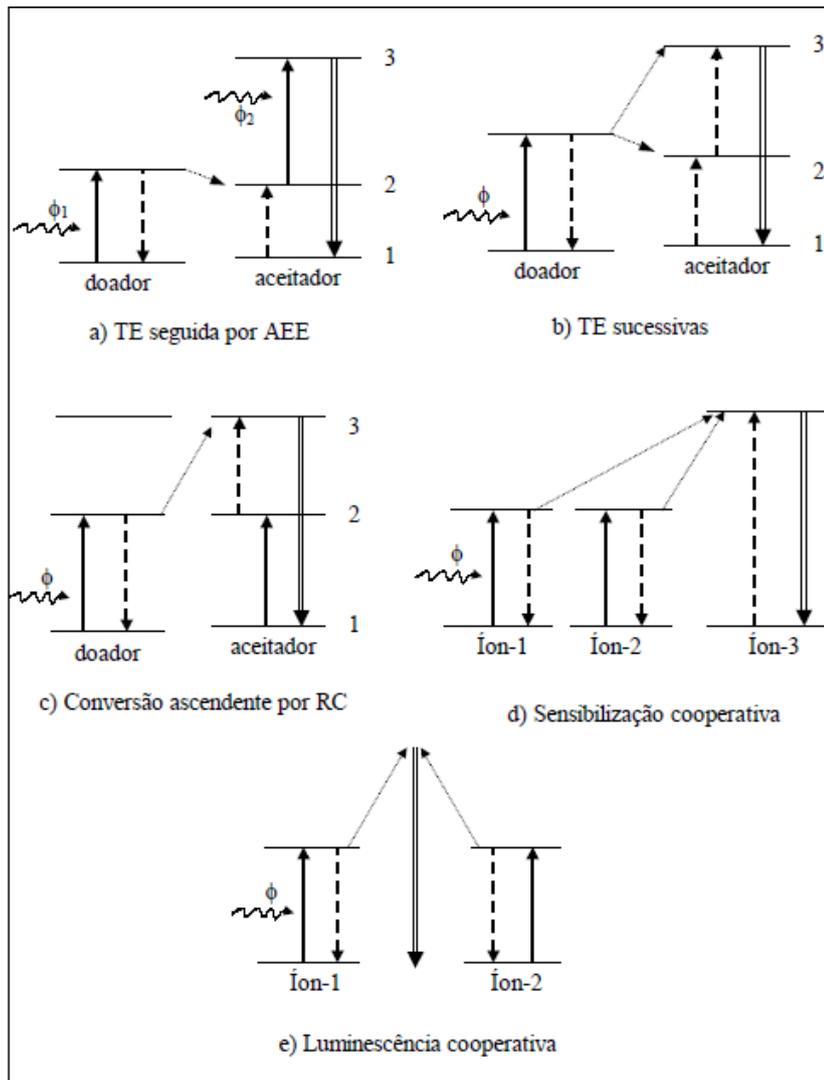


Figura 2.10 – Esquema de energias gerais de TE [44].

A intensidade de emissão anti-Stokes é proporcional ao produto $\phi_1\phi_2$ do fluxo de fótons incidentes para todos os processos, exceto para o caso da figura 2.10 (a), os fótons incidentes necessitam ser ressonantes apenas com uma transição, assim eles podem ser promovidos pela mesma fonte. A intensidade de emissão é então proporcional a ϕ^2 e, geralmente, ela é proporcional a n-ésima potência de ϕ para um processo de n-passos [46]. Para compensar qualquer diferença de energia entre as energias do doador e do aceitador, fônons podem participar do processo.

Experimentalmente podemos diferenciar os dois processos de conversão ascendente (AEE e TE), uma característica que deixa muito clara a diferença entre eles é a dependência temporal, figura 2.11.

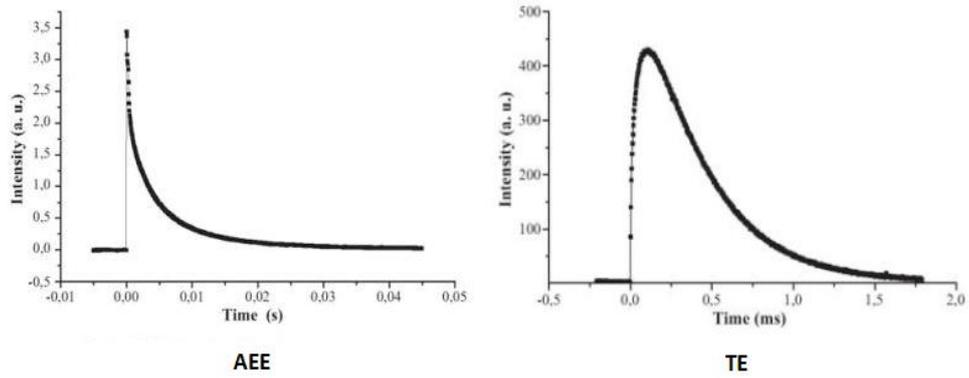


Figura 2.11 – Diferenças nos tempos de excitação para os processos de AEE e TE [47].

No processo AEE o tempo de excitação (ou tempo de subida) é instantâneo e coincide com o tempo de bombeamento que é da ordem de nanosegundos para um laser pulsado. Já no processo de TE o tempo de excitação ocorre em escalas mais longas, da ordem de microsegundos, já que envolve uma transferência de energia entre dois íons excitados [48].

3 – Preparação das amostras e métodos experimentais

Neste capítulo apresentamos uma descrição sucinta da preparação das amostras e das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

3.1 – Preparação das amostras

As amostras preparadas para estudo neste trabalho foram produzidas em um forno a vácuo (mais detalhes na referência [13]), para eliminar a banda de absorção do vidro presente entre 2,8 e 3,5 μm , resultado da existência de hidroxila (OH^-) na estrutura. Conforme mostrado na figura 3.1 para os vidros aluminosilicatos de cálcio com 7% e 37% de sílica [49].

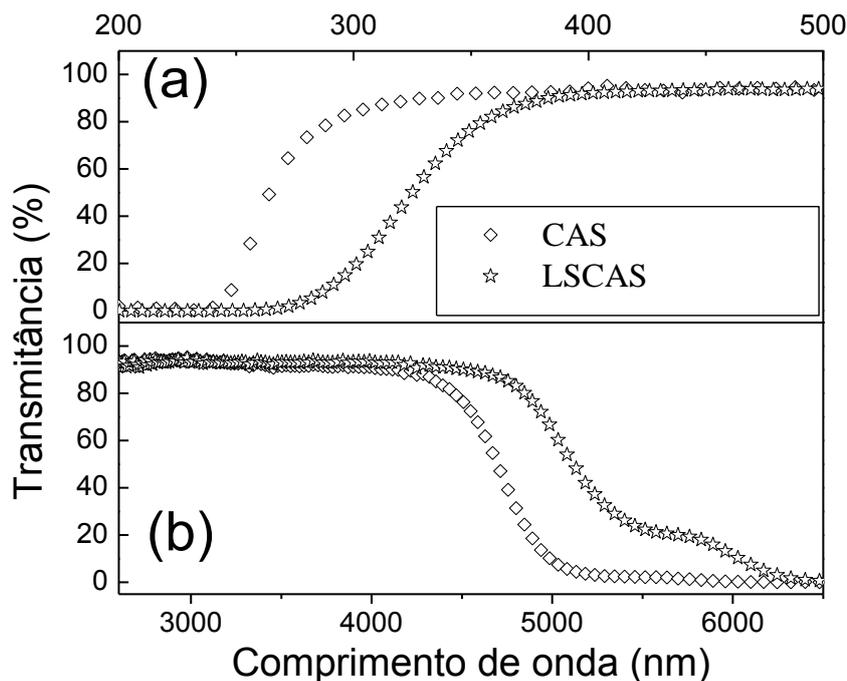


Figura 3.1– Transmissão óptica no UV-VIS (a) e no Infravermelho (b). Deslocamento da janela de transmitância com o aumento da SiO_2 [49].

Na figura 3.1 podemos verificar que a preparação das amostras em vácuo eliminou a forte banda de absorção de hidroxilas (OH^-) no infravermelho médio, que ocorre entre 2,8 e 4 μm . Os espectros mostram também que o aumento da SiO_2 (amostra CAS) provocou um deslocamento na janela de transmitância, diminuindo a transmissão no IR (infravermelho) e aumentando a transparência no UV (ultravioleta).

O tempo de preparação de cada amostra é de aproximadamente 10 horas. A temperatura do forno durante o processo de aquecimento e fusão é verificada utilizando um pirômetro óptico. Ao atingir a temperatura de fusão a amostra é mantida nesta temperatura durante 1 hora e 45. O choque térmico é efetuado desligando a fonte e elevando o cadinho para a câmara superior, na qual é mantido por cerca de 9 minutos. Após este tempo o cadinho é retornado à câmara principal, onde permanece até o resfriamento total do forno, o que leva cerca de 3 horas. Este procedimento final é muito importante, pois minimiza o *stress* mecânico causado pelo choque térmico.

As amostras de LSCAS e CAS foram preparadas de modo a se obter seis gramas de vidro. Os reagentes utilizados são de alta pureza (igual ou superiores a 99,99%) e foram pesados em uma balança analítica (com precisão de 0.01mg).

A composição do vidro base (sem dopante) LSCAS é 47,4% CaO, 41,5% Al₂O₃, 7% SiO₂ e 4,1% MgO e do vidro base CAS é 34% CaO, 27,9% Al₂O₃, 34% SiO₂ e 4,1% MgO . As composições dos vidros dopados e co-dopados com os TR, Er e Yb são mostradas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição das amostras em porcentagem de massa.

| Amostras | Composição (% em massa) | | | | | |
|-------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|
| | CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO | Yb ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ |
| Lscas_0,5%Yb | 47,15 | 41,25 | 7 | 4,1 | 0,5 | - |
| Lscas_2%Yb | 46,4 | 40,5 | 7 | 4,1 | 2 | - |
| Lscas_5%Yb | 44,9 | 39 | 7 | 4,1 | 5 | - |
| Lscas_7%Yb | 43,9 | 38 | 7 | 4,1 | 7 | - |
| Lscas_9%Yb | 42,9 | 37 | 7 | 4,1 | 9 | - |
| Cas_0,5%Yb | 33,8 | 27,7 | 33,9 | 4,1 | 0,5 | - |
| Cas_2%Yb | 33,3 | 27,2 | 33,4 | 4,1 | 2 | - |
| Cas_5%Yb | 32,33 | 26,23 | 32,34 | 4,1 | 5 | - |
| Cas_7%Yb | 31,6 | 25,6 | 31,7 | 4,1 | 7 | - |
| Cas_9%Yb | 31 | 24,9 | 31 | 4,1 | 9 | - |
| Cas_11%Yb | 30,3 | 24,2 | 30,4 | 4,1 | 11 | - |
| Lscas_2%Yb_0,5%Er | 46,15 | 40,25 | 7 | 4,1 | 2 | 0,5 |
| Lscas_2%Yb_1%Er | 45,9 | 40 | 7 | 4,1 | 2 | 1 |
| Lscas_2%Yb_1,5%Er | 45,65 | 39,75 | 7 | 4,1 | 2 | 1,5 |
| Lscas_2%Yb_2%Er | 45,4 | 39,5 | 7 | 4,1 | 2 | 2 |
| Lscas_2%Yb_2,5%Er | 45,15 | 39,25 | 7 | 4,1 | 2 | 2,5 |
| Lscas_2%Yb_3%Er | 44,9 | 39 | 7 | 4,1 | 2 | 3 |
| Cas_2%Yb_0,5%Er | 33,17 | 27,06 | 33,17 | 4,1 | 2 | 0,5 |
| Cas_2%Yb_1%Er | 33 | 26,9 | 33 | 4,1 | 2 | 1 |
| Cas_2%Yb_1,5%Er | 32,83 | 26,73 | 32,84 | 4,1 | 2 | 1,5 |
| Cas_2%Yb_2%Er | 32,66 | 26,57 | 32,67 | 4,1 | 2 | 2 |
| Cas_2%Yb_2,5%Er | 32,5 | 26,4 | 32,5 | 4,1 | 2 | 2,5 |
| Cas_2%Yb_3%Er | 32,33 | 26,23 | 32,34 | 4,1 | 2 | 3 |
| Cas_0,5%Er | 33,84 | 27,73 | 33,83 | 4,1 | - | 0,5 |
| Cas_1%Er | 33,67 | 27,57 | 33,67 | 4,1 | - | 1 |
| Cas_2%Er | 33,33 | 27,23 | 33,34 | 4,1 | - | 2 |
| Cas_4%Er | 32,67 | 26,57 | 32,66 | 4,1 | - | 4 |
| Cas_6%Er | 32 | 25,9 | 32 | 4,1 | - | 6 |
| Cas_8%Er | 31,33 | 25,24 | 31,33 | 4,1 | - | 8 |

As amostras apresentam alta transparência na região do visível, sendo que as LSCAS dopadas com apenas Itérbio são incolores, enquanto as CAS têm uma coloração amarela. Por outro lado, as amostras LSCAS co-dopadas Yb:Er têm uma coloração rosada, enquanto as amostras CAS com a mesma co-dopagem possuem uma coloração pêssego. A série de amostras CAS dopada com Érbio possui uma coloração rosada. A figura 3.2 apresenta a foto das amostras após o corte e polimento, e também as nomenclaturas dos vidros, as quais serão utilizadas em capítulos posteriores. Onde X significa a porcentagem em massa do dopante. Exemplo: LSCAS_2Yb_XEr, significa que este vidro é constituído da base LSCAS é co-dopado com 2% de Yb e X% de Er, em massa.



Figura 3.2 – Fotos das amostras após corte e polimento

3.2 – Densidade de massa volumétrica (ρ)

As medidas de densidade foram realizadas, em temperatura ambiente, utilizando o método de Arquimedes [13] e água destilada como líquido de imersão. Neste método o valor da densidade do vidro ρ_{vidro} é dado pela equação:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{\acute{a}gua}} \rho_{\acute{a}gua} \quad (3.1)$$

na qual $\rho_{\acute{a}gua}$ é a densidade do líquido de imersão (água), m_{ar} e $m_{\acute{a}gua}$ são as massas aparentes da amostra quando imersa no ar e no líquido (água), respectivamente.

3.3 – Índice de Refração (n)

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

$$\tan \theta_i = n \quad (3.2)$$

na qual θ_i o ângulo de Brewster, ou ângulo de polarização, que corresponde ao ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização π é nula [50].

Na figura 3.3 é mostrado o esquema da montagem utilizada neste trabalho, no qual utilizamos um laser de He-Ne polarizado com comprimento de onda de 632,8nm. Maiores detalhes da montagem podem ser encontrados na referência [13]

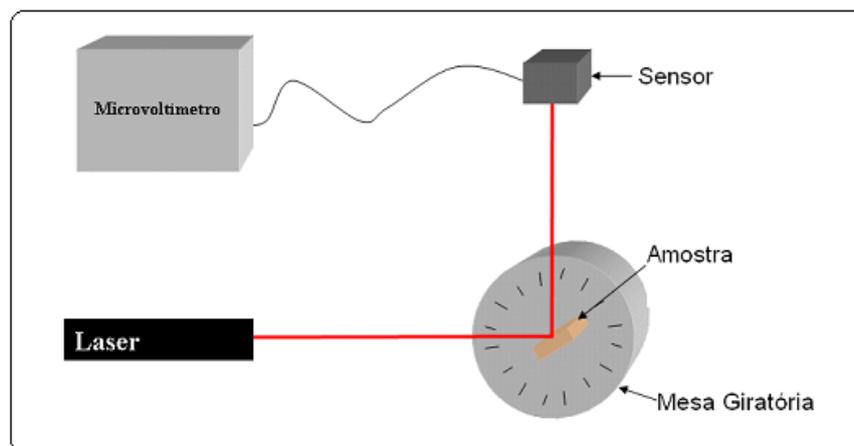


Figura 3.3 – Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração [13].

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

A montagem utilizada para as medidas do (dS/dT) é mostrada na figura 3.4.

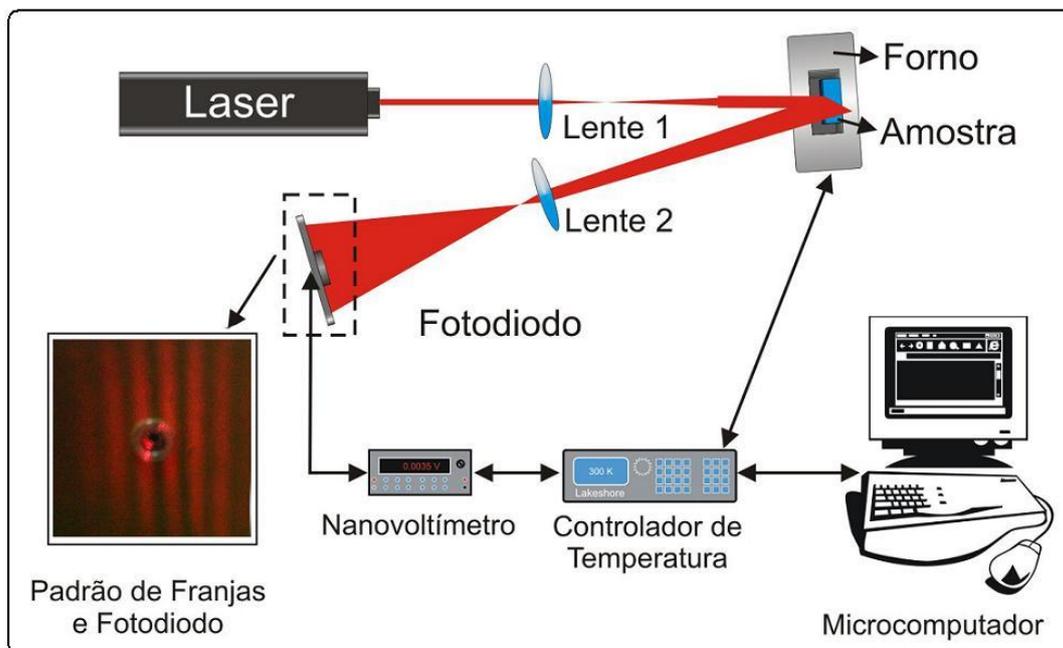


Figura 3.4 – Esquema da montagem do interferômetro de reflexões múltiplas.

Neste método a amostra sólida faz o papel de um interferômetro de múltiplas reflexões e suas superfícies se comportam como semi-espelhos, de forma que quando incidimos o feixe laser praticamente perpendicular a superfície da amostra, temos a interferência da luz refletida nas duas superfícies da mesma. Para que isto ocorra, a amostra deve ter suas superfícies paralelas, portanto foram cortadas e polidas opticamente de modo que suas superfícies ficassem com paralelismo da ordem do comprimento de onda utilizado nas medidas. Para mais detalhes veja referência [49]. Para esta configuração experimental o coeficiente térmico do caminho óptico é dado por:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{l} \frac{ds}{dT} = n\alpha + \frac{\partial n}{\partial T} = \frac{\lambda}{2l} \frac{\partial m}{\partial T} \quad (3.3)$$

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

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

Assim medindo a diferença de temperatura entre máximos e mínimos sucessivos, determinamos $\left(\frac{dm}{dT}\right)$ e conhecendo-se a espessura da amostra e o comprimento de onda do laser, pode-se obter o dS/dT de acordo com a equação 3.3.

3.5 – Coeficiente de expansão térmica (α)

Para as medidas de coeficiente de expansão térmica linear foi utilizado um dilatômetro comercial da marca Netzsch DIL 402 PC.

3.6 – Calor Específico (C_p)

As medidas de calor específico foram realizadas em temperatura ambiente utilizando um calorímetro baseado no método de relaxação térmica, o qual foi construído pelo GEFF, para mais detalhes veja referência [51].

3.7 – Espectroscopia de Lente Térmica

Para a realização das medidas de difusividade térmica utilizamos a técnica de Lente Térmica de dois feixes (modo descasado), cuja montagem encontra-se na figura 3.5.

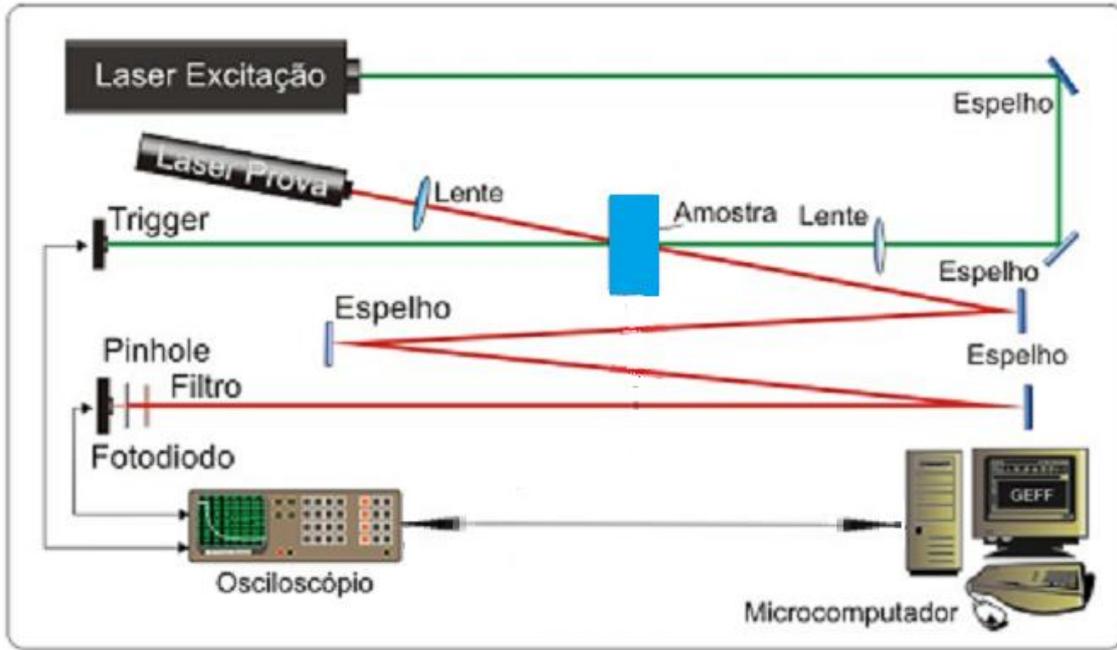


Figura 3.5 – Esquema da montagem experimental da espectroscopia de lente térmica [51]

Quando iluminamos uma região de uma amostra com feixe laser de perfil de distribuição gaussiano (denominado de feixe de excitação), temos um processo de conversão da luz absorvida em calor, acarretando uma distribuição radial de temperatura semelhante ao perfil gaussiano da intensidade do laser. Assim, uma mudança também radial do índice de refração da amostra ocorre com o formato espacial de uma lente. Considerando um material sólido, temos uma variação da espessura devido ao cilindro de calor gerado pelo laser que é muito menor que o diâmetro da amostra. Portanto a variação do caminho óptico determinará a lente térmica [52]. Supondo agora outro feixe laser (denominado de feixe de prova) transpondo a mesma amostra, ele sofrerá divergência ou convergência dependendo do material analisado. No modelo teórico utilizado para o modo descasado temos que a intensidade do centro do laser de prova no detector pode ser expressa por [53]:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2 m V}{\left[(1 + 2 m)^2 + V^2 \right] t_c / 2t + 1 + 2 m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.4)$$

em que

$$\theta = - \frac{PA_e L}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_{LT} \phi, \quad (3.5)$$

$$t_c = \frac{\varpi^2}{4D} \quad (3.6)$$

nas quais m e V são parâmetros geométricos do sistema, ϖ é o raio do feixe de excitação, D é a difusividade térmica ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), K ($\text{J K}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) é a condutividade térmica, θ é a diferença de fase no centro do feixe de prova induzida pela lente térmica, λ_p é o comprimento de onda do laser de prova, P é a potência do laser de excitação, A_e é o coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser de excitação, $(ds/dT)_{LT}$ é coeficiente térmico da variação do comprimento óptico, ϕ é a fração de energia absorvida convertida em calor e L é a espessura da amostra.

A partir do ajuste da equação 3.4 aos dados experimentais, obtemos o valor de tc (tempo característico para a formação da lente térmica) e utilizando a equação 3.6 determinamos a difusividade térmica, D . Utilizando este resultado, a densidade e o calor específico, calculamos a condutividade térmica de acordo com a equação:

$$K = D\rho c_p \quad (3.7)$$

3.8 – Espectroscopia de Absorção Óptica

Para as amostras dopadas com Er e as co-dopadas com Yb:Er os espectros de absorção óptica no intervalo de comprimento de onda entre 180 e 1800nm foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 900, no Laboratório de Lasers e Aplicações no Instituto de Física de São Carlos – USP. Para os vidros dopados com itérbio, os espectros foram medidos utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 900, no LPCML (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents – Université Claude Bernard – Lyon – France).

3.9 – Luminescência e tempo de vida

As amostras dopadas com Er foram excitadas com um laser de argônio no comprimento de onda de 488nm (potência 300mW) e as co-dopadas com Yb:Er foram excitadas com um laser de diodo nos comprimentos de onda de 915 e 975nm (potência 700mW). As amostras absorvem parte da radiação e decaem radiativamente. A radiação emitida pela amostra é modulada por um modulador mecânico e focalizada em um monocromador (Oriel 77250, 1/8 m). Dentro do monocromador a luz é difratada por

uma grade modelo Oriel 77296 para o visível (180 a 900nm), uma grade modelo 77299 para o infravermelho próximo (800 a 1600nm) e uma grade modelo 77300 para o infravermelho médio (1200 a 3200nm) que separa os diferentes comprimentos de onda emitidos e na saída do monocromador temos acoplado um sensor de Si e PbS para o visível e infravermelho médio, respectivamente. Nesta configuração o sinal adquirido pelo detector é coletado por um *lock-in* da marca Stanford Research Systems modelo SR830 DSP e um micro-computador é responsável pelo controle do monocromador e pela aquisição dos dados, desta forma podemos obter a intensidade da luminescência da amostra em função do comprimento de onda. O esquema da montagem experimental utilizada é mostrado na figura 3.6.

Os tempos de vida e os espectros de emissão dos vidros dopados com apenas Yb foram medidos pelo Prof. Dr. Alysson Steimacher, no LPCML (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents – Université Claude Bernard – Lyon – France). Os tempos de vida e os espectros de emissão dos demais vidros foram medidos em colaboração com o Prof. Dr. Luiz Antonio O. Nunes, no Laboratório de Laser e Aplicações, no Instituto de Física de São Carlos – USP.

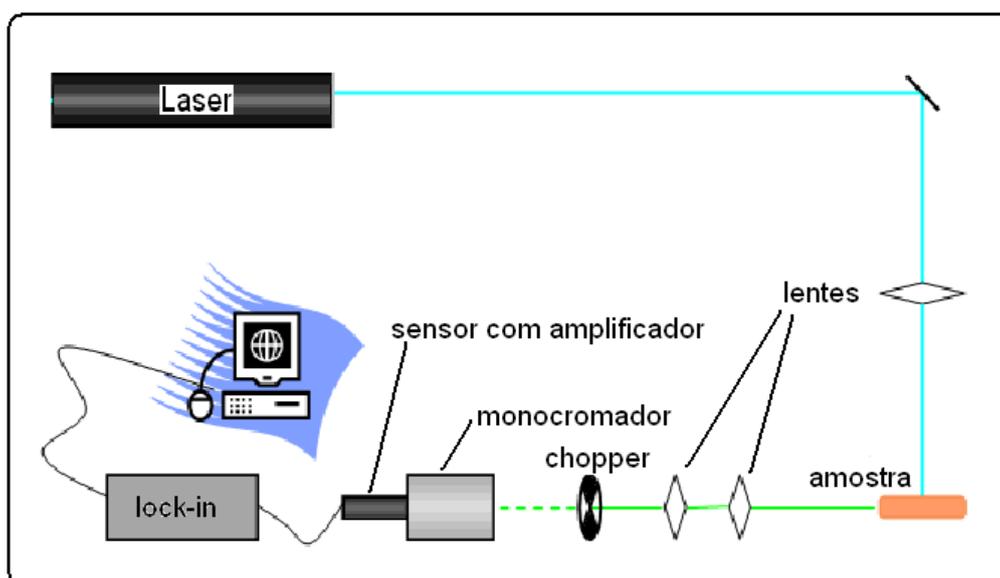


Figura 3.6 – Esquema da montagem experimental para as medidas de luminescência.

A diferença na montagem do tempo de vida é que o *chopper* deve modular a radiação laser incidente, e o detector deve ser rápido para que seu tempo de resposta não interfira na determinação do tempo de vida.

4 – Resultados e discussão

Para melhor visualização e análise dos dados, dividimos o presente capítulo em duas partes. Na primeira serão apresentados os resultados para a caracterização termo-óptica para os vidros estudados nesse trabalho, as quais dependem majoritariamente da matriz hospedeira e como veremos são pouco influenciadas pelo tipo de dopante.

Na segunda parte daremos ênfase ao estudo espectroscópico dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} com diferentes concentrações nas matrizes vítreas CAS e LSCAS.

4.1 – Caracterização termo-óptica

4.1.1 – Densidade (ρ)

Na figura 4.1 são mostrados os valores da densidade em função da concentração em massa do dopante, na qual os valores da densidade para os vidros LSCAS dopados com Er foram retirados da referência [54].

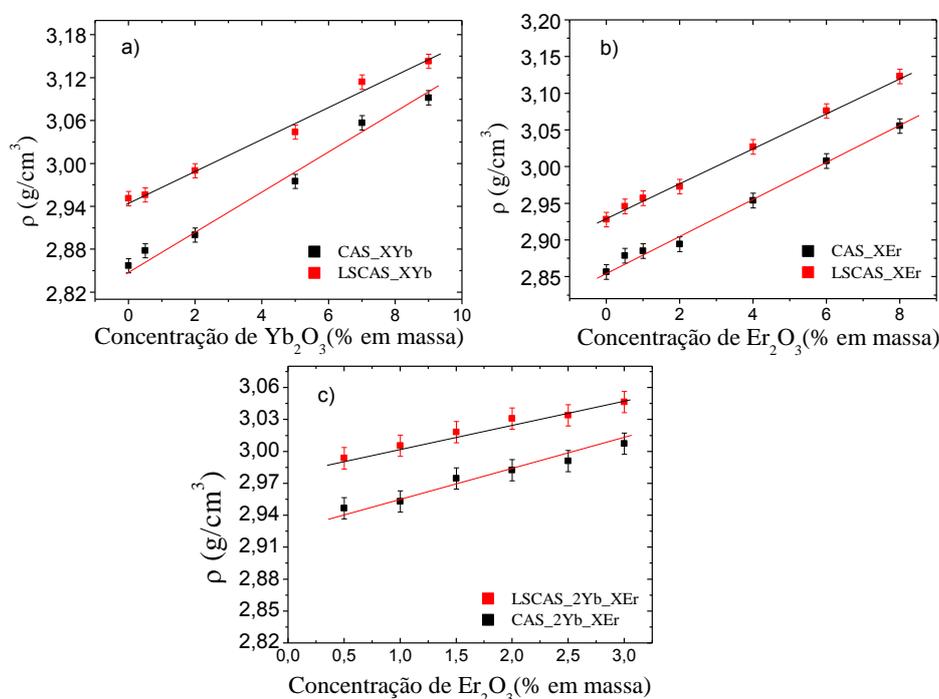


Figura 4.1 – Densidade em função da concentração dos dopantes para os vidros CAS e LSCAS: a) Vidros dopados com Yb; b) Vidros dopados com Er; c) Vidros co-dopados com Er:Yb. As linhas são guias visuais.

Nesta figura observamos que as densidades dos vidros CAS são menores que dos LSCAS. A. M. Farias em sua dissertação de mestrado [13] atribuiu o comportamento da densidade em função da quantidade de SiO_2 , a dois fatores: aumentando-se a quantidade de sílica na composição do vidro ocorre a diminuição da quantidade de alumina e de óxido de cálcio, a massa molar do CaO é de 56,08g/mol, a do Al_2O_3 é de 101,96g/mol e a do SiO_2 é de 60,08g/mol; como a substituição é feita em massa, teremos um aumento no número de átomos nos vidros com o aumento da concentração de sílica, sendo que este aumento no número de átomos deve aumentar o volume ocupado pelos mesmos, sugerindo uma diminuição na densidade. O segundo fator é a diminuição no número de vacâncias e de oxigênios não ligados.

Nota-se também um acréscimo na densidade com o aumento da concentração dos íons dopantes. Este comportamento pode ser explicado, em parte, pela comparação das massas relativas do íon terra-rara com os outros íons no vidro [55]. No entanto, observamos que a variação na densidade não é a mesma para as duas espécies de vidros, principalmente quando dopados com Yb. Este fato indica que a dopagem com os íons terras-raras pode alterar os números de oxigênios não ligados e de vacâncias devido à diferença do número de coordenação com a concentração, em acordo com o observado nas medidas de EXAFES reportadas por Sampaio e Gama [56].

Como oxigênios não-ligados são mais polarizáveis do que oxigênios ligados [13] espera-se mudanças na polarizabilidade eletrônica refletindo-se nos valores do índice de refração.

4.1.2 – Índice de refração (n)

Na figura 4.2 apresentamos os valores do índice de refração para todos os vidros em função da concentração total de TR, os quais foram obtidos utilizando o método do ângulo de Brewster e representam a média de, no mínimo, três medidas realizadas em posições diferentes da mesma amostra. Os valores para os vidros LSCAS dopados com Er foram obtidos da referência [54] e apresentam valores diferentes dos vidros LSCAS deste trabalho. Isso pode ocorrer devido a dois fatores: O método (refratometria) e o comprimento de onda utilizado na referência são diferentes dos utilizados neste trabalho. Nestes resultados, observamos um aumento para n em função da concentração

total de TR. Também observamos que os vidros CAS apresentam valores menores para n que os LSCAS, o que é compatível com os resultados obtidos para a densidade em função do aumento da concentração de sílica.

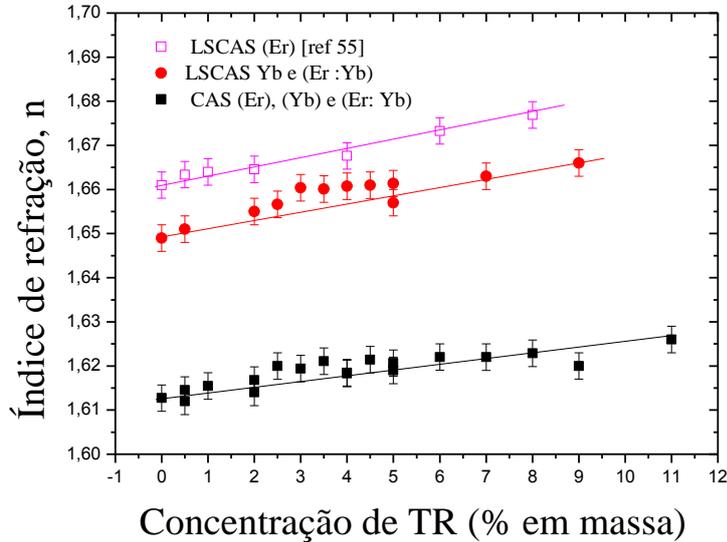


Figura 4.2 – Índice de refração em função da concentração total de TR para os vidros CAS e LSCAS. (LSCAS_XEr - referência[54]).

Utilizando o modelo de Lorentz-Lorenz [57] podemos escrever:

$$\left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left(\frac{M}{\rho} \right) = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V = \frac{4\pi\gamma N}{3} = A \quad (4.1)$$

na qual M é o peso molecular, ρ é a densidade, V é o volume molar, N é número de Avogrado, γ é a polarizabilidade eletrônica e A é a refração média molar para substâncias isotrópicas tais como vidros, cristais cúbicos e líquidos, e a partir dos dados do índice de refração e densidade, podemos estimar a polarizabilidade eletrônica, cujo resultado é mostrado na figura 4.3.

Nesta figura observa-se que os valores da polarizabilidade eletrônica para os vidros LSCAS são maiores que para os CAS. Isso ocorre devido ao maior número de oxigênios não-ligados da matriz LSCAS. Podemos notar um aumento no valor da polarizabilidade eletrônica com a concentração de TR. Este aumento pode estar associado à diminuição do número de coordenação e ao aumento do número de

oxigênios não-ligados com a concentração de TR como observado por Sampaio e Gama [56] através da técnica de EXAFES.

Fato importante a ser salientado é que a polarizabilidade apresenta um comportamento linear com a concentração total de TR, e não observamos dependência com relação ao tipo de dopante.

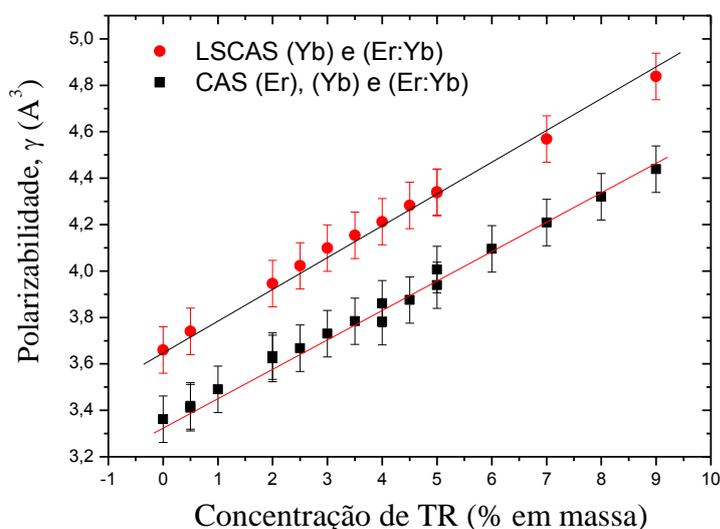


Figura 4.3 – Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de total de TR para os vidros CAS e LSCAS.

4.1.3 – Coeficiente térmico da variação do caminho óptico dS/dT

Como comentado anteriormente, para que uma matriz seja utilizada como meio ativo em lasers de estado sólido, o parâmetro dS/dT deve apresentar o menor valor possível, evitando assim, efeitos como a autofocalização do laser. O dS/dT descreve a defasagem da frente de onda da radiação eletromagnética ao passar por um meio submetido a uma variação de temperatura [51].

Na figura 4.4 são apresentados os valores de dS/dT em função da temperatura para diferentes vidros estudados neste trabalho.

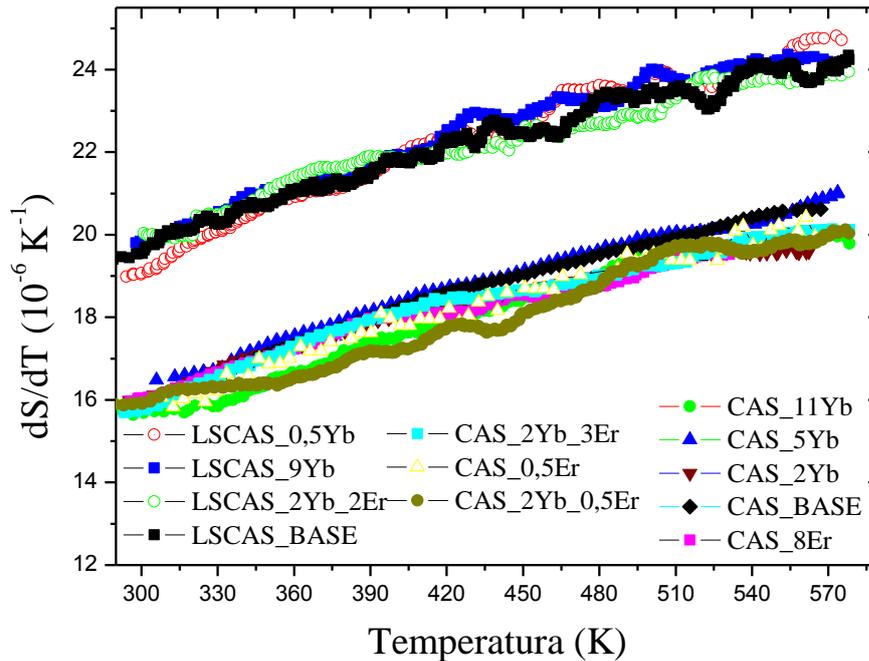


Figura 4.4 – Coeficiente térmico do caminho óptico em função da temperatura para os diferentes vidros estudados.

Nessa figura observamos um aumento no dS/dT de 25% em função da temperatura para ambos os vidros. Entretanto, não foram verificadas diferenças significativas com relação à concentração dos dopantes. Como visto anteriormente o dS/dT é governado pelas propriedades do vidro base e que as concentrações dos dopantes não produzem mudanças significativas [49]. O valor de dS/dT , próximo à temperatura ambiente, obtido para os vidros LSCAS foi de $(19,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ enquanto para os vidros CAS foi de $(16,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

4.1.4 – Coeficiente de expansão térmica linear α

Da mesma forma que o dS/dT , não foram verificadas diferenças significativas para o α com relação à concentração dos dopantes nos vidros estudados. Este parâmetro mostrou-se também governado pelas propriedades do vidro base e as concentrações dos dopantes não produzem mudanças significativas. Os valores de α obtidos, próximos à temperatura ambiente para os vidros LSCAS e CAS foram $(7,7 \pm 0,5) \times 10^{-6} K^{-1}$ e

$(6,6 \pm 0,5) \times 10^{-6} K^{-1}$, respectivamente. Isso está de acordo com estudos anteriores reportados por J. E. Shelby [58] mostrando que o aumento da concentração de sílica leva à diminuição de α . Menor valor do coeficiente de expansão térmica também é um parâmetro desejável para que um material seja utilizado como meio ativo em lasers de estado sólido.

4.1.5 – Cálculo do coeficiente térmico do índice de refração dn/dT

Conhecendo os valores de n , α e dS/dT determinamos o coeficiente térmico do índice de refração dn/dT utilizando a equação $\frac{dS}{dT} = n\alpha + \frac{dn}{dT}$, os quais são mostrados na figura 4.5.

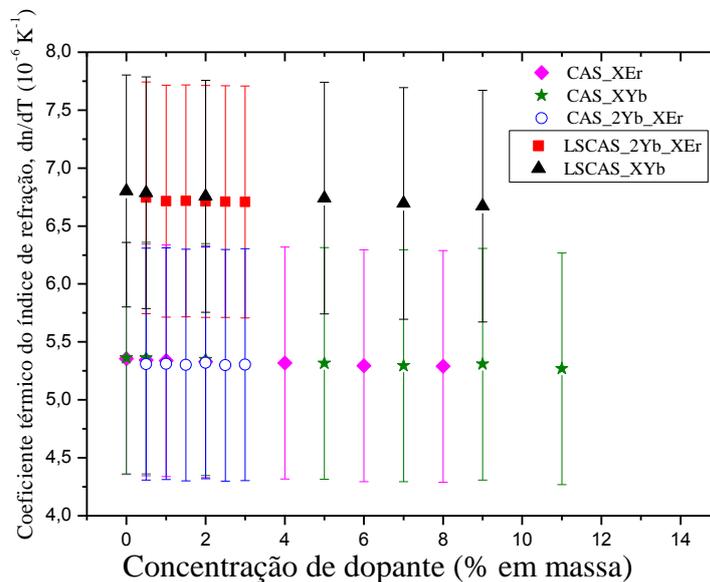


Figura 4.5 – Coeficiente térmico do índice de refração em função da concentração para os diferentes vidros estudados.

Os valores calculados de dn/dT para o vidro CAS mostram uma pequena redução deste parâmetro quando comparado ao LSCAS, comportamento análogo ao observado para o coeficiente de expansão térmica. A redução dos valores destes

parâmetros (dn/dT e α) nestas amostras indica que o aumento da quantidade de SiO_2 é um dos fatores responsáveis pela menor variação do caminho óptico, como mostrado na figura 5.4. Assim como para o dS/dT e α , também não foi possível verificar mudança no dn/dT em função da concentração de dopante.

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

4.1.6 – Difusividade térmica (D)

A difusividade térmica para todos os vidros estudados nesse trabalho foi medida através da técnica de espectroscopia de Lente Térmica. Os valores obtidos para a difusividade térmica ficaram em torno de $(4,5 \pm 0,3) \text{ cm}^2 / \text{ s}$ e não foram verificadas variações significativas, dentro dos erros de nossa medida, com relação à composição e concentração dos dopantes nos vidros estudados.

4.1.7 – Calor específico (C_p)

O calor específico foi medido em temperatura ambiente ($T=300\text{K}$) para todos os vidros estudados nesse trabalho. O valor encontrado foi de $(0,76 \pm 0,03) \text{ J} / \text{ gK}$ e não observamos mudanças significativas dentro dos erros de nossa medida.

4.1.8 – Condutividade térmica (K)

O desempenho de um sistema laser depende, dentre outros fatores, da habilidade de sua óptica receber e dissipar o calor resultante da absorção de uma pequena fração do laser que atravessa seu sistema. Assim, é altamente desejável que os componentes de seu sistema possuam uma alta condutividade térmica e que este sistema possa escoar

este calor de forma que não ocorram danos como fraturas ou fusão parcial, o que tornaria a operação do laser inviável. Os valores obtidos para a condutividade térmica foram calculados usando a relação $K = \rho C_p D$ e não foi possível verificar diferenças entre eles. Os valores de K ficaram em torno de $(10,2 \pm 0,7) mW / Kcm$. Estes valores de condutividade térmica apresentados por todas as amostras é bem superior aos apresentados por vidros fosfato e silicatos comerciais, por exemplo, o Q-98 ($K = 5 mW / Kcm$) [59].

4.2 – Espectroscopia óptica

Na presente secção apresentaremos os resultados referentes à parte espectroscópica. Primeiramente para os vidros dopados com itérbio, em seguida para os vidros dopados com érbio e por fim para os vidros co-dopados com Er:Yb.

4.2.1 – Espectroscopia do Yb^{3+}

A figura 4.6 mostra o espectro de absorção óptica na região entre 200 e 1200nm para as amostras CAS e LSCAS dopadas com 7% de Yb, medidas pelo Prof. Dr. Alysso Steimacher, no LPCML (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents – Université Claude Bernard – Lyon – France), na qual podemos observar a transição característica do íon Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$). Neste espectro as bandas de absorção alargadas (região entre 850 e 1050nm) são características dos íons terras-raras quando incorporados em materiais vítreos. Também observamos uma banda larga de absorção nos comprimentos de onda inferiores à 500nm para o vidro da base CAS.

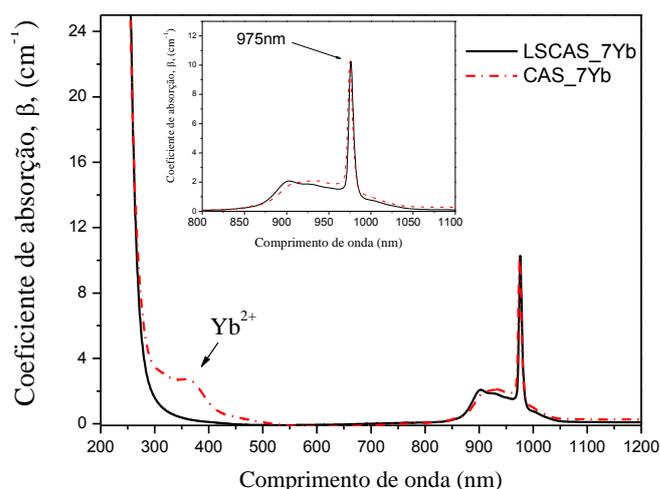


Figura 4.6 – Coeficiente de absorção óptica para os vidros LSCAS e CAS dopados com 7% de Yb.

As absorções no intervalo de comprimentos de onda entre 280 e 400nm, em amostras dopadas com Yb, tem sido relacionado a íons de Yb^{2+} [60].

Recentemente, M. Engholm e colaboradores [61] estudaram vidros aluminossilicatos preparados em diferentes condições atmosféricas: oxidante e redutora. Estes autores mostram que a banda de transferência de carga para o Yb^{3+} (obtida nas amostras preparadas em atmosfera oxidante) é encontrada para energias maiores que 45.600 cm^{-1} ($\lambda < 220\text{nm}$) e para amostras preparadas em condições redutoras, observaram uma banda larga que se inicia ao redor de 22.000cm^{-1} ($\lambda = 455\text{nm}$), é centrada em torno de 30.000cm^{-1} ($\lambda = 333\text{nm}$) e que se estende para a região do ultravioleta, UV. Esta banda foi atribuída à transição $4f \rightarrow 5d$ do Yb^{2+} .

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

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

É interessante observar que a amostra LSCAS apresenta absorção óptica muito menor nesta região, indicando que a mesma deve apresentar uma quantidade de Yb^{2+}

muito menor que a CAS, apesar das duas séries serem preparadas nas mesmas condições atmosféricas (fusão a vácuo). Esta diferença no espectro de absorção é responsável pela diferença de coloração nesta amostra, como podemos observar na figura 3.1.

Como vimos no capítulo anterior, as amostras CAS apresentam valores de polarizabilidade eletrônica menores que os obtidos para as LSCAS, o que é resultado do menor número de oxigênios não ligados. Esta diferença pode ser considerada como uma condição mais oxidante para a amostra LSCAS e mais redutora para a CAS, favorecendo a presença do Yb^{2+} nas amostras CAS.

No momento, não temos subsídios suficientes para confirmar esta hipótese, mas estudos estão sendo realizados utilizando as técnicas de luminescência com excitação no UV e XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) para elucidar esta questão.

Do exposto acima, podemos assumir que a quantidade de Yb^{2+} , se existir, é muito pequena e os espectros de absorção óptica podem ser bem descritos considerando o diagrama de níveis de energia para os íons Yb^{3+} .

O coeficiente de absorção óptica permite também verificar se a dopagem de um determinado íon foi realmente eficaz. Se o coeficiente de absorção óptica apresenta uma dependência linear com a concentração do dopante, como apresentado na figura (4.7), podemos afirmar que não houve perdas deste por volatilização durante o processo de fusão da amostra [62].

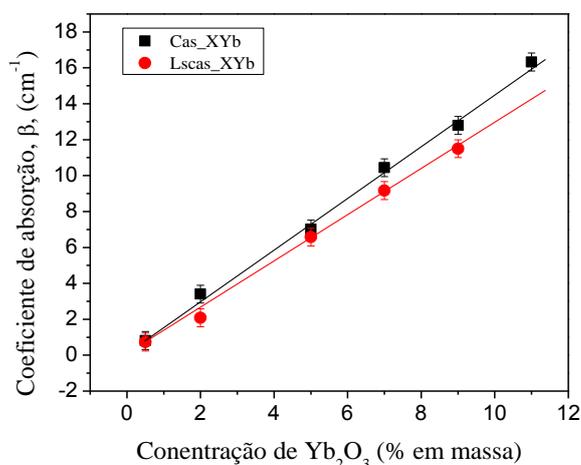


Figura 4.7 – Intensidade do pico absorção óptica em função da concentração para os vidros LSCAS e CAS dopados com Yb.

Considerando o espectro de absorção óptica dos íons Yb^{3+} , escolhemos excitá-los utilizando um laser com comprimento de onda de 930nm. Esse comprimento de onda foi escolhido devido à emissão do itérbio em 975nm, evitando que medíssemos algum espalhamento do laser nesse comprimento de onda (pico mais intenso do itérbio). A figura 4.8 (à esquerda) mostra o espectro de emissão para os vidros CAS e LSCAS em função da concentração de Yb^{3+} , no intervalo de 900 a 1100nm. Note também que o pico de emissão tem o mesmo comprimento de onda que o da absorção situado em 975nm.

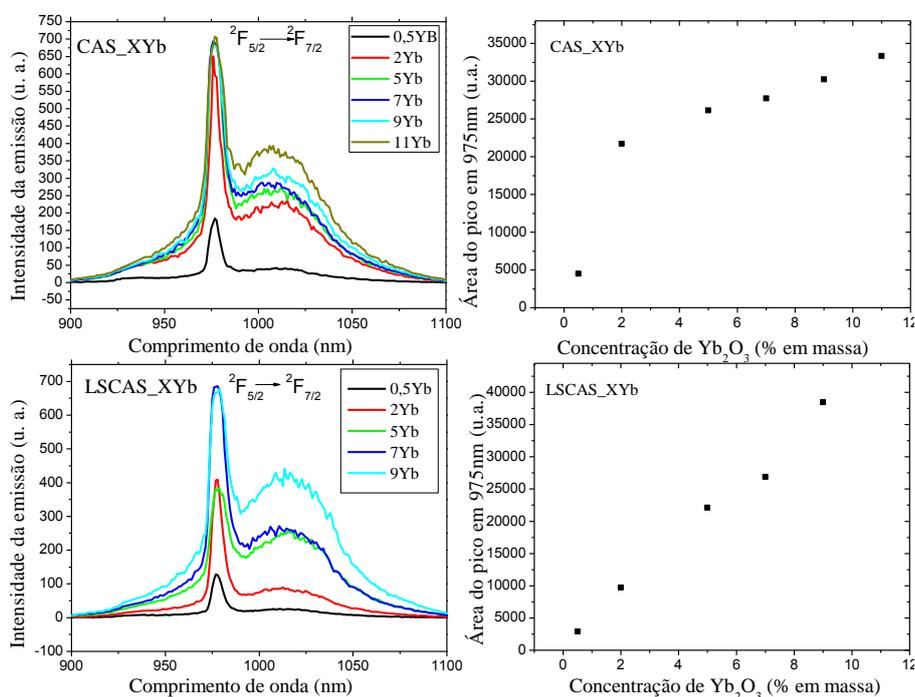


Figura 4.8 – Espectro de emissão para os vidros LSCAS e CAS dopados com Yb sob excitação laser em 930nm.

Nessa figura (à direita) observamos um aumento da área integrada em função da concentração de Yb^{3+} para ambas as séries de vidros.

Também realizamos medidas de tempo de vida sob excitação laser em 930nm. A figura 4.9 apresenta os tempos de vida da luminescência em função da concentração de Yb, observados em 980nm.

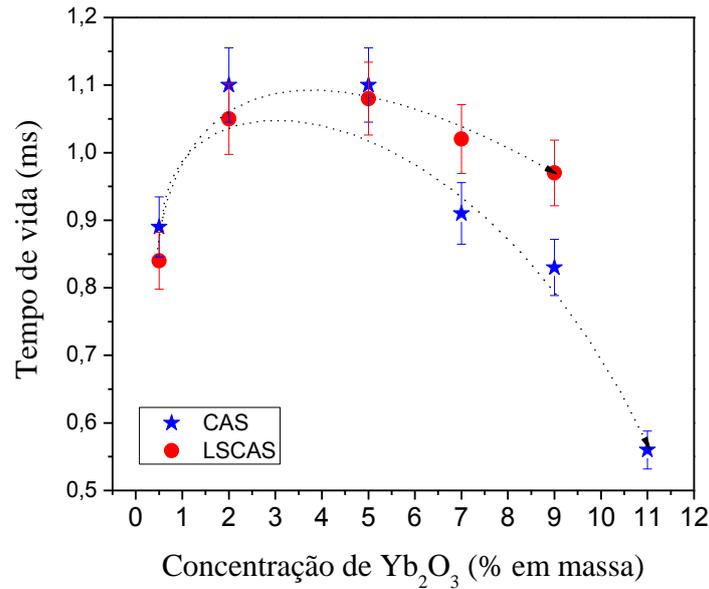


Figura 4.9 – Tempo de vida da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ para os vidros CAS e LSCAS. Excitação laser: 930nm. A linha pontilhada é apenas um guia visual.

Inicialmente há um aumento no tempo de vida radiativo atribuído ao processo de aprisionamento de energia do itérbio, o qual pode ser descrito como um processo em que fótons que são emitidos espontaneamente do nível metaestável são “armadilhados” devido à transferência direta entre os níveis do Yb^{3+} . Estes novamente emitem espontaneamente e o processo é repetido. Este mecanismo por si só não leva a perdas, pois não existe interação íon-íon direta. No entanto, ele conduz a uma superestimação do tempo de vida do nível e a cálculos errados da seção de choque de emissão [63]. O decréscimo do τ para concentrações maiores ocorre devido à auto-supressão, a qual está associada ao aumento de processos de decaimento não-radiativos [63].

4.2.2 – Espectroscopia do Er³⁺

A figura 4.10 mostra o espectro de absorção óptica na região entre 200 e 1800nm para as amostras CAS em função da concentração de Er. As bandas de absorção são atribuídas às transições $4f-4f$ do Er³⁺ do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para o estado excitado. Observam-se dez picos relacionados às absorções do Er³⁺ em 380, 407, 450, 488, 522, 545, 654, 800, 980 e 1532nm, devido às transições do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{3/2} + ^4F_{5/2}$, $^4I_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, respectivamente.

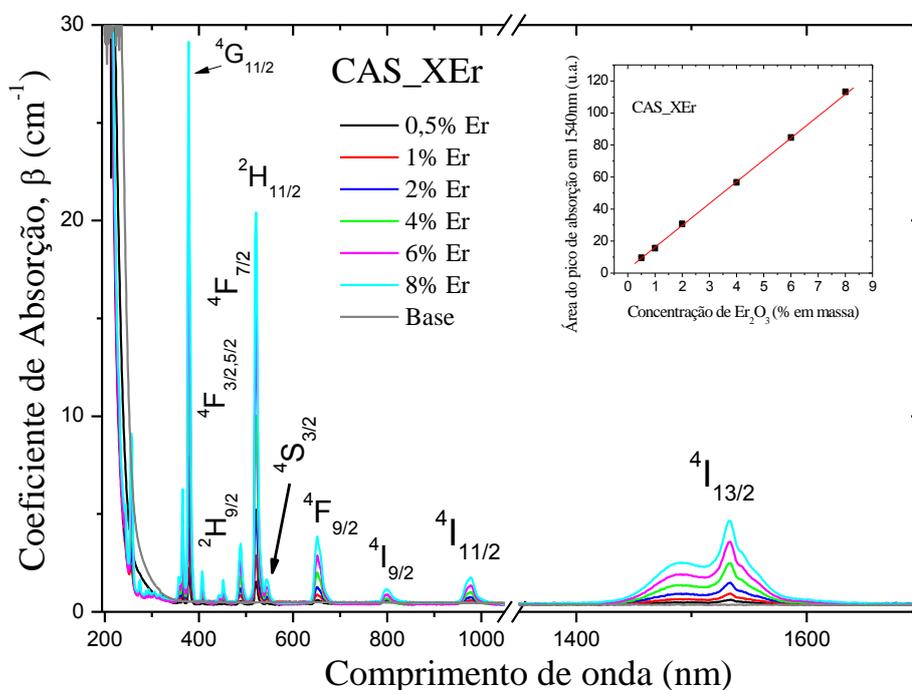


Figura 4.10 – a) Coeficiente de absorção óptica para os vidros CAS em função da concentração de Er³⁺. Detalhe: Área integrada do pico de absorção em 1540nm.

No detalhe da figura 4.10 podemos verificar que a dopagem dos vidros CAS com Er³⁺ foi realmente eficaz devido a linearidade das áreas integradas em função da concentração.

Para o estudo da luminescência, primeiramente excitamos os íons de érbio na região do visível, utilizando um laser de argônio com comprimento de onda de 488nm, que corresponde a um dos picos de absorção do érbio ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$). A figura 4.11 (a) apresenta o espectro da emissão dividido pela espessura da amostra, na região visível do

espectro eletromagnético, para as diferentes composições. As bandas de emissão centradas em 525, 550 e 660nm correspondem às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente.

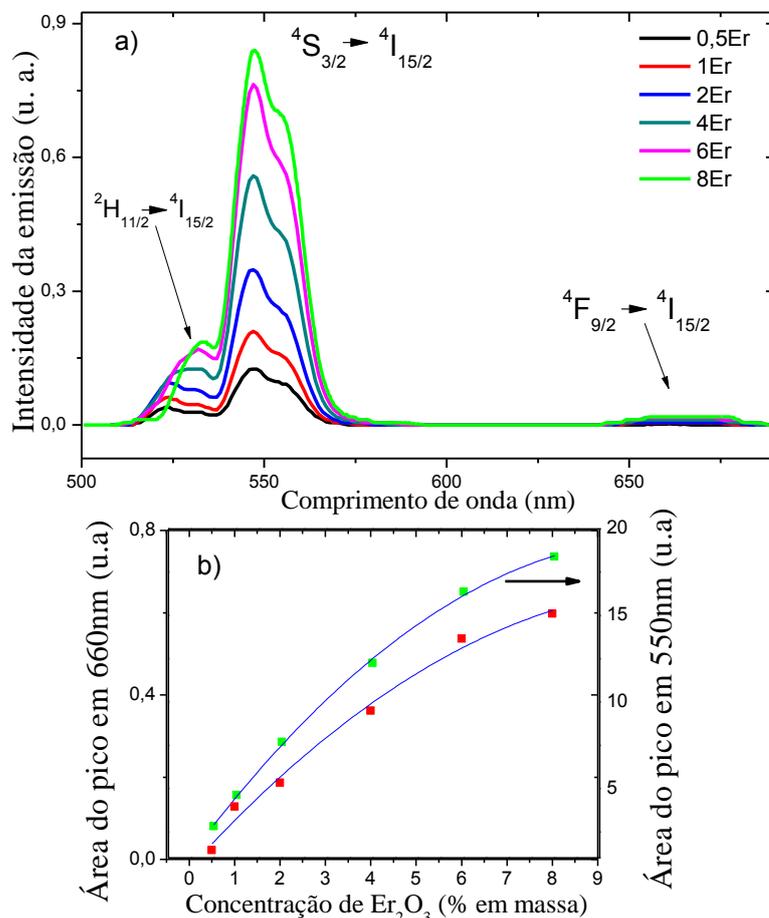


Figura 4.11 – a) Espectro de emissão óptica para os vidros CAS dopadas com Er^{3+} . b) Área integrada do pico de absorção em 550nm (pontos verdes) e área integrada do pico de emissão em 660nm (pontos vermelhos).

Na figura 4.11 (b) é mostrado o aumento das áreas integradas dos picos de emissão em 550 e 660nm, respectivamente. Podemos observar, no entanto, que o comportamento não é linear, tendendo a uma saturação para altas concentrações, o que indica a existência de mecanismos de decaimento não radiativos devido à interação entre os íons na região de altas concentrações, principalmente para valores maiores que 4% em massa.

A figura 4.12 apresenta as curvas de decaimento da luminescência do nível ${}^4S_{3/2}$. Os tempos de vida de luminescência foram calculados integrando a curva de decaimento e também estão listados na figura. Observamos que à medida que a concentração de Er^{3+} aumenta, os valores do tempo de vida ficam mais curtos. A figura

4.13 apresenta as curvas de decaimento da luminescência do nível $^4I_{9/2}$, na qual também observamos a diminuição no tempo de vida com o aumento da concentração de Er^{3+} . Essa diminuição ocorre devido ao *quenching* da concentração causado pela interação entre íons de Er^{3+} [64].

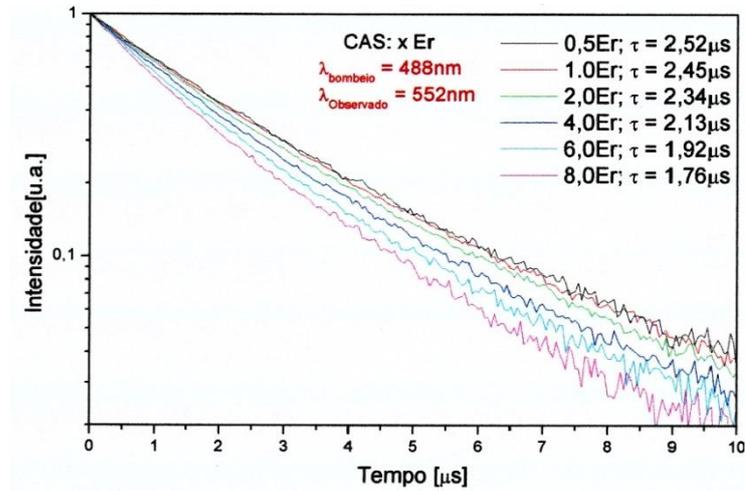


Figura 4.12 – Curvas de decaimento do nível $^4S_{3/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS dopados com Er^{3+} .

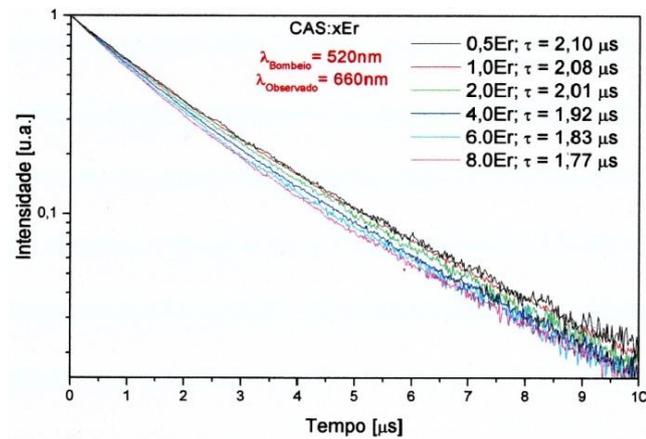


Figura 4.13 – Curvas de decaimento do nível $^4I_{9/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS dopados com Er^{3+} .

Também realizamos medidas de luminescência no infravermelho excitando os vidros utilizando um laser de diodo com comprimento de onda de 975nm. A figura 4.14 apresenta o espectro de emissão obtido nessas medidas. Os resultados mostraram um pico de luminescência no infravermelho situado entre 1470nm e 1650nm. A banda de emissão centrada em 1540nm corresponde à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} .

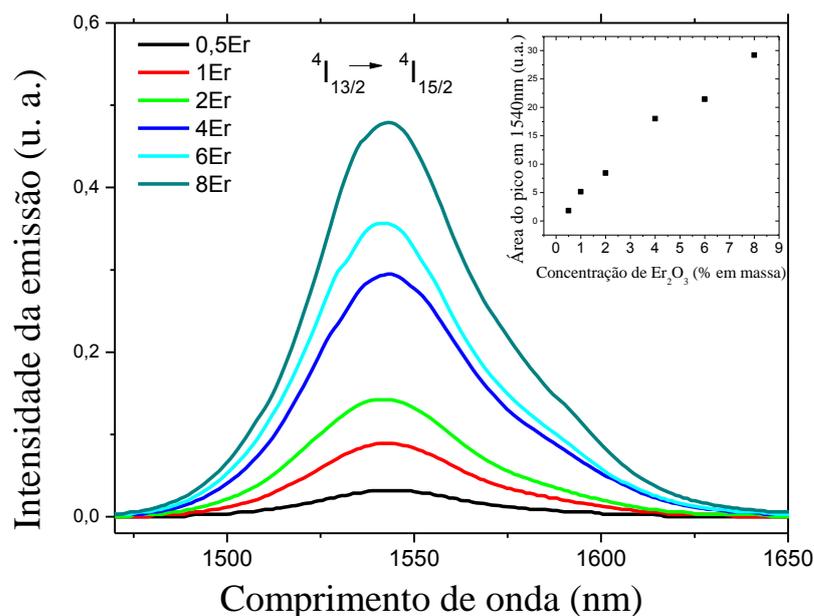


Figura 4.14 – Espectro de emissão óptica para os vidros CAS dopadas com Er^{3+} , excitadas em 975nm. Detalhe: Área integrada do pico de emissão em torno de 1540nm.

No detalhe da figura 4.14 é apresentado o aumento das áreas integradas em função da concentração de Er^{3+} referentes ao pico em 1540nm.

A figura 4.15 apresenta as curvas de decaimento da luminescência do nível $^4I_{13/2}$. Podemos observar que à medida que a concentração de Er^{3+} aumenta, os decaimentos ficam cada vez mais lentos e os valores do tempo de vida ficam maiores.

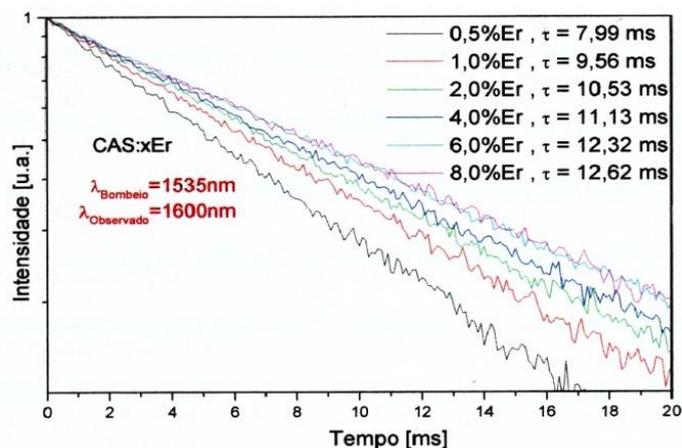


Figura 4.15 – Curvas de decaimento do nível $^4I_{13/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS dopados com Er^{3+} .

Esse aumento pode ser atribuído ao processo de aprisionamento radiativo do érbio em 1540nm, o qual pode ser descrito como um processo em que fótons que são emitidos espontaneamente do nível metaestável são “aprisionados” devido à reabsorção por íons no estado fundamental. Estes novamente emitem espontaneamente e o processo

é repetido. Este mecanismo por si só não leva a perdas, pois não existe interação íon-íon direta. No entanto, ele conduz a uma superestimação do tempo de vida do nível e a cálculos errados da seção de choque de emissão. M. Liao e colaboradores [65] atribuíram esse aumento do tempo de vida ao aprisionamento radiativo, o qual é proporcional ao caminho óptico, à concentração de TR e à seção de choque de absorção. Eles realizaram medidas dos tempos de vida de luminescência em 1530nm em vidros fluorofosfatos com diversos caminhos ópticos (espessuras = 0,4; 0,8; 1,3; 2; e 3mm) em função da concentração de érbio, concluíram que os tempos de vida para uma mesma concentração de Er^{3+} aumentam com o aumento do caminho óptico. Entretanto, se a concentração de Er^{3+} é menor que 0,5 moles e o caminho óptico é menor que 2mm, a contribuição do aprisionamento radiativo no tempo de vida é insignificante. Como as espessuras dos nossos vidros utilizados para as medidas de tempo de vida radiativo foram maiores que 2,8mm e a concentração molar dos mesmos são: 0,08; 0,17; 0,34; 0,70; 1,08 e 1,44 moles, respectivamente, acreditamos que há contribuição do aprisionamento radiativo nessas medidas de tempo de vida radiativo.

4.2.3 – Espectroscopia do $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$

As figuras 4.16 e 4.17 apresentam os espectros de absorção óptica (em $T=300\text{K}$) na região entre 200 e 1700nm para os vidros CAS e LSCAS dopados com 2% em massa de Yb_2O_3 e co-dopados com $X=0,5; 1; 1,5; 2; 2,5$ e 3% de Er_2O_3 . Observamos na região entre 850 e 1050nm a transição característica do íon Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$) superpondo à fraca transição do Er^{3+} (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$). Observamos também mais nove picos relacionados às absorções do Er^{3+} em 380, 407, 450, 488, 522, 545, 654, 800 e 1532nm, devido às transições do estado fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ para os estados excitados ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^2\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} + {}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{I}_{7/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$ e ${}^4\text{I}_{13/2}$. Em ambas as figuras os picos estão identificados com os respectivos níveis de energia.

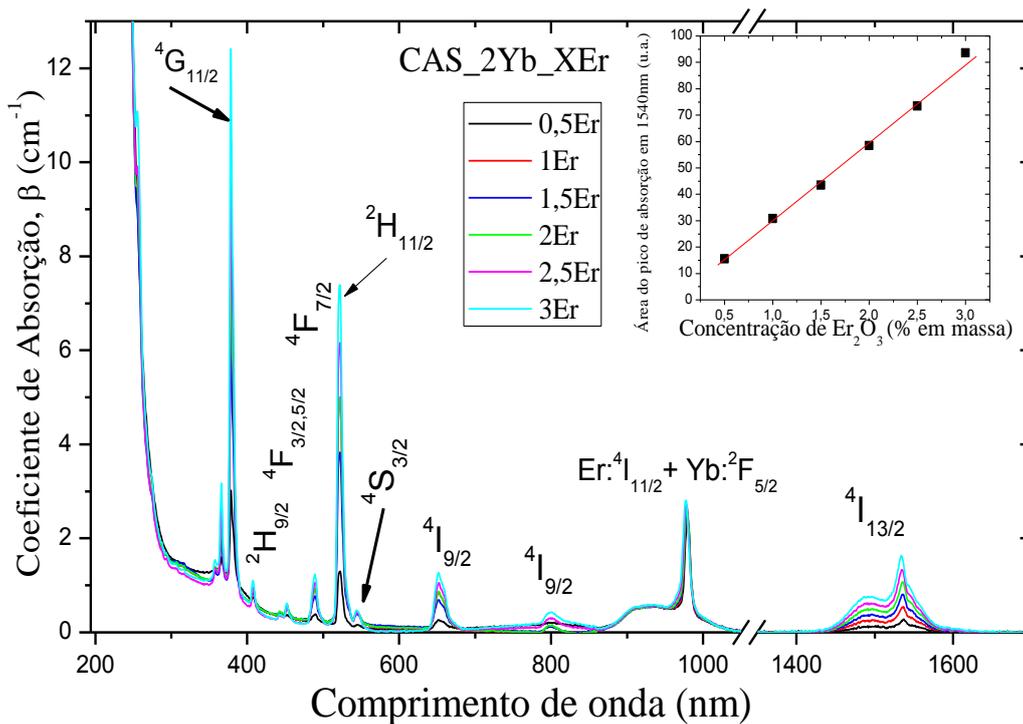


Figura 4.16 – Coeficiente de absorção óptica para os vidros CAS co-dopados com Er:Yb. No detalhe: Área integrada em torno do pico de absorção de 1540nm em função da concentração de Er.

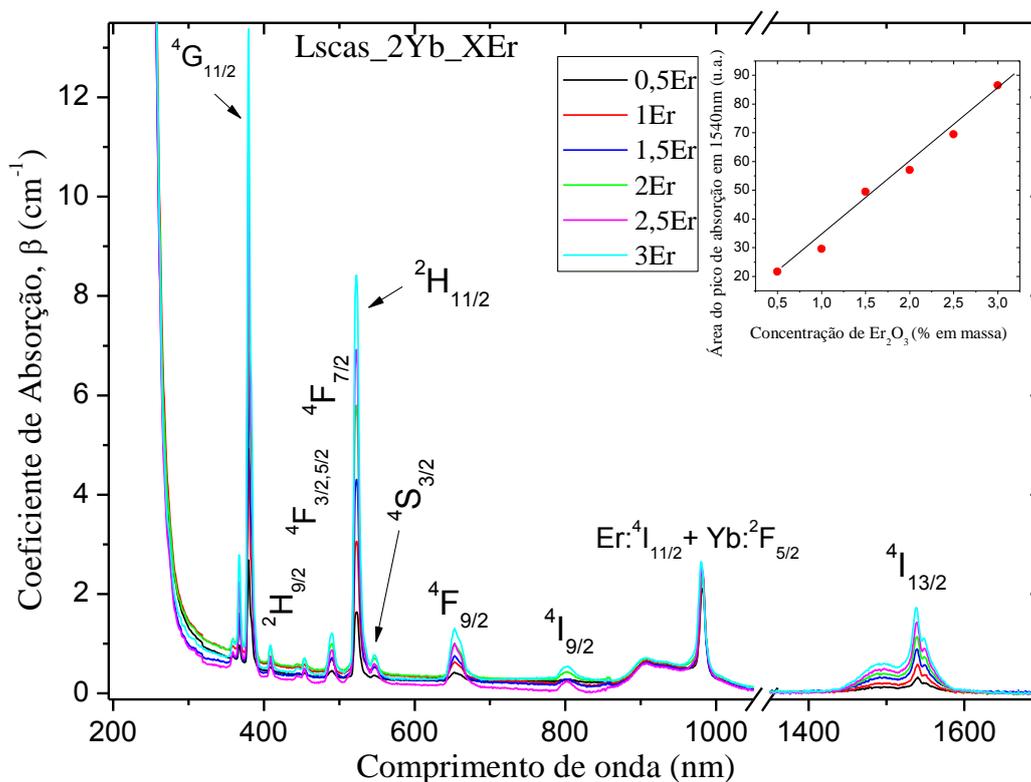


Figura 4.17 – Coeficiente de absorção óptica para os vidros LSCAS co-dopados com Er:Yb. No detalhe: Área integrada em torno do pico de absorção de 1540nm em função da concentração de Er

Nos detalhes das figuras 4.16 e 4.17 verificamos que a co-dopagem dos vidros CAS e LSCAS com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ foi realmente eficaz devido à linearidade das áreas integradas do pico de absorção em 1540nm em função da concentração de Er^{3+} .

Inicialmente excitamos os íons de itérbio, para isso utilizamos um laser com comprimento de onda de 915nm, que corresponde ao pico de absorção do itérbio ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$). Esse comprimento de onda foi escolhido devido à emissão do itérbio em 975nm, evitando que medíssemos algum espalhamento do laser nesse comprimento de onda (pico mais intenso do itérbio). A figura 4.18 apresenta os espectros da emissão (T=300K) dividido pelas espessuras dos vidros, na região entre 900 e 1150nm do espectro eletromagnético, para as duas séries de vidros co-dopados. A descontinuidade nas curvas ocorre devido ao espalhamento do laser em torno de 915nm. Podemos observar nestas figuras que a intensidade da emissão diminui com o aumento da concentração de érbio. Essa diminuição pode ser atribuída ao fato de que os íons Yb^{3+} transferem a energia para os íons Er^{3+} .

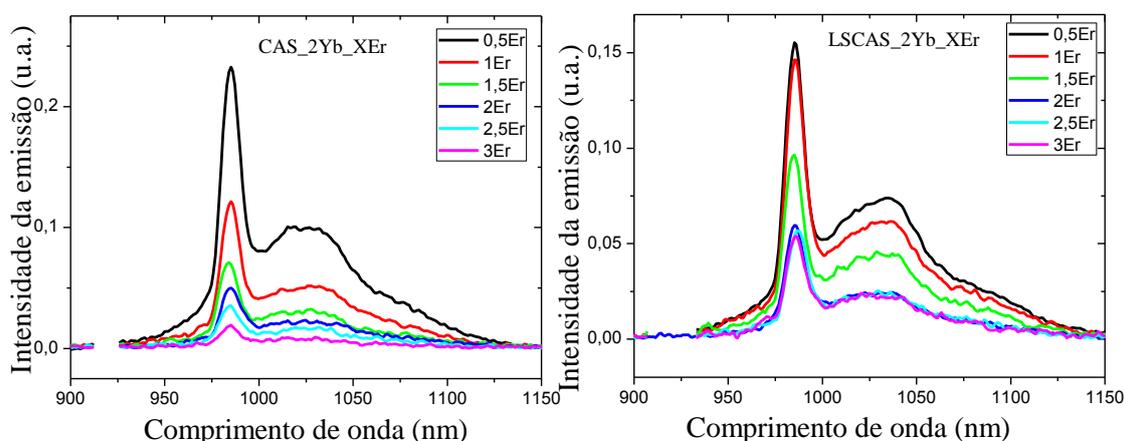


Figura 4.18 – Espectro de emissão (normalizados pela espessura das amostras) para os vidros CAS e LSCAS co-dopados Er:Yb sob excitação laser em 915nm.

Na figura 4.19 é mostrada a área integrada dos picos observados na figura 4.18 para as duas séries de vidros. Observamos a diminuição da intensidade de emissão com o aumento da concentração de Er^{3+} , além disso, observamos que há uma redução maior da emissão para o vidro CAS em relação ao LSCAS, neste último parece haver uma saturação na transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons de Er^{3+} para a dopagem acima de 2% érbio.

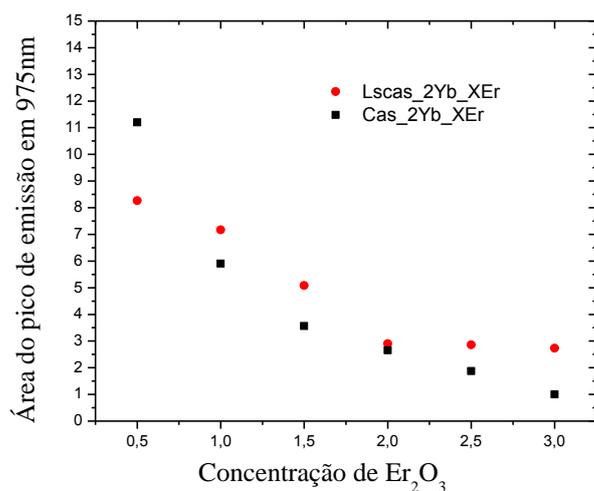


Figura 4.19 – Área integrada dos picos de emissão em 975nm para os vidros CAS e LSCAS co-dopados com Er:Yb sob excitação laser em 915nm.

Também foram realizadas medidas de luminescência na região de 1500nm excitando os íons de itérbio em 975nm. Os espectros de emissão entre a região de 1400 e 1750nm para os vidros CAS e LSCAS são apresentados na figura 4.20. Observamos que os picos em torno de 1540nm referentes à transição do íon érbio (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) aumentam em função da concentração de érbio.

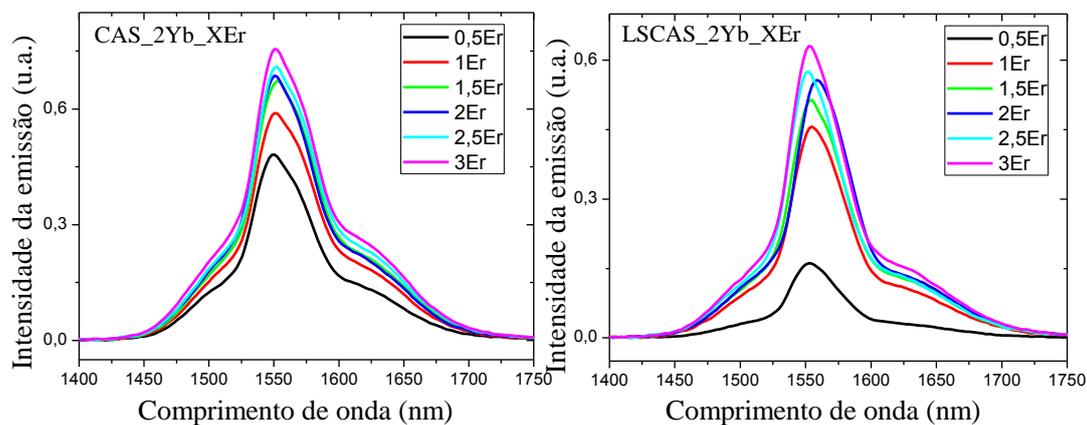


Figura 4.20 – Espectro de emissão para os vidros CAS e LSCAS co-dopados Er:Yb sob excitação laser em 975nm

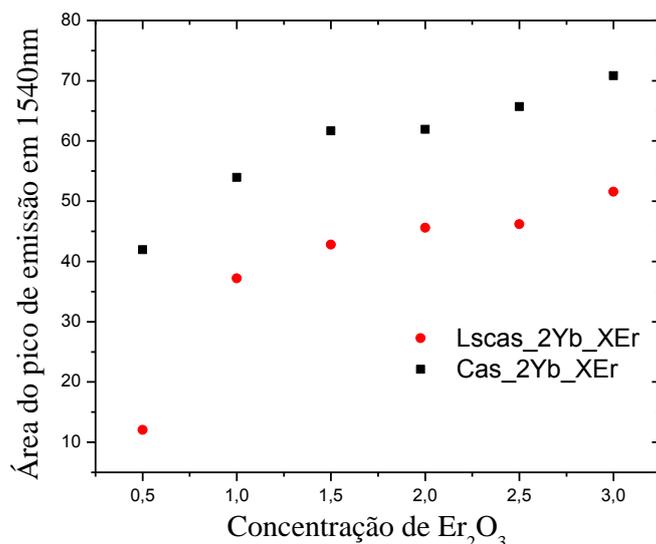


Figura 4.21 – Área integrada dos picos de emissão em 1540nm para os vidros CAS e LSCAS co-dopados Er:Yb sob excitação laser em 975nm.

A figura 4.21 mostra os valores das áreas integradas para as duas séries de vidros co-dopados com Er:Yb. Nesta observamos que além da série CAS possuir valores maiores que os da série LSCAS, também há um aumento quase linear dos valores das áreas integradas para série CAS enquanto que para a série LSCAS há um aumento abrupto inicialmente, o qual se torna mais suave após 1% de concentração de Er^{3+} . A maior emissão na região de 1500nm para as amostras pode, em parte, ser explicado se considerarmos que o acréscimo da concentração de sílica causa o aumento na energia de fônons da matriz [13], de modo que a probabilidade de decaimentos não radiativos do estado $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$ torna-se maior. Uma maior população deste nível deve provocar um aumento na emissão em 1540nm como a observada. A figura 4.22 mostra o esquema dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} com as transições observadas.

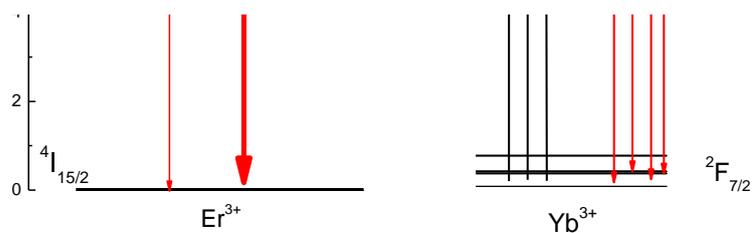


Figura 4.22 – Esquema dos níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+} , com as transições observadas para a excitação em 975nm[13].

Não foi possível realizar medidas na região do visível do espectro eletromagnético excitando os vidros em 975nm em nosso laboratório devido à fraca emissão. Para efeito de comparação mostraremos a emissão na região do visível para os dois vidros estudados em nosso trabalho na figura 4.23. Esta figura foi retirada da dissertação de mestrado de A. M. Farias [13], e apresenta a emissão de um vidro CAS e um LSCAS dopados com 5% de Yb e co-dopados com 0,5% de Er. Nesta figura observamos que a intensidade da emissão para o vidro LSCAS é maior que para o CAS nessa região do espectro eletromagnético. A redução da emissão devido ao processo de *up-conversion* para o vidro CAS pode ser explicada devido ao aumento da energia de fônons quando se aumenta a sílica, o qual aumenta a probabilidade de decaimentos não radiativos.

As bandas de emissão centradas em 525, 550 e 660nm, correspondem às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente.

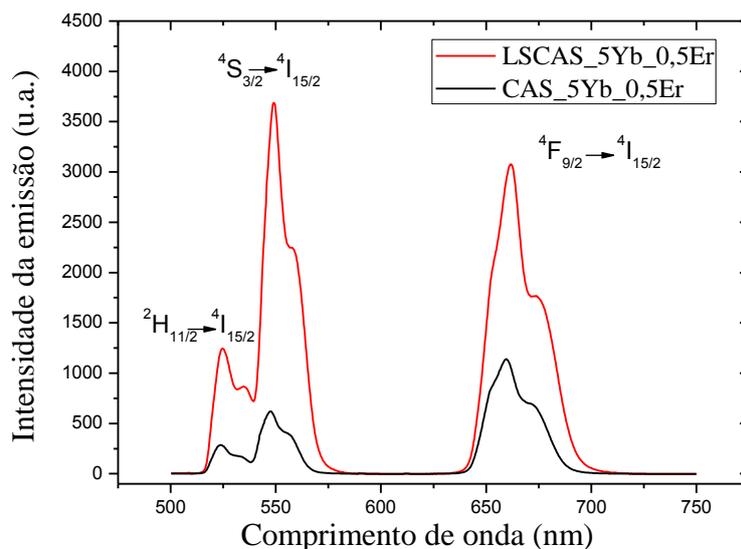


Figura 4.23 – Espectro de emissão para os vidros CAS e LSCAS co-dopados Er:Yb sob excitação laser em 975nm

A figura 4.24 representa o esquema com os níveis de energia que mostra como ocorre o processo de *up-conversion* nestas amostras. As emissões no verde correspondem às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (525nm) e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm), de acordo com as energias de cada nível, acreditamos que a ocupação destes níveis ocorra da seguinte maneira: primeiramente temos a ocupação do nível ${}^4I_{11/2}$, ou por absorção do érbio, ou o íon Yb^{3+} é excitado do nível ${}^2F_{7/2}$ para o nível ${}^2F_{5/2}$ pelo bombeio em 975nm; a seguir este íon decai para o nível fundamental, e então transfere essa energia ao íon Er^{3+} que é conduzido do estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ para o estado excitado ${}^4I_{11/2}$ por transferência de energia do itérbio para o érbio. Neste estado pode ocorrer uma nova absorção do érbio, chamada de absorção do estado excitado (AEE), ou uma nova transferência de energia do Yb, de modo que o Er alcança o nível ${}^4F_{7/2}$, neste nível ocorrem transições não-radiativas para os estados ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, e então temos as transições radiativas correspondentes à emissão no verde.

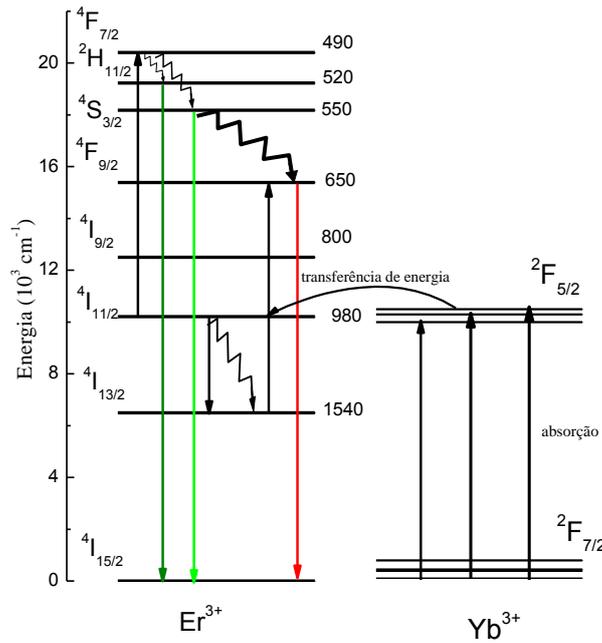


Figura 4.24 – Esquema dos níveis de energia dos dopantes, mostrando as transições para a ocorrência do up-conversion.

A emissão vermelha em 660nm resulta da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. A população do nível ${}^4F_{9/2}$ ocorre de duas formas: uma delas a partir de nível ${}^4S_{3/2}$ por meio de uma relaxação não radiativa para o nível ${}^4F_{9/2}$, a outra está relacionada com o nível ${}^4I_{13/2}$, que é populado por relaxação não radiativa a partir do estado excitado ${}^4I_{11/2}$. Assim, o íon Er^{3+} no nível ${}^4I_{13/2}$ pode ser excitado ao nível ${}^4F_{9/2}$ por uma TE do Yb^{3+} .

As figuras 4.25 e 4.26 apresentam as curvas de decaimento da luminescência do nível ${}^4S_{3/2}$, para os vidros CAS e LSCAS, respectivamente. Os tempos de vida de luminescência, que também estão listados nas figuras, diminuem à medida que a concentração de Er^{3+} aumenta devido à interação $\text{Er}^{3+}:\text{Er}^{3+}$, conforme discutido anteriormente.

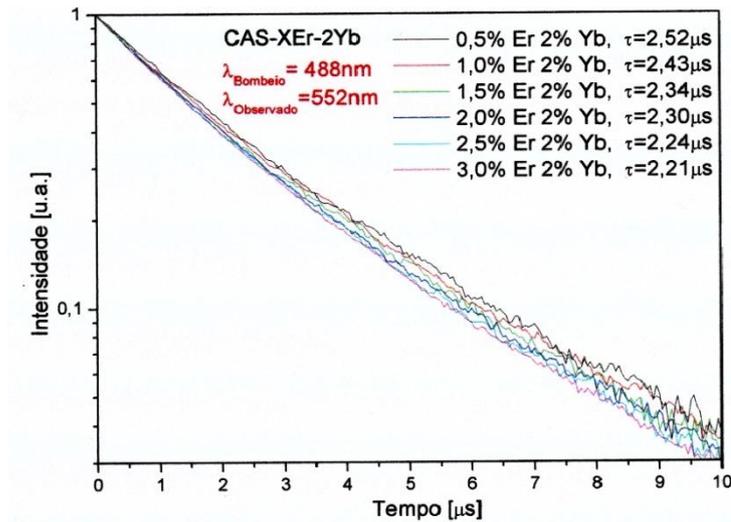


Figura 4.25 – Curvas de decaimento do nível $^4S_{3/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$.

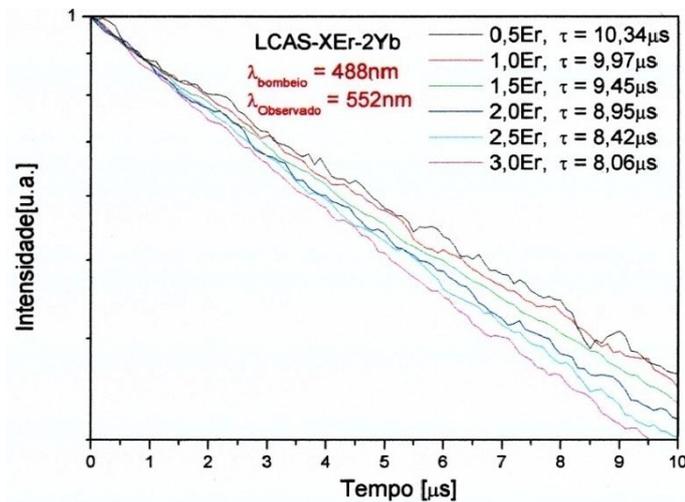


Figura 4.26 – Curvas de decaimento do nível $^4S_{3/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros LSCAS co-dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$.

As figuras 4.27 e 4.28 apresentam as curvas de decaimento da luminescência do nível $^4F_{9/2}$ para os vidros CAS e LSCAS, respectivamente. Também observamos que à medida que a concentração de Er^{3+} aumenta, os valores do tempo de vida ficam mais curtos. Nessas últimas quatro figuras observamos que os tempos de vida para os vidros LSCAS são aproximadamente quatro vezes maiores que para os vidros CAS. Isso deve ocorrer devido à energia de fônons dos vidros CAS serem maiores que a dos LSCAS,

ocorrendo um aumento da taxa de decaimento não radiativo para os níveis inferiores, levando a menores tempos de vida para os vidros com maior concentração de sílica.

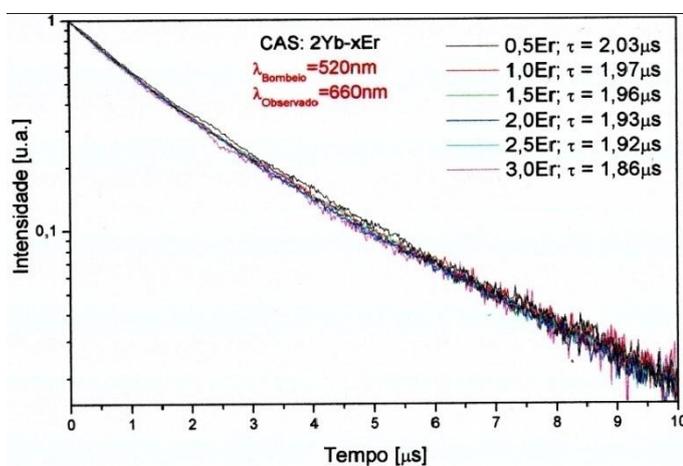


Figura 4.27 – Curvas de decaimento do nível $^4F_{9/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros CAS co-dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$.

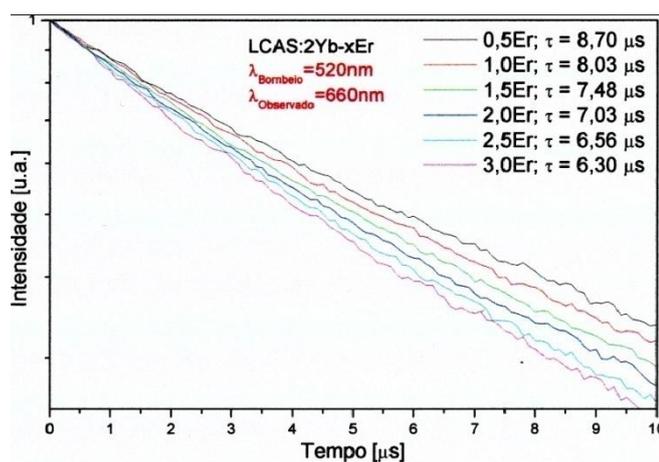


Figura 4.28 – Curvas de decaimento do nível $^4F_{9/2}$ (escala semilogarítmica) para os vidros LSCAS co-dopados com $Er^{3+}:Yb^{3+}$.

As figuras 4.29 e 4.30 apresentam as curvas de decaimento da luminescência em 1600nm com excitação laser em 1535nm para os vidros CAS e LSCAS, respectivamente. Podemos observar que à medida que a concentração de Er^{3+} aumenta, os valores do tempo de vida ficam maiores. Esses aumentos são atribuídos ao aprisionamento radiativo do érbio em 1540nm, como descrito anteriormente.

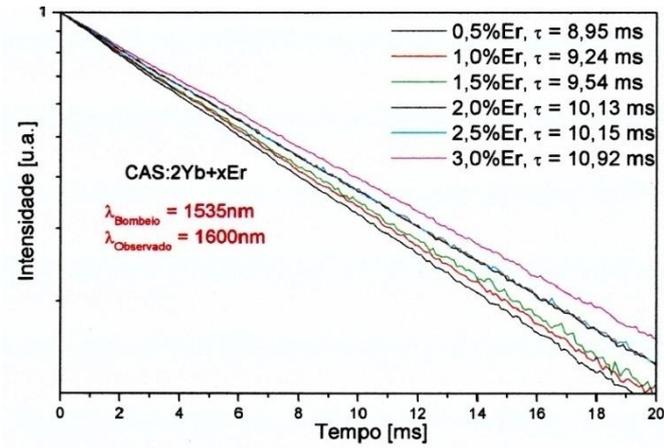


Figura 4.29 – Curvas de decaimento da emissão observada em 1600nm (escala semilogarítmica) para os vidros CAS co-dopados com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$.

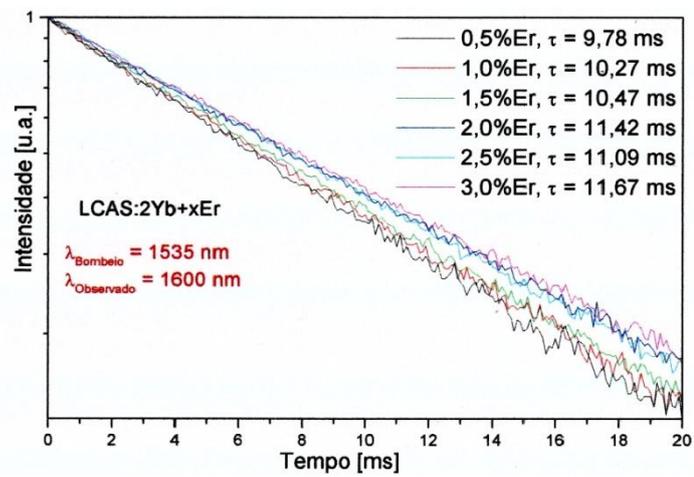


Figura 4.30- Curvas de decaimento da emissão observada em 1600nm (escala semilogarítmica) para os vidros LCAS co-dopados com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$.

4.2.4 – Transferência de energia Er³⁺:Yb³⁺

Para calcularmos a eficiência da transferência de energia dos íons de Yb³⁺ para os de Er³⁺ vamos utilizar um modelo simplificado. A figura 4.31 apresenta o diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons citados, envolvidos neste processo.

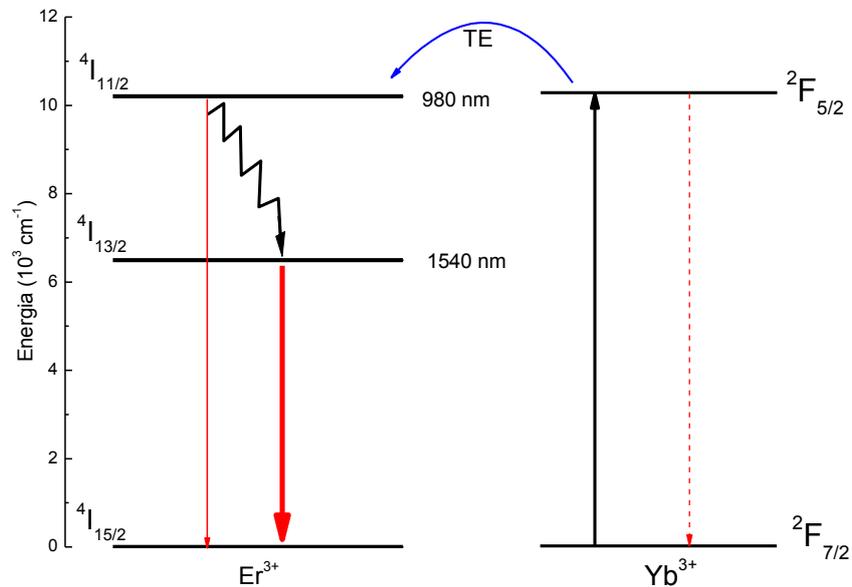


Figura 4.31 – Diagrama de níveis de energia simplificado para o sistema Er:Yb.

Neste diagrama assumimos que os fótons do bombeio são absorvidos pelos íons de itérbio no nível $^2F_{7/2}$ excitando-os para o nível $^2F_{5/2}$ como mostrado na figura 4.31. A partir do processo de transferência de energia entre o estado excitado do Yb e o fundamental do érbio no nível $^4I_{15/2}$ ocorre excitação dos íons de érbio para o nível excitado $^4I_{11/2}$ enquanto os íons de itérbio retornam para o seu estado fundamental. Em nossos cálculos assumimos que o decaimento não radiativo do nível $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$ é intenso, ou seja, podemos desprezar a população do nível $^4I_{11/2}$. Desta forma, vamos desprezar a transferência de energia dos íons de Er³⁺ para os de Yb³⁺.

Vários mecanismos podem diminuir a população do nível excitado $^4I_{13/2}$, tais como, absorção do estado excitado, decaimento espontâneo e conversão ascendente de energia [66], entretanto, eles serão desprezados devido à fraca influência. Então, a eficiência de transferência de energia dos íons Yb³⁺ para os íons Er³⁺, η , pode ser estimada, conforme discutido na seção 2.7.2, pela expressão:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{Yb-Er}}{\tau_{Yb_0}} \quad (4.1)$$

na qual τ_{Yb-Er} e τ_{Yb_0} são os tempos de vida de luminescência do íon itérbio com e sem a presença do íon érbio, respectivamente.

Os valores obtidos para os tempos de vida de luminescência para os vidros CAS e LSCAS dopados apenas com itérbio são de 1,1 e 1,05ms (figura 4.9), respectivamente.

As figuras 4.32 e 4.33 apresentam os tempos de vida para ambas as séries de vidros co-dopados.

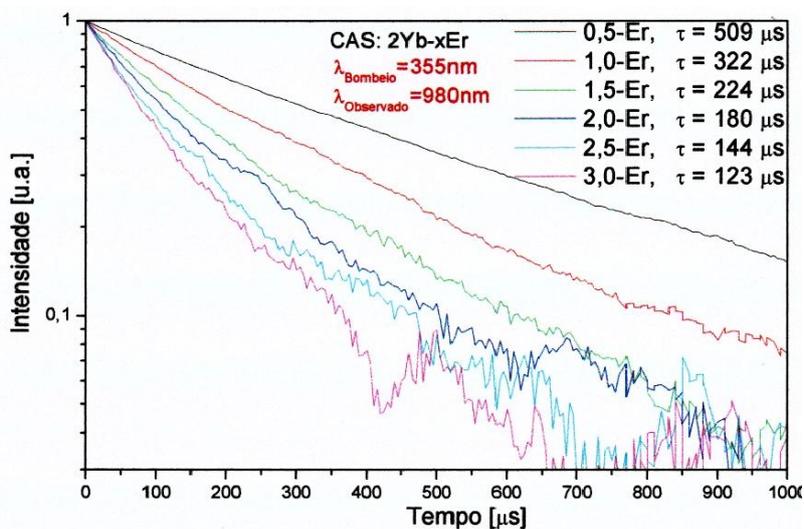


Figura 4.32 – Curvas de decaimento da emissão observada em 980nm para os vidros CAS co-dopados com Er:Yb excitados em 355nm.

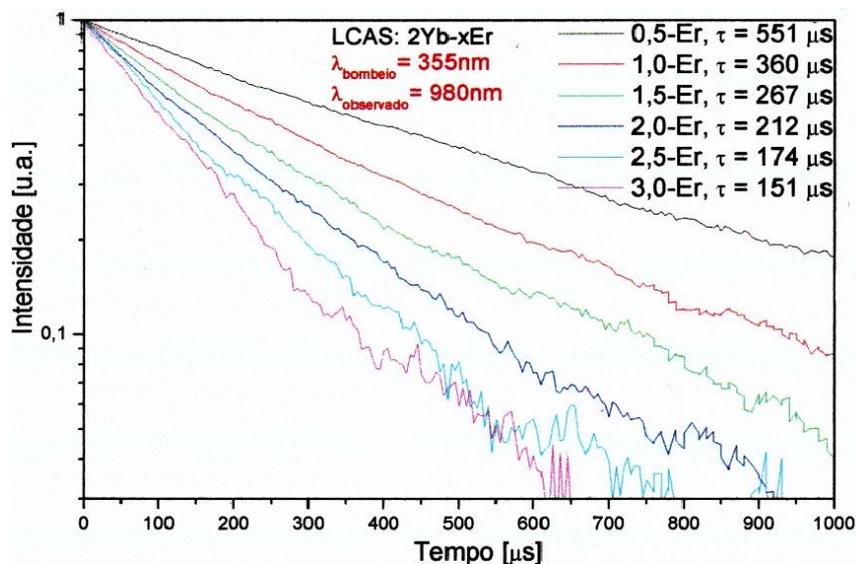


Figura 4.33 – Curvas de decaimento da emissão observada em 980nm para os vidros LSCAS co-dopados com Er:Yb excitados em 355nm.

Nestas figuras podemos observar que os tempos de vida decrescem com o aumento da concentração de érbio. Esse decréscimo com o aumento da concentração de Er ocorre devido ao aumento da transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons de Er^{3+} .

Utilizando a equação 4.1 e os tempos de vida dos vidros dopados apenas com Yb e os tempos de vida dos vidros co-dopados com Er:Yb, observados em 980nm, podemos calcular as taxas de transferência de energia para as duas séries estudadas neste trabalho. A figura 4.34 mostra os valores de η em função da concentração de érbio para as duas séries de vidros. Observamos que os valores de η aumentam com o aumento da concentração de Er^{3+} para os dois vidros, isso ocorre devido à transferência de energia se tornar mais eficiente com o aumento da concentração de érbio. De fato, a taxa de transferência de energia é inversamente proporcional à distância entre os íons doadores e aceptores. Quando estas distâncias diminuem com o aumento da concentração de Er^{3+} a taxa de transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} se torna mais eficiente.

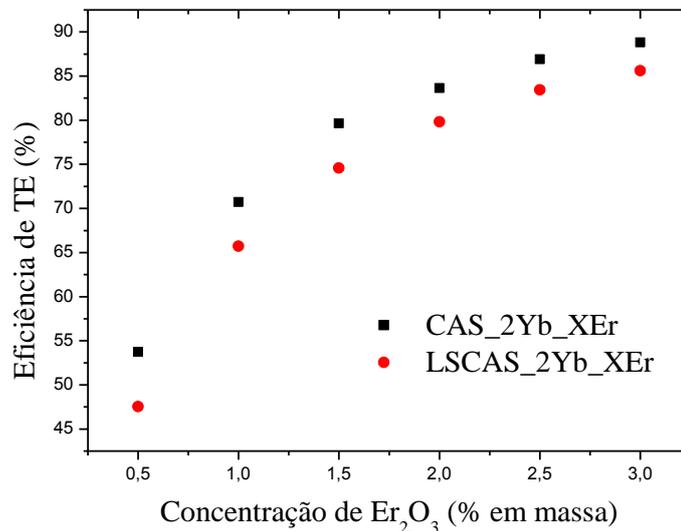


Figura 4.34 – Eficiência de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} em função da concentração de érbio para as amostras CAS e LSCAS co-dopadas com Er:Yb.

Também observamos que η é maior para os vidros CAS do que para os vidros LSCAS. A eficiência do processo de transferência de energia é limitada pela energia de

retorno do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} para o $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} devido à alta probabilidade de ressonância [67]. Este processo depende principalmente da probabilidade de relaxação não radiativa do nível $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} . Quanto maior essa probabilidade de relaxação não radiativa menor é a taxa de energia de retorno e maior será a eficiência da transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} . Logo, a série de vidros CAS, devido a sua maior energia de fônons, possibilita uma maior eficiência da transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} do que a série dos vidros LSCAS.

Concluimos que a série de vidros CAS possibilita uma maior eficiência da transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} do que a série dos vidros LSCAS. Também, devido à sua maior energia de fônons, provoca um aumento da probabilidade de decaimentos não radiativos do estado $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} . Estes dois fatores contribuem para o acréscimo da emissão na região de 1540nm, a qual é de grande interesse principalmente para aplicações nas telecomunicações e produção de lasers.

5 – Conclusões e perspectivas

Realizamos estudos em vidros aluminosilicatos de cálcio com concentrações de 7 e 34% de sílica em massa, dopados com Er^{3+} , Yb^{3+} e co-dopados com $\text{Er}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$, os quais foram preparados em forno a vácuo para eliminar os radicais hidroxilas (OH^-) e assim minimizar os efeitos de absorção óptica na região do infravermelho próximo. As amostras foram caracterizadas quanto as suas propriedades, térmicas, ópticas, termo-ópticas e espectroscópicas.

Os comportamentos dos parâmetros termo-ópticos: coeficiente de expansão térmica, coeficiente térmico do índice de refração e coeficiente térmico do caminho óptico, mostraram-se governados pela composição do vidro base e a dopagem ou a co-dopagem não produzem mudanças significativas nestes parâmetros. Em particular, com o aumento da quantidade de sílica observamos uma redução de 25% nos valores de dS/dT .

Não foram observadas variações nas propriedades térmicas: calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica tanto em função da quantidade de sílica quanto da concentração e tipo do dopante. Os resultados mostraram que a condutividade térmica deste sistema vítreo é no mínimo o dobro da observada para o vidro fosfato (Q-98) utilizado comercialmente como meio ativo de lasers para o infravermelho próximo.

Das medidas de emissão para os vidros co-dopados com Er:Yb, quando excitados em 975nm, verificamos que para os vidros CAS houve uma redução da luminescência na região do visível (*up-conversion*) e um aumento considerável da emissão em 1540nm. Estes resultados estão relacionados com a energia de fônons, que é maior para os vidros CAS, de modo que a probabilidade de decaimentos não radiativos do estado $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$ torna-se maior, provocando o aumento na emissão em 1540nm.

Estudamos os processos de transferência de energia entre íons e calculamos a eficiência da transferência de energia do íon Yb^{3+} para o íon Er^{3+} , dentro das matrizes vítreas, LSCAS e CAS, em função da concentração de Er^{3+} .

A eficiência da transferência de energia do íon Yb^{3+} para o Er^{3+} foi calculada utilizando os tempos de vida de luminescência dos vidros dopados Yb^{3+} com e sem a presença do Er^{3+} . A eficiência da transferência aumenta em função da concentração de Er^{3+} para ambas as séries e se mostra maior para os vidros CAS.

Apesar do aumento nas perdas de energia por transições não radiativas, a maior energia de fônons associada à maior eficiência na transferência de energia são responsáveis pelo significativo aumento observado na emissão em 1540nm para a amostra CAS co-dopada com Er:Yb, fazendo deste sistema um candidato promissor para dispositivos fotônicos operando na região de 1500nm.

Perspectivas de trabalhos futuros

Recentemente, as amostras LSCAS e CAS dopadas com Yb mostraram emissão laser na região de 1 μ m, e estudos de suas propriedades de operação estão sendo realizados no LPCML (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents – Université Claude Bernard – Lyon – France), em parceria com o Departamento de Física da UEM. Os vidros co-dopados com Er:Yb apresentaram bons resultados e novos estudos serão realizados visando a montagem da cavidade para a emissão laser na região de 1,5 μ m e a avaliação de suas propriedades em operação.

Os resultados obtidos abrem novas perspectivas de utilização deste sistema para outros dispositivos fotônicos, como amplificadores ópticos para a área de telecomunicações.

As amostras CAS estão sendo dopadas com outros íons terras-raras visando o estudo das emissões em diferentes regiões do espectro eletromagnético, como por exemplo, a dopagem com Tm e co-dopagem Yb:Tm, as quais apresentam emissão na região de 1,8 μ m, o objetivo é verificar se o aumento da sílica pode também propiciar o acréscimo na emissão para estas amostras.

Referências

1. Fundamentos de Física 4 - Óptica e Moderna - Halliday - Renisck - Walker - 4º Edição - LTC.
2. K. Iga, *Fundamentals of Lasers Optics*, Plenum Press, New York (1994).
3. J. Hecht e D. Teresi; *LASER Supertool of the 1980s*, Ticknor & Filsds, New York, 1982.
4. T. H. Maiman; *Stimulated Optical Radiation in Ruby*. Nature, **187**, 493-494 (1960).
5. E. Snitzer; *Optica Maser Action of Nd^{3+} in a Barium Crown glass*, Phys. Rev. Letters, **7**, 444-446, (1961).
6. M. J. Weber; *Handbook of laser wavelenghts*, CRC, New York.
7. S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito e T. Hanada; *Broadband $1.5\mu m$ Emission of Er^{3+} Ions in Bismuth-based Oxide Glasses for WDM Amplifier*, Journal Lumin, **87**, 670-672 (2000).
8. M. Pollnau; *The route toward a diode-pumped 1-W erbium 3- μm fiber laser*, Journal of Quantum Eletronics, **33**, 1982-1990 (1997).
9. D. J. Ripin, J. R. Ochoa, R. L. Aggarwal e T. Y. Fan; *165-W cryogenically cooled Yb : YAG laser*, Optics Letters, **29**, 18, 2154-2156 (2004).
10. A. Malinowski, A Piper, J. H. V. Price, K. Furusawa, Y. Jeong, J. Nilsson e D. J. Richardson; *Ultrashort-pulse Yb^{3+} -fiber-based laser and amplifier system producing > 25-W average Power*, Optics Letters, **29**, 17, 2073-2075 (2004).
11. G. Lei, J. E. Anderson, K. I. Buchwald, B. C. Edwards, R. I. Epstein, T. T. Murtagh e G. H. Sigel; *Spectroscopic evaluation of Yb^{3+} -doped glasses for optical refrigeration*, IEEE J. Quantum Electron, **34**, 10, 1839-1845 (1998).
12. A. Lucca, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J. L. Doualan, and R. Moncorge; *High-power tunable diode-pumped Yb^{3+} : CaF_2 laser*, Optics Letters, **29**, 16, 1879-1881 (2004).
13. A. M. Farias, *Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb*, Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá (2010).
14. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry (1997).
15. J. Wong e C. A. Angell; *Glass Structure by Spectroscopy*, New York (1976).

16. W.H. Zachariassen; *The atomic arrangement in glass*. J. Am. Chem. Society, **54**, 3841-3851 (1932).
17. E. S. Sheperd, G. A. Rankin e F. E. Wright; American Journal of Science, **28**, 293 (1909).
18. J. E. Stanworth; *On the structure of glass*, J. Soc. Glass Technology, **32**, 154-172 (1948).
19. K. H. Sun; *Glass forming substances*, Glass Ind, **27**, 552 (1946).
20. K. H. Sun; *Aluminate Glasses*, Glass Ind, **30**, 199 (1949).
21. J. R. Davy, *Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 μm* , Glass Technology, **19**, 32-36 (1978).
22. E. V. Uhlmann, M. C. Weinberg, N. J. Kreidl, L. L. Burgner, R. Zanoni, e K.H. Church; *Spectroscopic properties of rare-earth-doped calcium-aluminate-based glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **178**, 15-22 (1994).
23. D. F. De Sousa, L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, A. C. Bento, e L.C.M. Miranda, *On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped low silica calcium aluminate glasses*, Applied Physics Letters, **74**, 7, 908-910 (1999).
24. D. F. De Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, and M.L. Baesso, *Laser emission at 1077 nm in Nd^{3+} -doped calcium aluminosilicate glass*. Applied Physics B- Lasers and Optics, **77**, 1, 59-63 (2003).
25. A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A. C. Bento, M. L. Baesso, A. N. Medina, *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, **352**, 3613- 3617 (2006).
26. T. Moeller; *The chemistry of the lanthanides*, Pergamon, Oxford (1975).
27. Rodica M. Martin; *Reciprocity between Emission and Absorption for Rare Earth Ions in Glass*, Tese de doutorado, Worcester Polytechnic Institute (2006).
28. B. R. Judd, *Optical absorption intensities of rare-earth ions*, Physical Review, **127**, 750-761 (1962).
29. G. S. Ofelt, *Intensities of crystal spectra of the rare-earth ions*, J. Chem. Phys, **37**, 511-520 (1962).
30. D. Jaque, J. C. Lagomacini, C. Jacinto, e T. Catunda; *Continuous-wave diode-pumped Yb :glass laser with near 90% slope efficienc*, Applied Physics Letters, **89**, 121101-121101-3 (2006).

31. J. Ben-Xue, H. Tong-De, W. Yu-Song, L. Wen-Bin, P. Yu-Bai, F. Tao, e Y. Qiu-Hong; *Comparative spectroscopic investigation of Yb-doped YAG, YSAG and YLaO₃ transparent ceramics*, Chinese Physics B, **17**, 3407-3411 (2008).
32. M .J. F. Digonnet, *Rare-earth doped fiber lasers and amplifiers*, New York: Marcel Dekker (1993).
33. B Simondi-Teisseire, B. Viana, D Vivien e A. M. Lejus; *Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer and rate-equations formalism in the eye safe laser material Yb:Er:Ca₂Al₂SiO₇*, Optical Matirials, **6**, 4, 267-274 (1996).
34. F. Auzel, *Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials*. Centre National d'Études des Telecommunications, Paris (1992).
35. W. M. Yen and P.M. Zelzer, "*Laser spectroscopy of solids*". Springer, Berlin (1996).
36. F. Auzel, *Up-conversion and excited state absorption in laser crystal and glasses: advantages and disadvantages*, France Telecom, Paris (1992).
37. D. L. Dexter, *A theory of Sensitized Luminescence in Solids*; Journal of Chemical Physics, **21**, 5, 836-850 (1953).
38. T. Kushida, *Energy transfer and cooperative opitcal in rare-earth doped inorganic material*, Journal of the Physical society of Japan, **34**, 5, 1318-1326 (1973).
39. S. A. Payne, L. K. Smith, J. B. Tassano e W. F. Krupke; *The mechanism of Tm-Ho energy transfer in LiYF₄*, Journal of the Physics Condensed Matter, **4**, 44, 8525-8542 (1992).
40. J. G. Edwards e J. N. Sandoe; *A theoretical study of the Nd: Yb: Er glass laser*, Journal Physics D: Applied Physics, **7**, 1078-1095 (1974).
41. B. C. Hwang, S. Jiang, T. Luo, J. Watson, G. Sorbello e N. Peyghambarian; *Cooperative up-conversion and energy transfer of new high Er³⁺- and Yb³⁺-Er³⁺-doped phosphate glasses*, J. Opt. Soc. Am. B, **17**, 833-839, (2000).
42. D. M. Shi e Q. Qian; *Spectroscopic properties and energy transfer in Ga₂O₃-Bi₂O₃-PbO-GeO₂ glasses doped with Er³⁺ and Tm³⁺*, Physica B, **405**, 2503-2507 (2010).
43. W. J. Zhang, Q. J. Chen, Q .Qian,Q. Y. Zhang e Z .H .Jiang; *Cooperative energy transfer in Tb³⁺/Yb³⁺- and Nd³⁺/Yb³⁺/Tb³⁺-codoped oxyfluoride glasses*, Physica B, **405**, 1062-1066 (2010).

44. F. Auzel; *Emission Stimulee de Er^{3+} dans un verre fluorophosphate*, Comptes Rendus Herdomadaires Des Seanches de L'Academie des sciences serie Bv, **263**, 13, 765 (1966).
45. R. Scheeps; *Up-conversion lasers processes*, Progress in Quantum electronics, **20**, 4, 271-358 (1996).
46. M. F. Joubert; *Photon Avalanche up-conversion in rare earth laser material*, *Optical Materials*, **11**, 181-203 (1999).
47. M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Ouada, H. Mâaref, A. Brenier e B. Champagnon; *Energy transfer processes in $(Er^{3+}-Yb^{3+})$ -codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications*, Materials Science and Engineering C, **26**, 523 – 529 (2006).
48. C. J. da Silva; Efeito térmico e geração de luz visível em amostras vítreas excitadas por radiação no infravermelho. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Maceió (2002).
49. A. Steimacher, *Determinação de propriedade termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido utilizando técnicas de interferometria óptica*. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá (2004).
50. M. Born e E. Wolf, *Principles of Optics*. 1975, Braunschweig: Pergamon Press.
51. A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd^{3+}* , Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá (2008).
52. J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto e J. R. Whinnery, *Long transient effects in lasers with inserted liquids samples*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **9**, 501(1964).
53. Alcir Rosa Nunes, *Avaliação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas do monocristal Nd:YAG em função da temperatura*, Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá (2003).
54. J. A. Sampaio, T. Catunda, A. A. Coelho, S. Gama, A. C. Bento, L. C. M. Miranda e M. L. Baesso; *Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with Er^{3+} and Yb^{3+}* , *Journal non-Crystalline Solids*, **273**, 239-245 (2000).
55. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, e F. C. G Gandra; *Nd_2O_3 doped low silica*

- calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties*. Journal of Applied Physics, **85**, 12, 8112-8118 (1999).
56. J. A. Sampaio and S. Gama, *EXAFS investigation of local structure of Er³⁺ and Yb³⁺ in low-silica calcium aluminate glasses*, Physical Review B, **69**, 104203, (2004).
 57. L. Prod'Homme; *A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses*, Physics and Chemistry of Glasses, **1**, 119-122, (1960).
 58. J. E. Shelby, *Viscosity and thermal-expansion of mixed-alkali sodium-potassium borate glasses*, Journal of the American Ceramic Society, **68**, 155 (1985).
 59. N. G. C. Astrath, M. J. Barboza, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, W. F. Silva, C. Jacinto, T. Catunda, *Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd³⁺-doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements*, Journal of Applied Physics, **106**, 073511-1 a 073511-6 (2009).
 60. S. M. Kaczmarek, T. Tsuboi, M. Ito, G. Boulon e G. Leniec, *Optical study of Yb³⁺/Yb²⁺ conversion in CaF₂ crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter, **17**, 3771-3786 (2005).
 61. M. Engholm, L. Norin e D. Aberg, *Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation*, Optics Letters, **32**, 3352-3354 (2007).
 62. J. A. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminato de calcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃*, Dissertação de Mestrado. Instituto de Física de São Carlos, USP: São Carlos (2001).
 63. M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda e G. Boulon; *Crystal growth, Yb³⁺ spectroscopy, concentration quenching analysis and potentiality of laser emission in Ca_{1-x}Yb_xF_{2+x}*, Journal of Physics-Condensed Matter, **16**, 1501-1521 (2004).
 64. J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama e M. L. Baesso; *Thermo-optical properties of OH-free erbium-doped low sílica calcium aluminosilicate glasses measured by thermal lens technique*, Journal of Non-Crystalline solids, **284**, 210-216 (2001).
 65. M. Liao, L. Hu, Y. Fang, S. Xu e L. Zhang; *Influences of radiation trapping on spectroscopic properties of Er³⁺-doped fluorophosphate glasses*, Journal Optical. Society America B, **24**, 1498-1504 (2007).

66. M. Karasek e J. Kanga; *Numerical analysis of Yb³⁺ -sensitized, Er³⁺ -doped, fiber-ring laser*, IEE Proceedings - Optoelectronics, **145**, 133-137 (1998).
67. M. Ajroud, M. Haouari, H. B. Ouada, H. Mâaref, A. Brenier e B. Champagnon; *Energy transfer processes in (Er³⁺-Yb³⁺)-codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications*, Materials Science and Engineering, **26**, 523-529 (2006).