Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

Marcos Paulo Belançon

Vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com Yb^{3+} e Ce^{3+}: Produção, caracterização e aplicações

Maringá

Janeiro de 2012

Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

Marcos Paulo Belançon

Vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com Yb^{3+} e Ce^{3+}: Produção, caracterização e aplicações

Tese de doutorado submetida ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne

Co-Orientador: Prof. Dr. Yannick Guyot

Maringá

2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

B426v

Belançon, Marcos Paulo
Vidros aluminosilicatos de Cálcio dopados com Yb^{3+} e Ce^{3+}: Produção, caracterização e aplicações / Marcos Paulo Belançon. -- Maringá, 2012.
85 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne.
Co-orientador: Prof. Dr. Yannick Guyot.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.

1. Vidros aluminosilicatos de cálcio - Laser no infravermelho. 2. Vidros aluminosilicatos de cálcio - Lâmpada de luz branca. 3. Vidros ópticos - Luminescência - Terra rara. 4. Diagrama de energia. 5. Espectroscopia óptica. I. Malacarne, Luis Carlos, orient. II. Guyot, Yannick, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed.530.412
MN-0000500

Dedico este trabalho a meus pais, Osmar e Gercina; a minha irmã, Milena; a meu irmão, Marcelo; a sua esposa, Aline; e a minha sobrinha, Ana Helena.

Um jornalista perguntou a Jonas Salk, o descobridor da vacina para a poliomielite: *A quem pertence a patente dessa vacina?*

E sua resposta foi: *A ninguém. Você poderia patentear o sol?*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao professor Luis Carlos Malacarne, que foi meu orientador da graduação até a presente tese, por quem tenho um profundo respeito e admiração, não apenas pela contribuição fundamental para a minha formação, mas também pela amizade e ajuda nas escolhas que me conduziram até aqui.

Ao professor Mauro Luciano Baesso, sobretudo por tornar possível a realização do estágio "sandwish", que foi fundamental para este trabalho.

Aos demais professores do grupo de espectroscopia fotoacústica e fototérmica, que sempre estiveram dispostos a ajudar: Antonio Carlos Bento, Antonio Medina Neto, Francielle Sato, Jurandir Hillmann Rohling e Nelson Guilherme Castelli Astrath.

Ao professor Yannick Guyot por ter, efetivamente, dirigido o trabalho de pesquisa relacionado aos vidros com Itérbio incorporado. Seus conhecimentos de espectroscopia, e mais especificamente sobre o íon em questão, foram fundamentais, e posso dizer sem sombra de dúvida que quase tudo que eu aprendi sobre espectroscopia é resultado da experiência de trabalho que tivemos durante o estágio no LPCML. Agradeço também pela paciência inicialmente necessária com meus conhecimentos de espectroscopia e pouca habilidade com o idioma francês.

Ao professor George Boulon, coordenador francês do projeto de cooperação, pela oportunidade e pela ajuda na conclusão dos trabalhos.

Aos professores Luis Humberto da Cunha Andrade e Sandro Marcio Lima, da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, pelas discussões desde o início do doutorado e pela ajuda nas primeiras semanas em Lyon.

Aos professores Alain Brenier, Anne-Marie Jurdic, Laurent Grosvalet e Stephan Guy, de Lyon, que dirigiram ou ajudaram na realização dos trabalhos no laboratório.

Aos professores de outros grupos de pesquisa que contribuíram diretamente para a minha formação, lecionando disciplinas, ou com quem desenvolvi algum trabalho durante o doutorado: Ervin Kaminski Lenzi, Ivair Aparecido dos Santos, Luiz Fernando Cótica, Luiz

Roberto Evangelista e Rênio dos Santos Mendes.

Aos amigos, pela companhia, apoio e inúmeros momentos de descontração, dentro ou fora da universidade: Daniel Matos, Gustavo Sanguino Dias, Gustavo Lukasievicz, Haroldo Valentin Ribeiro, Leandro Herculano, Luiz Gustavo Davanse da Silveira, Nilson Evilásio de Souza Filho, Paulo Caldas Ribeiro Ramon, Roberto Rossato e Rodolfo Teixeira de Souza.

Aos amigos com quem compartilhei horas de laboratório: Aline Milan Farias, Giselly dos Santos Bianchi, Gutierrez Rodrigues de Morais, José Renato Marques Viana, Junior Reis Silva, Marcelo Sandrini, Marcio José Barboza, Robson Ferrari Muniz e Vitor Santaella Zanuto.

Aos veteranos do grupo, que me ajudaram ou contribuíram de alguma forma no início da minha pós-graduação: Andressa Novatski, Elizandra Sehn, Franciana Pedrochi, Francielle Sato e Paulo Roberto Borba Pedreira. Em especial a Alysson Steimacher, que iniciou o trabalho a respeito dos vidros dopados com Itérbio.

A Ana Maria Haddad Zavadinack, pelo esforço em revisar este texto.

A CAPES e ao programa CAPES/COFECUB, pelas bolsas de estudo. Ao CNPQ e a Fundação Araucária, pelo suporte financeiro a pós-graduação em física da Universidade Estadual de Maringá.

Sumário

Resumo **3**

Abstract **4**

1 Introdução **5**

1.1 Os metais de terras-raras 7

1.2 Cristais, cerâmicas e vidros 10

2 LSCAS e CAS dopados com Itérbio **14**

2.1 Lasers no infravermelho 14

2.1.1 Cavidades ópticas 18

2.2 Yb:CAS e Yb:LSCAS 25

2.2.1 Fabricação das amostras 25

2.2.2 Absorção óptica 26

2.2.3 Tempo de vida, “self-trapping” e “self-quenching” 29

2.2.4 Espectros de emissão e excitação 33

2.2.5 Seção de choque 41

2.2.6 Espectroscopia resolvida em frequência 43

2.2.7 Diagramas de energia 44

2.2.8 Cavidade laser 49

2.3 Conclusão 50

3 LSCAS e CAS dopados com Cério **52**

3.1 Introdução 52

3.1.1 Materiais dopados com Cério 52

3.1.2 Fontes de luz branca convencionais 54

3.1.3 Lâmpadas do século XXI 55

3.2 Procedimento experimental e resultados 63

3.2.1 Efeito da concentração de sílica, codopagem com Lítio e tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio. 64

3.3 Conclusão 74

Considerações finais **77**

Resumo

Vidros são materiais fundamentais para a construção de diversos dispositivos ópticos: lasers, lâmpadas, fibras e amplificadores são os príncipais exemplos. A crescente demanda industrial por estes e outros dispositivos é a motivação para o grande número de pesquisas desenvolvidas nessa área. Neste trabalho focamos nossa atenção no estudo das propriedades ópticas de vidros aluminosilicatos de Cálcio dopados com Cério ou Itérbio, dois íons da família das terras raras. Medidas de absorção óptica, tempo de vida, emissão óptica, excitação óptica e luminescência resolvida em frequência foram realizadas. Ao incorporar o Cério na matriz aluminosilicato com baixa concentração de Silica, verifica-se uma incomum luminescência dos íons Ce^{3+} no amarelo, que pode ser utilizada para a geração de luz branca. Nesse vidro investigamos a influência da adição de Lítio e do tratamento térmico em atmosfera redutora sobre essas propriedades. Os vidros com Itérbio incorporado, por sua vez, foram fabricados com o intuito de avaliar a possível emissão laser na região do infravermelho, em torno de $1\mu m$. As propriedades espectroscópicas desse vidro se mostraram favoráveis, e para confirmar isso realizamos o teste em uma cavidade óptica do tipo "end-pumping". Obtivemos a emissão laser esperada e o desempenho observado foi classificado como satisfatório. O estudo desses vidros mostrou que amostras com baixa concentração de Sílica possuem uma estrutura particular, caracterizada por uma distribuição de sítios, incluindo alguns com campo cristalino muito intenso. Essa particularidade é responsável pela incomum luminescência no amarelo do Ce^{3+} e também pela larga banda de emissão do Yb^{3+} observada utilizando essa matriz.

Abstract

Glasses are essential materials for the construction of various optical devices: lasers, white light sources, and fiber amplifiers are the main examples. The increasing industrial demand for these and other devices is the motivation for the large number of research in that field. In this thesis we focus our attention on the study of optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with Cerium or Ytterbium, two ions of the rare earth series. Measurements of optical absorption, lifetime, optical emission, optical excitation and luminescence resolved in frequency were performed. By incorporating cerium, aluminosilicate matrix with low silica concentration has exhibited an unusual luminescence of Ce^{3+} ions in the yellow region, which can be used to generate white light by pumping the sample with a blue led. In this glass we have investigated the effect of adding lithium and the influence of an heat treatment under a reducing atmosphere on these properties. Ytterbium doped samples, in turn, were made to investigate the possible laser emission in the infra-red region, around $1\mu m$. The spectroscopical properties of this glass were in favor to produce laser emission. To confirm that, we perform the test in an end-pumping optical cavity. We obtained the laser emission as expected, and the observed performance was classified as satisfactory. The study showed that these glass with low silica concentration have a particular structure, characterized by a distribution of sites, including several that present an very intense crystal field. This peculiarity is responsible for the unusual yellow luminescence of the Ce^{3+} ions and also by the broad emission band of the Yb^{3+} ions in this glass host.

Capítulo 1

Introdução

James Clerk Maxwell unificou a eletricidade e o magnetismo em 1864[1]. Ao mesmo tempo ele demonstrou matematicamente a existência de ondas eletromagnéticas e que essas se propagavam com a velocidade da luz. As pesquisas nessa área foram intensificadas durante as décadas seguintes[2], acelerando o desenvolvimento da ciência e de tecnologias. O trabalho de dezenas de alguns dos maiores gênios da humanidade culminou na conclusão de que ondas eletromagnéticas existem. A luz visível corresponde a uma pequena faixa desse espectro de frequências eletromagnéticas e este vasto espectro pode ser explorado de diversas maneiras[3], como ilustra a figura 1.1.

Podemos, por exemplo, usar a faixa de frequências conhecida como ultravioleta (UV) para "enxergar" as moléculas, ou frequências mais altas como os raios-x para os átomos e raios-γ

[1] Até essa época os fenômenos elétricos e magnéticos eram tratados por teorias independentes, não se conhecendo a relação entre campos elétricos e magnéticos.

[2] Isso pode ser facilmente constatado ao observarmos a lista de físicos que receberam o prêmio Nobel pelas suas pesquisas nessa área, desde o surgimento do prêmio em 1901: Wilhelm Conrad Rontgen (1901), Hendrik Lorentz e Pieter Zeeman (1902), Antoine Henri Becquerel, Pierre Curie e Marie Curie (1903), Philipp Eduard Anton von Lenard (1905), Albert Abraham Michelson (1907), Gabriel Lippmann (1908), Guglielmo Marconi e Karl Ferdinand Braun (1909). Ou seja, 7 dos 10 primeiros prêmios foram dados a pesquisas envolvendo radiação eletromagnética, padrão que persistiu por mais algumas décadas.

[3] Pode-se perguntar porque o espectro foi e é explorado. Essa questão pode ser reduzida a uma questão mais geral, do tipo "por que o homem precisa criar ou inventar coisas?". Tratar a origem do processo criativo humano não faz parte dos objetivos deste trabalho.

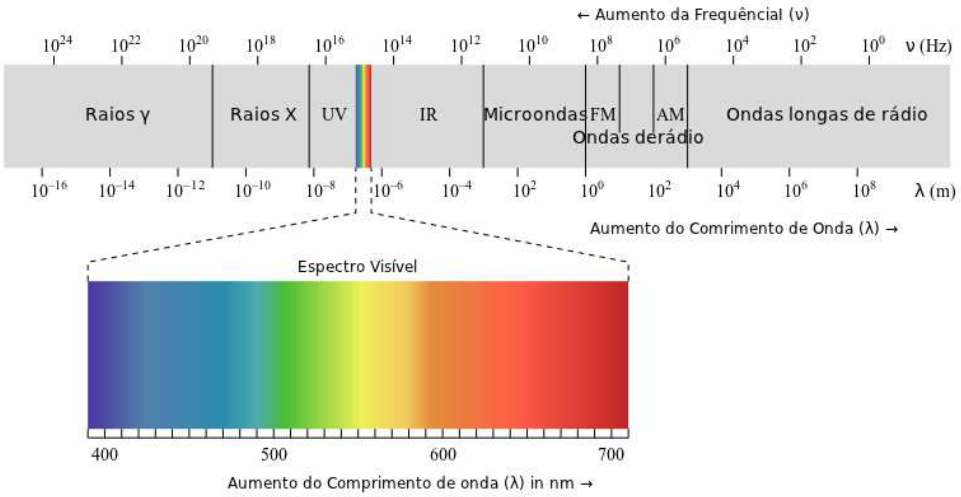

Figura 1.1: *O espectro eletromagnético (Wikimedia commons, 2011).*

para os núcleos atômicos. O intervalo de frequências que compõe o infra-vermelho possui faixas que são utilizadas em telecomunicações, aplicações biomédicas, como em cirurgias à laser, e industriais, como no corte de precisão feito por lasers de alta potência.

O espectro eletromagnético visível, por nós humanos, compreende uma estreita faixa, com comprimentos de onda entre 400 nm e 700 nm, do violeta ao vermelho. Em 1879, Thomas Edison conseguiu construir lâmpadas elétricas que podiam funcionar por 48 horas ininterruptas, e nas festas de fim de ano, pela primeira vez, uma rua foi totalmente iluminada por esse tipo de dispositivo. Quase um século depois, as lâmpadas elétricas estavam por toda parte[4].

Como discutiremos em mais detalhes depois, descobertas recentes evidenciam que as diferenças entre os espectros solar e das lâmpadas artificiais afetam a taxa de produção de melatonina nos seres vivos. Por isso, além de fundamental para a vida como a conhecemos, a luz solar gera sutis efeitos na fisiologia de plantas e animais que só agora estão sendo

[4]O livro "World Energy Outlook 2009", publicado pela "International Energy Agency", contém um extenso relatório sobre a origem, o consumo e a distribuição de energia no planeta. Os dados do relatório indicam que, naquele ano, mais de 130 anos depois da invenção de Thomas Edison, aproximadamente 25% da população mundial ainda não tem acesso a energia elétrica. Por isso a afirmação de que "quase um século depois as lâmpadas estavam por toda parte" não é muito modesta, nem muito pretenciosa.

conhecidos.

Pelas motivações apresentadas, há o interesse no desenvolvimento de materiais ópticos para as mais diversas aplicações, da construção de lasers de alta potência até o desenvolvimento de lâmpadas com um balanço de cores ideal, semelhante à luz do sol. Boa parte desses dispositivos são desenvolvidos baseados nas propriedades eletrônicas de algum metal da família dos terras raras[5].

1.1 Os metais de terras-raras

Apesar do nome, os quinze elementos que compõe o grupo dos terras-raras podem ser considerados abundantes. O termo "raro" foi atribuído no contexto de pelo menos um século atrás, quando apenas alguns países europeus exploravam esses minerais, somente encontrados até então na Escandinávia.

Hoje, sabe-se que países como Brasil, Índia e China possuem grandes reservas de terras-raras, ou pelo menos de alguns dos elementos que compõe este grupo. Entretanto, em 1992 o então líder chinês Deng Xiao Ping analisou a questão e concluiu: "O Oriente Médio tem petróleo, a China terá os terras raras". Hoje o país é responsável por 98% da produção dessa matéria prima, utilizada para a construção de amplificadores, lasers, lâmpadas, etc.

Estrutura Eletrônica

As propriedades únicas dos terras-raras se justificam pela distribuição eletrônica de seus elementos, que possuem números atômicos de 57 a 71, do Lantânio ao Lutécio, respectivamente. O gás nobre mais próximo dos lantanídeos é o Xenônio, que possui número atômico $Z = 54$, ficando portanto com todas as suas camadas eletrônicas completamente preenchidas, sendo: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$. Os elementos com $57 \leq Z \leq 70$,

[5]Existem diferentes definições de quais elementos compõem o grupo dos terras-raras. A definição do IUPAC considera que fazem parte do grupo os lantanídeos mais o Escândio e o Ítrio, pois estes elementos possuem propriedades químicas semelhantes. Entretanto, em espectroscopia o termo costuma se referir aos Lantanídeos com $Z > 57$, ou seja, todos exceto o Lantânio.

quando isolados, possuem essa mesma estrutura acrescida dos níveis subsequentes $6s^2, 4f^N$, e o Lutécio ($Z = 71$) possui também o nível $5d^1$.

Quando incorporado a um composto as terras-raras assumem as valências 2+, 3+ ou 4+ e preferencialmente os elétrons removidos são aqueles do nível $6s^2$. Dessa forma, por exemplo, o La^{3+} se torna um isoeletrônico do Xenônio[6], o Ce^{3+} possui um elétron adicional $4f^1$ e assim sucessivamente.

Como as camadas $5s$ e $5p$ são externas à camada $4f$, todas as transições eletrônicas entre níveis da camada $4f$ em um terra-rara são blindadas[7], mais significativamente em alguns íons do que em outros. O Ce^{3+} é uma das excessões, que apresenta além de uma transição interna, dentro da camada $4f$, uma segunda transição entre as camadas $4f - 5d$. Como a camada $5d$ não está blindada, ela é fortemente influenciada pelo campo cristalino da matríz.

A configuração $4f^N$ de um terra rara é composta por um determinado número de estados eletrônicos. Um elétron pode ser excitado para outras camadas, como a 5d ou até mesmo a 5g, e também pode ser excitado para outro estado $4f^N$. As posições dos níveis de energia dependem de várias interações entre elétrons, podendo ser encontradas a partir da análise dos espectros de emissão e excitação com o auxílio de soluções aproximadas da equação de Schrodinger para os íons livres.[2]

O primeiro estudo sistemático dos diagramas de energia dos lantanídeos foi desenvolvido por Dieke e Crosswhite em 1963, sendo os resultados publicados por Dieke em sua monografia de 1968. Um resultado importante deste trabalho é o agora popular "Diagrama de Dieke", que mostra as posições dos níveis de energias de todos os lantanídeos trivalentes incorporados a determinados cristais. Veja a figura 1.2.

Como podemos ver pelo diagrama de Dieke, nem sempre é fácil obter os diagramas de

[6]O Lantânio possui número atômico Z=57, portanto o La^{3+} possui 54 elétrons, como o Xenônio.

[7]Em um interessante trabalho de 1941[1], Mayer utilizou uma aproximação de campo médio para estimar o comportamento da função de onda da camada $4f^N$, em função de N. Com isso ele demonstrou que a medida que Z aumenta o poço de potencial se torna mais fundo, fino, e se desloca na direção do núcleo atômico. Entre o Lantânio e o Neodímio, por exemplo, a posição se desloca de $0.22A$ para $0.17A$, e a profundidade aumenta de $101eV$ para $147eV$.

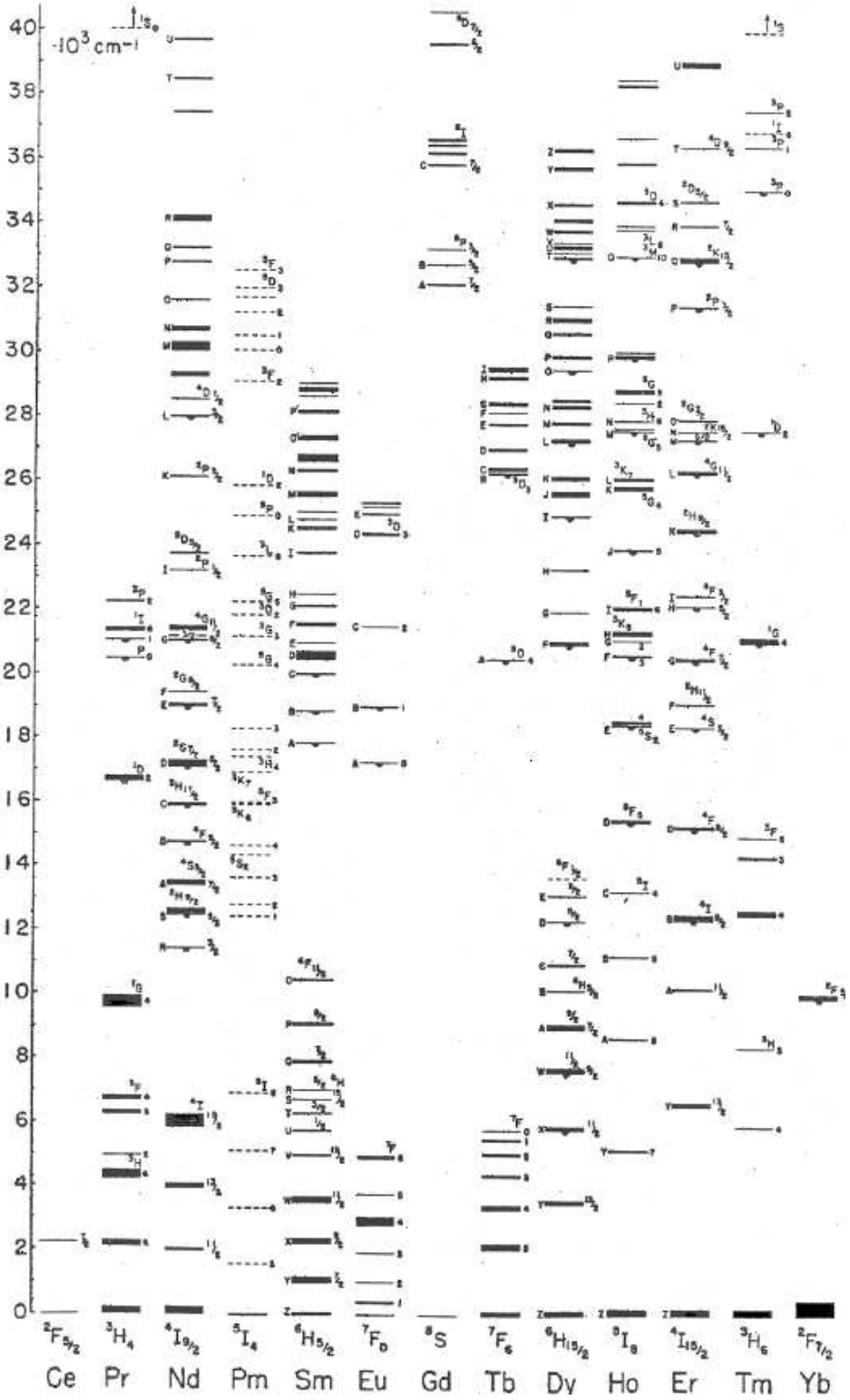

Figura 1.2: *Diagrama de Dieke para os níveis de energia dos lantanídeos trivalentes ([3], pg 25).*

energia de determinados íons. Em geral, esse processo parte do diagrama de energia do íon livre e os níveis de energia são identificados como degenerêcencias desse diagrama. Veja o exemplo ilustrado na figura 1.3.

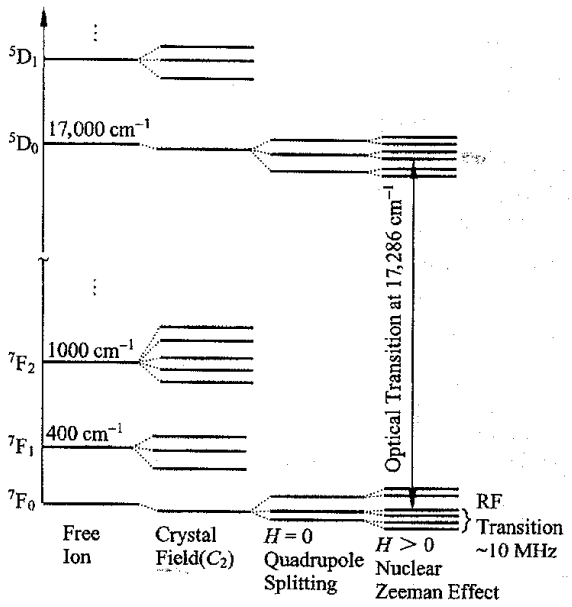

Figura 1.3: *Ilustração das degenerências no diagrama de energia do* $Eu^{3+} : LaF_3$ *([3], pg 76).*

Os diagramas discutidos nessa seção foram obtidos para cristais, que por definição são formados pela repetição de uma unidade fundamental. Por isso cristais ópticos dopados com terras raras normalmente apresentam apenas um diagrama de energia associado. Matrízes diferentes, como os vidros, podem apresentar dois[4] ou mais diagramas, ou seja, sítios com diferentes espectros de emissão.

Nesses casos, além da dificuldade natural de se construir o diagrama de energia, tem-se o desafio de "deconvoluir" os espectros de diferentes sítios, que podem aparecer "embaralhados". Existem casos em que é impossível identificar cada um dos diagramas.

1.2 Cristais, cerâmicas e vidros

Pesquisas sobre materiais dopados com terra-raras, para aplicações ópticas, tratam predominantemente do estudo de monocristais[5–10]. Entretanto, cerâmicas e vidros geralmente

são produzidos com mais facilidade, em tamanhos maiores, por processos mais simples e baratos quando comparados ao processo de fabricação da maioria dos monocristais. Entretanto, muitos cristais são utilizados comercialmente há várias décadas, como é o caso do "Ytrium Aluminum Garnet"(YAG)[8], e por isso o custo de fabricação não é alto.

Podemos resumir as diferenças estruturais entre cristais, cerâmicas e vidros[9], observando por exemplo a família de compostos formados pela sílica (SiO_2), uma das substâncias mais abundantes na superfície terrestre. Na figura 1.4 temos uma representação de uma das possíveis estruturas cristalinas formadas pelo SiO_2. Um material com estrutura uniforme como essa é um monocristal.

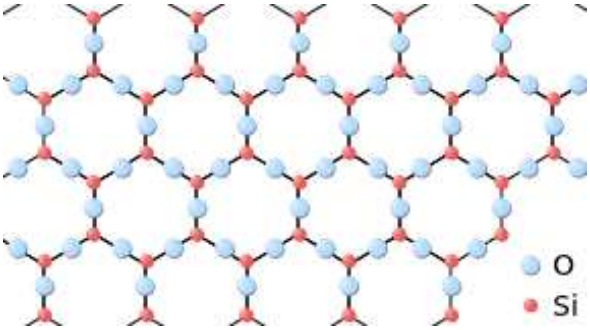

Figura 1.4: *Representação bidimensional da estrutura do quartzo, a forma cristalina mais abundante da sílica (Chemical structure of quartz, Wikimedia Commons, 2011).*

O SiO_2 pode cristalizar-se em diversas outras fases, e ainda pode ser fundido para se obter uma estrutura amorfa, que chamamos de vidro. Isso ocorre na natureza quando um raio atinge areia formada predominantemente por pequenos cristais de quartzo, que atingem uma temperatura de pelo menos 1800^oC e, num processo que dura cerca de um segundo, são rapidamente resfriados. As rochas formadas são chamadas de "fulguritos", podem ter de

[8]Esse cristal óptico é utilizado como meio ativo de laser há décadas, sendo utilizado também em outras aplicações, como na geração de luz branca.

[9]Discutimos aqui, sucintamente, apenas alguns aspectos estruturais que serão úteis na interpretação dos resultados apresentados nos capítulos seguintes deste trabalho. Para uma revisão mais detalhada, principalmente sobre os vidros, deixamos como sugestão as teses de doutorado de Juraci Sampaio, Jurandir Hillman Rohling e Alysson Steimacher, todas desenvolvidas também no "Grupo de estudo dos fenômenos fototérmicos" (GEFF) da UEM.

centímetros até alguns metros de comprimento, e sua forma é um retrato do raio no instante em que ele toca o chão. A figura 1.5 contém um esquema bidimensional da estrutura do quartzo fundido.

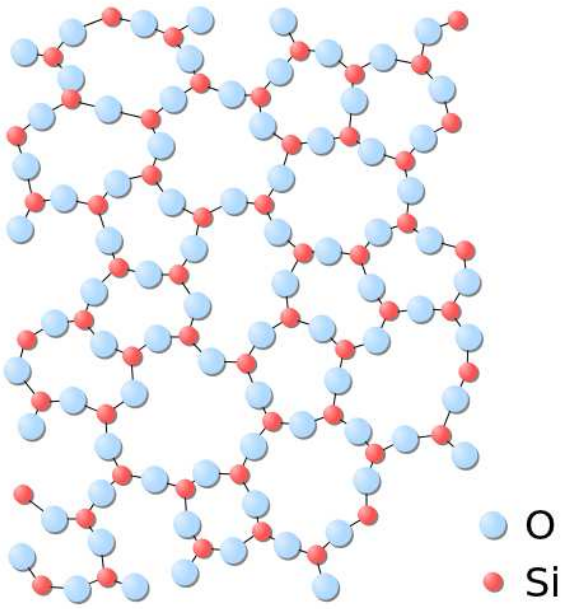

Figura 1.5: *Representação bidimensional da estrutura do quartzo fundido, ou sílica amorfa (The amorphous structure of glassy Silica in two-dimensions, Wikimedia Commons, 2011).*

Uma cerâmica, por sua vez, consiste de um sólido composto de grãos de algum monocristal. Em linhas gerais, a vantagem das cerâmicas com relação aos monocristais está no processo de fabricação, mais rápido e simples. Resumidamente, por algum processo prepara-se um pó contendo pequenos grãos cristalinos que, se compactados juntos, formam um sólido que chamamos de cerâmica.

Em se tratando de aplicações ópticas, as cerâmicas têm recebido crescente atenção, sobretudo após a fabricação de cerâmicas transparentes. Em 1990[11] pesquisadores desenvolveram uma cerâmica de YAG para aplicações ópticas, mas a qualidade do material ainda era insuficiente para se obter emissão laser. Em um interessante trabalho de 2002[12], uma cerâmica nanocristalina de YAG dopada com Nd^{3+} com alta qualidade óptica foi produzida, e suas propriedades comparadas às do cristal. A eficiência da emissão laser em 1064 nm, em uma cavidade bombeada em 807 nm, foi de 30% para a cerâmica e 34% para o cristal.

Existem diversas famílias de vidros ópticos, cada uma com propriedades térmicas e mecânicas, energia de fônons, custo e processo de fabricação diferentes, que podem favorecê-la em uma ou outra aplicação. O "grupo de estudo dos fenômenos fototérmicos"(GEFF), da Universidade Estadual de Maringá (UEM), trabalha há mais de quinze anos com uma matriz vítrea baseada no sistema $Al_2O_3 - CaO - SiO2 - MgO$, chamada "low silica calcium aluminosilicate" (LSCAS). Esse vidro, produzido por um processo a vácuo, possui alta transparência em uma larga faixa espectral que vai do UV até o infravermelho[13] em torno de $5\mu m$, alta dureza e difusividade térmica, baixa energia de fônons, entre outras propriedades desejáveis para o meio ativo de um laser. Mais recentemente, o grupo começou a estudar esse sistema vítreo com diferentes concentrações de sílica[14], sendo que alguns trabalhos já foram desenvolvidos sobre a matriz "calcium aluminosilicate" (CAS), que possui alta qualidade óptica somada a diferenças na basicidade[10][15], que a tornam mais uma importante linha de estudo do grupo.

Este trabalho consiste no estudo dos vidros CAS e LSCAS com dois íons diferentes incorporados, Cério ou Itérbio, que são o primeiro e o último elementos da série dos lantanídeos. O Itérbio possui o diagrama de energia mais simples entre todas as terras-raras, com uma emissão característica em torno de 1 μm, região onde lasers de Neodímio são extensivamente utilizados. Esse é o tópico discutido no capítulo 2 da presente monografia.

O Cério trivalente, por sua vez, possui uma transição 4f-5d, que é o foco do capítulo 3 deste trabalho. O intervalo de energia dessa transição corresponde a um largo espectro de luminescência, centrado entre o UV e o vermelho, dependendo de como o campo cristalino da matriz afeta a camada eletrônica 5d.

[10] A basicidade é uma propriedade ligada a capacidade do oxigênio de doar carga negativa para a matriz. Quando um óxido polivalente (como o Itérbio, que pode assumir as valências Yb^{3+} e Yb^{2+}) é incorporado a uma matriz vítrea, a razão entre as populações de cada íon varia em função da basicidade.

Capítulo 2

LSCAS e CAS dopados com Itérbio

O íon de Yb^{3+} é utilizado para a construção de lasers no infravermelho, com comprimento de onda em torno de 1 μm[9]. Como veremos em detalhes nas seções a seguir, lasers nessa região espectral historicamente se baseiam no íon Nd^{3+}. Por isso, contextualizamos a importância desse tipo de estudo, discutindo as diferenças entre os dois íons e demonstrando também por que o interesse no Yb^{3+} cresceu muito nos últimos anos[16].

2.1 Lasers no infravermelho

Lasers de Nd^{3+} são fabricados comercialmente há décadas[1]. Ainda utilizados hoje, os primeiros lasers desse tipo foram construídos baseados em lâmpadas como fontes de bombeio. Como os íons de Nd^{3+} absorvem uma pequena parte dos espectros, uma quantidade de energia significativa é dissipada, gerando inclusive complicações técnicas com o calor gerado dentro da cavidade. Isso limita a potência, a estabilidade e a qualidade do perfil do feixe, comprometendo-o em determinadas aplicações.

Em 1963, Newman[18] estudou as propriedades de um cristal dopado com Nd^{3+}. Em seu trabalho, pela primeira vez, as lâmpadas foram substituídas por um diodo, e o autor constatou que o tamanho e simplicidade da estrutura dessa montagem tornariam possível

[1]Uma revisão histórica sobre as 3 primeiras décadas do Laser pode ser encontrada no trabalho "Diode Laser-Pumped Solid-State Lasers"[17].

construir lasers menores, totalmente sólidos, mais eficientes, o que aumentou ainda mais o potencial comercial dos lasers baseados no Nd^{3+}.

Alguns anos depois, em 1968, Ross publicou seu trabalho "YAG laser operation by semiconductor laser pumping"[19], no qual ele obteve emissão laser do Nd:YAG a 1064 nm, utilizando um laser de diodo resfriado a 170 K como bombeio, o que foi necessário para que o comprimento de onda do bombeio coincidisse com o pico de absorção do Nd:YAG a 867 nm.

A construção de novos lasers de diodo, mais potentes, com comprimentos de onda coincidindo com os picos de absorção do Nd^{3+}, somado à possibilidade de dobrar, triplicar ou quadruplicar a frequência natural da emissão[2], fez esse tipo de laser se tornar um sucesso. As aplicações comerciais vão desde tratamentos médicos e odontológicos até corte de metais, com potência atingindo centenas de megawatts ao operar em modo pulsado ou até a casa dos 100 watts em modo contínuo.

Em termos de meio ativo de laser, o Yb^{3+} é o concorrente direto do Nd^{3+}, pois ambos luminescem em torno da mesma região espectral, com o detalhe de que as bandas de excitação são bem diferentes[9]. Enquanto os lasers de Nd:YAG são bombeados em 807.5 nm, o Yb:YAG pode ser bombeado em 940 nm ou 980 nm[9], obtendo-se emissão laser em 1030 nm. Essa propriedade do Yb:YAG é importantíssima, pois, dobrando a frequência, pode-se obter luz laser em 515 nm, tornando esse dispositivo um candidato para substituir os lasers de Argônio que operem em 514.5 nm.

Os diagramas destes dois íons possuem diferenças fundamentais[9]: Lasers de Nd^{3+} e Yb^{3+} operam como um "sistema de quatro níveis" e um "sistema de quase três níveis", respectivamente. Em um sistema de três níveis a transição laser termina no estado fundamental, com isso as bandas de absorção e emissão se sobrepõem, e com a cavidade em operação a parte não excitada do meio ativo reabsorve fótons que acabaram de ser emitidos. Por isso, um laser de três níveis só funciona se mais de 50% dos íons estiverem no estado excitado, o

[2]No caso do Nd:YAG, o comprimento de onda natural do laser é 1064 nm e utilizando o segundo, terceiro ou quarto harmônico pode-se obter emissão laser a 532 nm, 355 nm ou 266 nm.

que pode requerer alta potência de bombeio.

Em um sistema de quatro níveis, a transição laser ocorre para um nível localizado acima do estado fundamental e esse nível perde sua população rapidamente por interações de multi-fônons. Com isso não há reabsorção, diminuindo a potência mínima necessária para ocorrer a inversão de população.

Como mencionamos a pouco, o Yb funciona como um "sistema de quase três níveis", que é uma situação intermediária entre os sistemas de 3 e 4 níveis. Em um sistema desse tipo, a transição laser ocorre para um nível muito próximo ao estado fundamental, de maneira que a temperatura ambiente a agitação térmica mantém uma certa população nesse nível. Na figura 2.1 podemos ver um esquema com as diferenças entre as três situações.

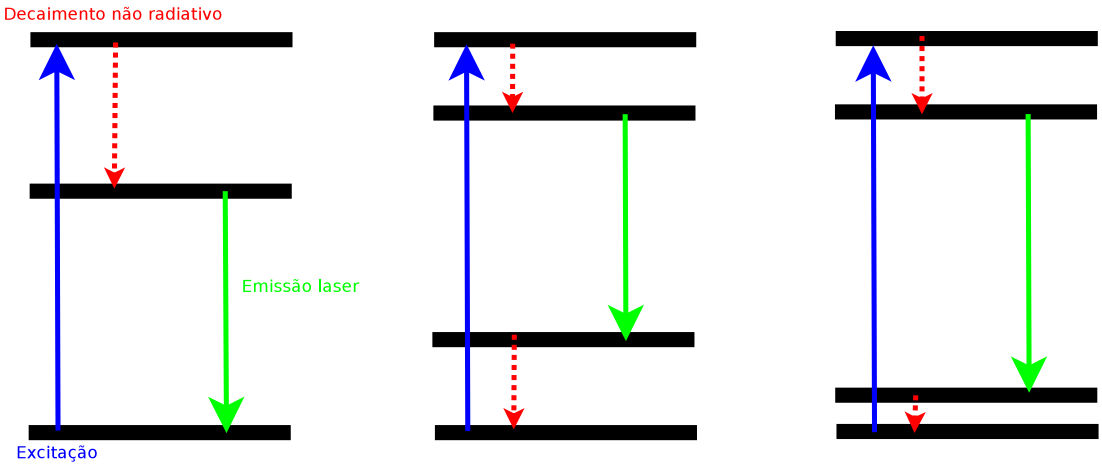

Figura 2.1: *Da esquerda para a direita: sistema de três níveis, sistema de quatro níveis e sistema de "quase três níveis". Em um sistema de quase três níveis, o estado final da transição laser encontra-se mais populado devido a proximidade do nível fundamental, o que requer maior potência de bombeio para que ocorra a inversão de população.*

Essa desvantagem do Yb com relação ao Nd pode ser compensada por outras propriedades. Em geral, quanto maior a diferença de energia entre os fótons absorvidos e emitidos, o que chamamos de defeito quântico, maior será a energia perdida na forma de calor. Tomando o YAG como exemplo, o deslocamento Stokes[3] do Yb:YAG (940 nm para 1030 nm) é muito

[3] "Deslocamento Stokes" é a distância espectral entre os máximos de absorção e emissão. Geralmente o

menor do que do Nd:YAG (807.5 nm para 1064 nm)[4]. Na figura 2.2 temos os diagramas de energia dos dois íons quando incorporados ao cristal de YAG, onde também podemos notar outra vantagem do Itérbio que é a inexistência de reabsorção de estado excitado. Por isso geralmente o Yb se apresenta mais eficiente que o Nd[5].

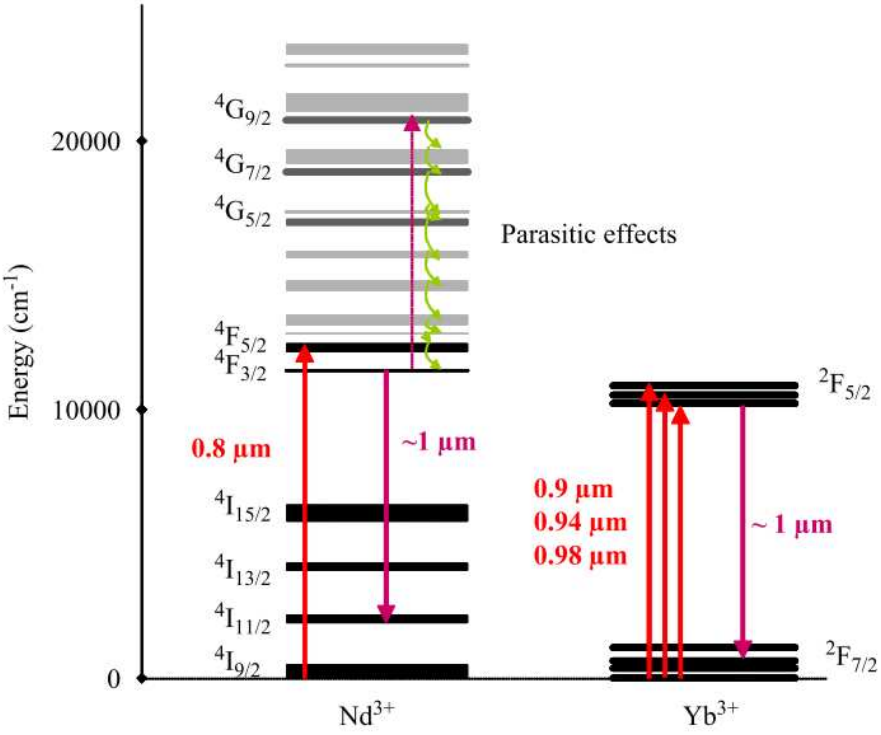

Figura 2.2: *Diagrama de energia do Neodímio (esquerda) e do Itérbio (direita) incorporados ao cristal de YAG[9].*

Temos por objetivo a caracterização espectroscópica dos vidros CAS e LSCAS com Yb^{3+} incorporado e o teste de cavidade desses materiais como meio ativo para laser. Com tal objetivo em mente, na seção a seguir descrevemos sucintamente a construção e o funcionamento de uma cavidade óptica.

comprimento de onda de emissão é mais curto do que o de absorção, quando o inverso ocorre chamamos este efeito de "Deslocamento Anti-Stokes".

[4]Nos mais modernos lasers de Nd:YAG a potência de saída é limitada por uma questão térmica, ou seja, mesmo que seja possível aumentar a potência de bombeio isso não pode ser feito porque o meio ativo já atingiu o limite de calor que pode ser dissipado.

[5]Na literatura, o melhor desempenho que encontrado para o Yb e o Nd foram 92%[20] e 70%[21], respectivamente.

2.1.1 Cavidades ópticas

Uma cavidade óptica consiste em um conjunto de espelhos arranjados de maneira a produzir ressonância em uma onda eletromagnética, seja no ultravioleta, visível ou infravermelho. As primeiras cavidades foram desenvolvidas para a construção do Maser, no qual a onda amplificada possui comprimento de onda da ordem de centímetros, e portanto é relativamente fácil construir uma cavidade que gera ressonância apenas na frequência desejada.

Charles Hard Townes e Arthur Leonard Schawlow propuseram em 1958 um novo tipo de cavidade, na qual são utilizados dois espelhos[6] para fazer os fótons atravessarem o meio ativo milhões de vezes antes de sairem da cavidade. Esse arranjo foi fundamental para que as cavidades amplificadoras de comprimentos de onda muito pequenos, como o visível, fossem construídas.

O primeiro laser foi posto em operação em 16 de maio de 1960, por Theodore Maiman. Utilizando o modelo proposto dois anos antes, Maiman utilizou um Rubi[7] bombeado por uma lâmpada helicoidal "flash" de Xenônio. A figura 2.3 apresenta um retrato dos componentes utilizados e a figura 2.4 traz um esquema básico da montagem.

Nesse tipo de laser os espelhos da cavidade são filmes depositados sobre a superfície do meio ativo, eliminando problemas de alinhamento comuns em uma cavidade do tipo "planos paralelos"[8]. Entretanto, lasers diferentes, bombeados de maneiras diferentes, podem exigir outro tipo de cavidade. A figura 2.5 mostra alguns tipos de cavidades construídas com dois espelhos.

Enquanto cavidades plano-paralelas são as mais simples para lasers de estado sólido, como no caso do Rubi, em outros casos é necessário utilizar espelhos independentes do meio-ativo, que não podem ser depositados sobre a sua superfície. Nesse caso existem as opções

[6]Um com reflectância máxima e outro com uma pequena taxa de transmitância.

[7]Rubi é um cristal de óxido de alumínio com uma pequena quantidade de Cromo. Ele é encontrado na natureza, e as principais minas desse cristal encontram-se na Ásia, sendo a Birmânia o maior produtor mundial. Maiman utilizou um cristal sintético em seu trabalho.

[8]Nesse tipo de cavidade é necessário um alinhamento entre as duas superfícies com precisão de segundos de arco.

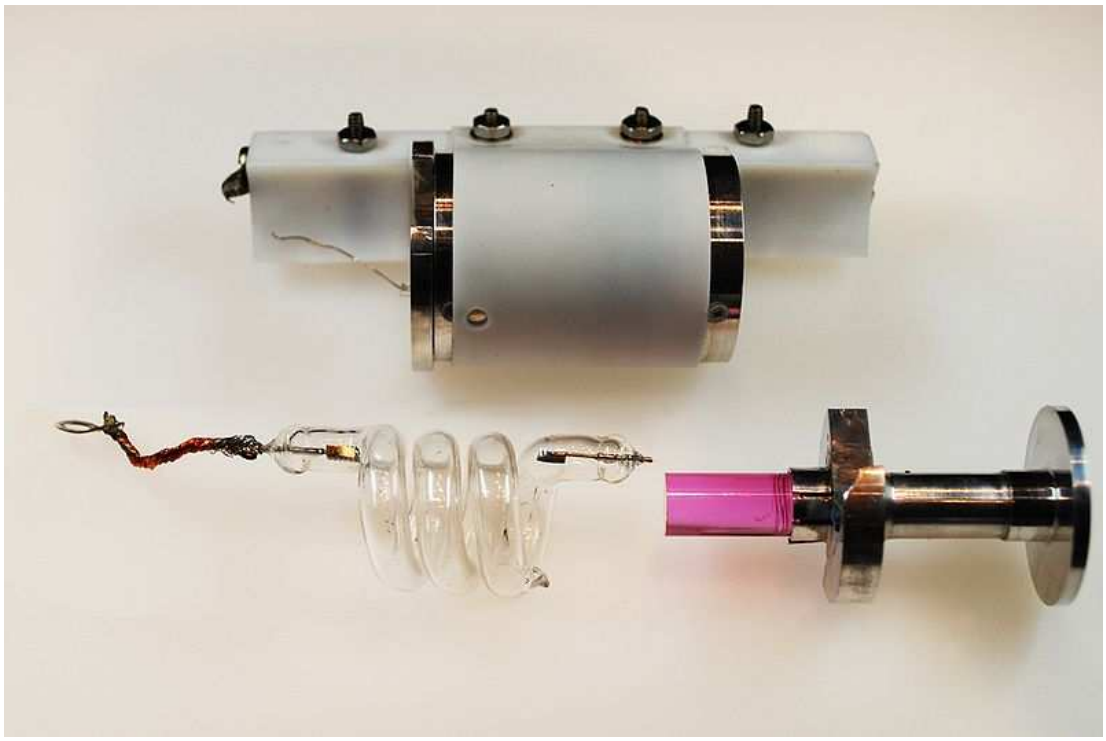

Figura 2.3: *Componentes originais do primeiro Laser (Wikimedia commons, "Ruby laser", 2011).*

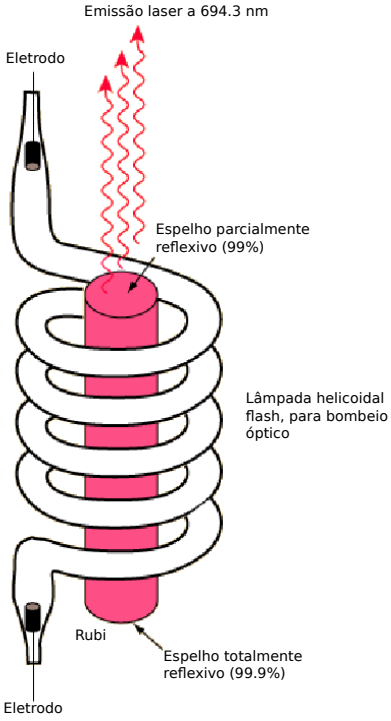

Figura 2.4: *Esquema da cavidade óptica do laser de Rubi.*

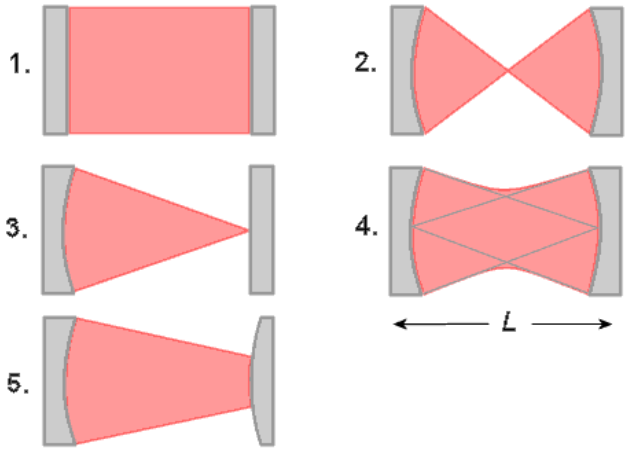

Figura 2.5: *Diferentes tipos de cavidades ópticas: 1) Planos paralelos; 2) Concentrica; 3) Hemisférica; 4) Confocal; 5) Concavo-Convexa. (Wikimedia commons, "Different types of optical cavities", 2006).*

de montagem concêntricas, confocais e hemisféricas, de alinhamento mais simples, ou uma côncavo-convexa que suporte potências mais altas[9].

Definido o tipo de cavidade, antes de escolher os espelhos é preciso conhecer algumas propriedades espectroscópicas do meio ativo que será utilizado. Em geral utiliza-se um espelho dicróico[10], transparente no comprimento de onda do bombeio e totalmente reflexivo no comprimento de onda do laser. Na figura 2.6 temos o espectro de reflectância de um espelho de entrada usado em lasers de Nd:YAG, que precisa ser transparente em 808 nm e altamente reflexivo em 1064 nm.

Esse importante componente dos lasers pode ser construído na forma de um filme fino. Esses filmes nada mais são que camadas muito finas de materiais dielétricos depositados sobre um substrato, com a função de modificar as propriedades de transmissão e/ou reflexão na superfície. O tipo mais comum consiste em um par de camadas de materiais com índices de refração muito diferentes[11] com a espessura de um quarto do comprimento de onda a

[9]Cada matriz utilizada como meio ativo possui um limite de potência por unidade de área, gerando limitações em determinados tipos de lasers.

[10]Um espelho é dito dicroico quando possui reflectâncias significativamente diferentes em comprimentos de onda diferentes.

[11]Por exemplo, dióxido de Titânio (n=2.4) e dióxido de Silica (n=1.49).

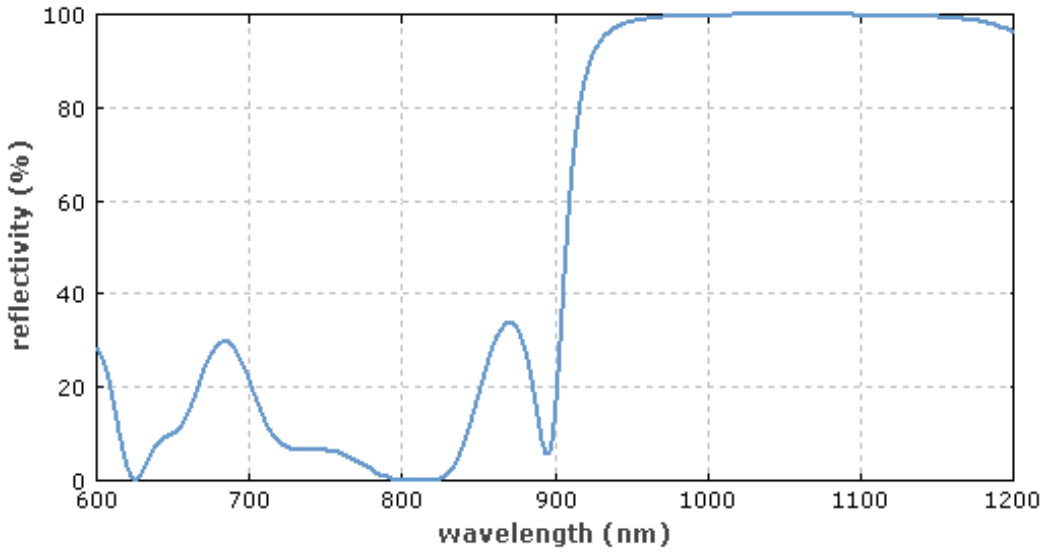

Figura 2.6: *Espectro de reflectância de um filme dicroico utilizado em lasers de Nd:YAG (http://www.rp-photonics.com/, "Dichroic Mirrors", 2011).*

ser refletido, de maneira que ocorra interferência construtiva entre as múltiplas reflexões. A figura 2.7 mostra um esquema de como interferências construtivas são obtidas nesses espelhos.

Utilizando a mesma tecnologia pode-se fabricar filmes anti-reflexivos. Nesse caso, utiliza-se uma espessura de metade do comprimento de onda ao invés de um quarto, de maneira que a interferência entre as duas reflexões seja destrutiva. Isso maximiza a transmitância e por isso é comum utilizar um filme desse tipo sobre a superfície do meio ativo onde o feixe de bombeio incide. É importante lembrar que para ocorrer interferência completamente destrutiva a intensidade refletida nas duas superfícies deve ser a mesma, o que é uma dificuldade adicional na construção dos dispositivos. Veja o diagrama da figura 2.8.

Os métodos utilizados para fabricar filmes finos exigem em geral técnicas complicadas, como a "deposição por feixe de elétrons", "deposição assistida por feixe de íons", "pulverização por feixe de íons", entre outras. Em linhas gerais, é necessário depositar as camadas com uma margem de erro de poucos Angstrons, com poucos defeitos, baixa rugosidade, alta uniformidade e consistência, uma vez que a área coberta pelo filme é em geral muito grande se comparada com a espessura do filme.

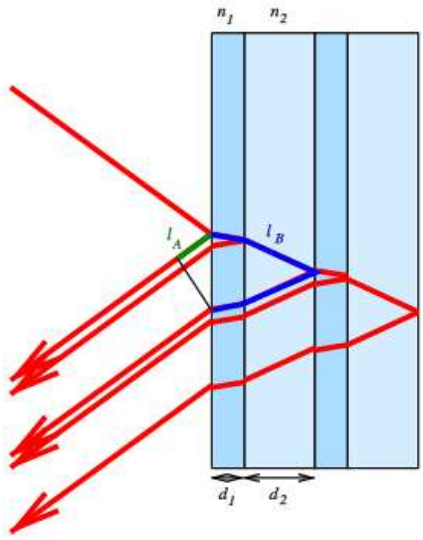

Figura 2.7: *Diagrama do funcionamento de um espelho interferencial construído com filme fino. A diferença de caminho óptico entre I_A e I_B deve ser de exatamente 1 comprimento de onda (Wikimedia commons, "Diagram of a dielectric mirror coating", 2011).*

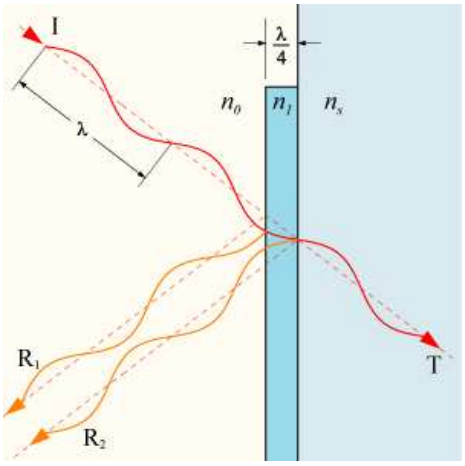

Figura 2.8: *Diagrama do funcionamento de filme fino anti-reflexivo (Wikimedia commons, "Interference in a $\lambda/4$ coating", 2011).*

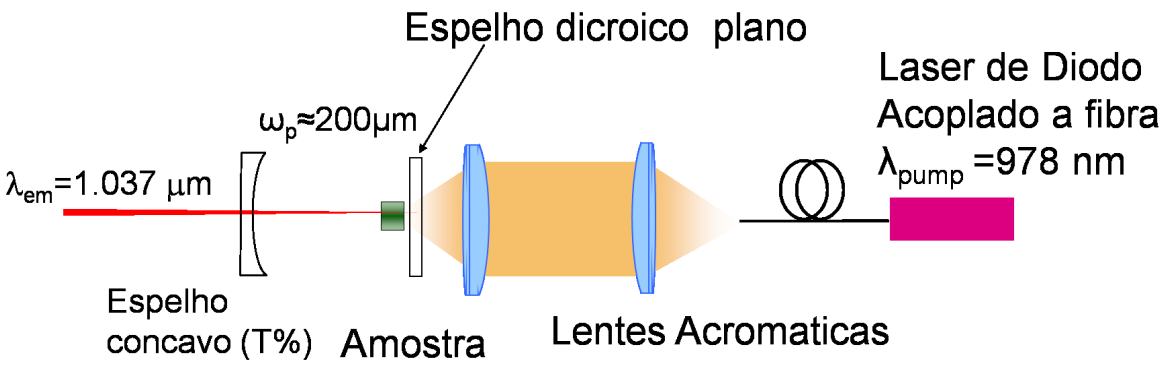

Figura 2.9: *Esquema de cavidade laser para o Yb[22] (legendas traduzidas para o português).*

Voltando a falar da cavidade como um todo, um tipo muito comum, sobretudo nos laboratórios de pesquisa, segue uma montagem plano-côncava como a da figura 2.9. Descrevendo o sistema a partir do bombeio, feito por um laser de diodo, temos em seguida uma fibra óptica utilizada para conduzir a luz até a cavidade. Nesse ponto poderíamos fazer incidir a luz diretamente sobre o espelho de entrada, entretanto, utilizando lentes acromáticas (Ver figura 2.10) é possível diminuir a perda de energia do bombeio, aumentando a eficiência.

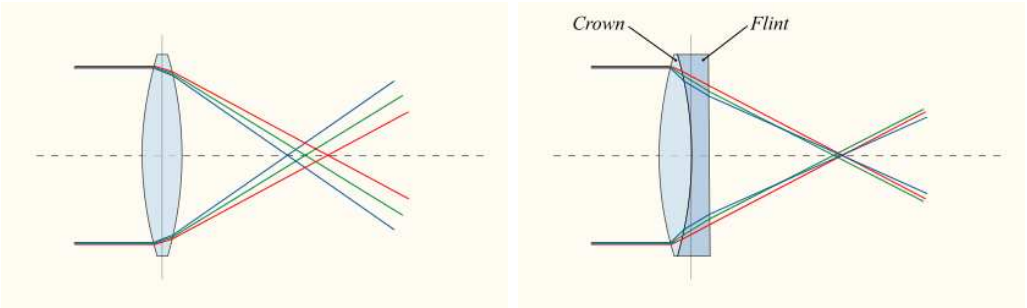

Figura 2.10: *Diferença entre uma lente comum (a esquerda) e uma lente acromática (a direita). Na figura da direita, "Crown" e "Flint" são os nomes de dois vidros tipicamente utilizados para se fabricar uma lente acromática. Nela, devido aos índices de refração diferentes dos dois vidros e a sua forma geométrica, todos os comprimentos de onda possuem o mesmo foco (Wikipedia, "Achromatic lens", 2011).*

Na sequência temos o espelho de entrada (plano), a amostra e o espelho de saída (côncavo). Esse último espelho deve possuir, em geral, uma pequena taxa de transmitância no comprimento de onda da emissão laser, que pode variar dependendo do meio ativo e das confi-

gurações da montagem. Algumas aplicações requerem cavidades mais especiais.

2.2 Yb:CAS e Yb:LSCAS

A partir desta seção vamos discutir os resultados obtidos no estudo de amostras Yb:CAS e Yb:LSCAS, que são o tópico fundamental deste capítulo.

2.2.1 Fabricação das amostras

Um extenso trabalho tem sido realizado no estudo dos vidros LSCAS e CAS ao longo dos últimos anos pelo GEFF. O processo de fabricação das amostras parte de óxidos de alta pureza[12], necessários para obter amostras de boa qualidade óptica e com alta eficiência quântica. A tabela 2.1 contém as informações sobre as estequiometrias utilizadas.

	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Yb_2O_3	Índ. Ref	K (W/m.K)
CAS	34-x/3	28-x/3	33.9-x/3	4.1	x	1.61	1.30
LSCAS	47.4-x/2	41.5-x/2	7.0	4.1	x	1.65	1.35

Tabela 2.1: *Estequiometria em porcentagem de massa, índice de refração e condutividade térmica.*

Com o objetivo de analisar o "quenching de concentração"[13] das amostras, foram escolhidas as seguintes concentrações de óxido de Yb: 0.5%, 2.0%, 5.0%, 7.0%, 9.0%, para ambas as matrizes, e também 11.0% para a matríz CAS.

Após a pesagem dos componentes, o material foi misturado e fundido em forno a vácuo, o que entre outras coisas é eficaz em reduzir, ou quase eliminar, a população de hidroxilas do vidro, gerando uma mudança estrutural e aumentando a sua banda de transmissão. As amostras LSCAS são fundidas a aproximadamente 1650 ^oC e as amostras CAS a uma tem-

[12]Pelo menos 99.95%.

[13]A palavra "quenching", do inglês, é usada em diferentes contextos na física, sem possuir um termo equivalente em português. Ela pode ser traduzida como "resfriamento brusco" ou também "atenuação", conforme o contexto. No caso de "concentration quenching", nos referimos a atenuação do tempo de vida com o aumento da concentração de dopante, por isso optamos pelo termo "quenching de concentração" ao invés de "atenuação do tempo de vida em função da concentração de dopante".

peratura um pouco inferior, que varia ligeiramente em função da concentração de dopante. Após duas horas de fusão as amostras são submetidas a um choque térmico para 800 ^oC, e desse ponto até a temperatura ambiente são resfriadas lentamente em cerca de 4 horas. Esse último processo é necessário para eliminar tensões mecânicas do vidro.

Os dois conjuntos de amostras passaram pelo mesmo processo de caracterização, que incluiu medidas de absorção óptica, tempo de vida, emissão e excitação à temperatura ambiente, emissão e excitação a baixa temperatura e luminescência resolvida no tempo. Tais medidas foram realizadas durante o estágio de doutorado realizado no "Laboratoire de Physico-chimie des matériaux luminescents" da "Université Claude Bernard Lyon 1", em Lyon/França, durante o ano de 2010.

2.2.2 Absorção óptica

As medidas de absorção óptica, em função do comprimento de onda, foram realisadas por meio de medidas de transmissão óptica através de pedaços das amostras cortados com aproximadamente 2 mm de espessura, polidos nas duas faces para evitar o espalhamento da luz. O espectrofotômetro utilizado foi um "Perkin-Elmer Lambda 900 UV-Visible-IR" de feixe duplo. A resolução depende da região do espectro em questão e da abertura das fendas; No nosso caso, em torno da região de $1\mu m$, a resolução dos espectros foi de 1 nm.

Na figura 2.11 temos os espectros das cinco amostras LSCAS, onde podemos ver um pico de absorção em 977 nm acompanhado de dois picos menos intensos a sua esquerda, em torno de 900 nm e 940 nm, aproximadamente. Essa banda larga corresponde à transição do estado fundamental $^2F_{7/2}$ para o estado excitado $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+}, que se divide em três níveis, como podemos ver pelo diagrama da figura 2.2.

Na figura 2.12 temos os espectros das amostras CAS. Os espectros demonstram duas diferenças importantes com relação a matriz LSCAS. Há uma banda de absorção no UV, que pode ser atribuída a presença de Yb^{2+}, e a banda de absorção no infravermelho parece ser levemente mais estreita. Essa segunda diferença pode ser constatada mais facilmente ao sobrepor os espectros, como podemos ver na figura 2.13.

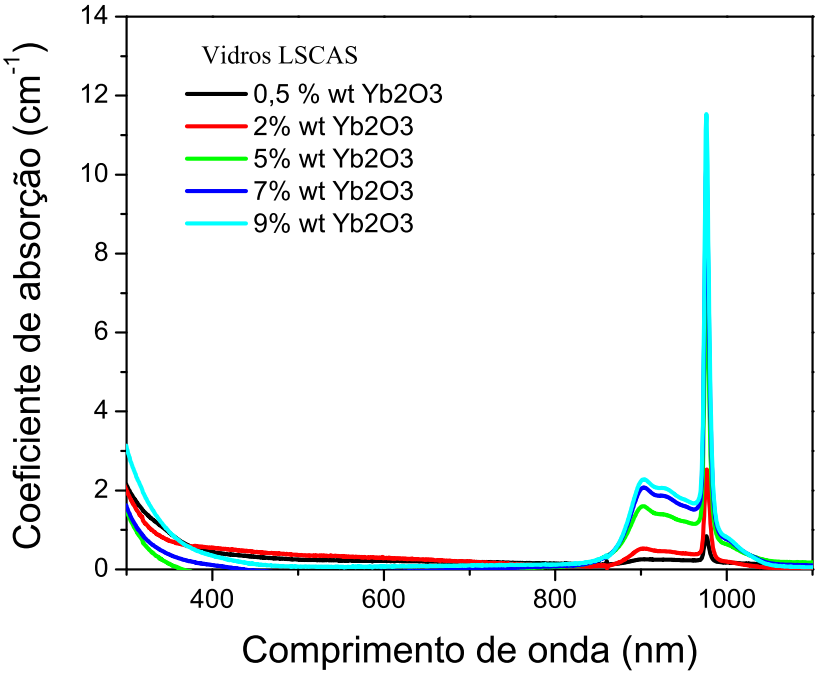

Figura 2.11: *Espectros de absorção das amostras LSCAS dopadas com Yb.*

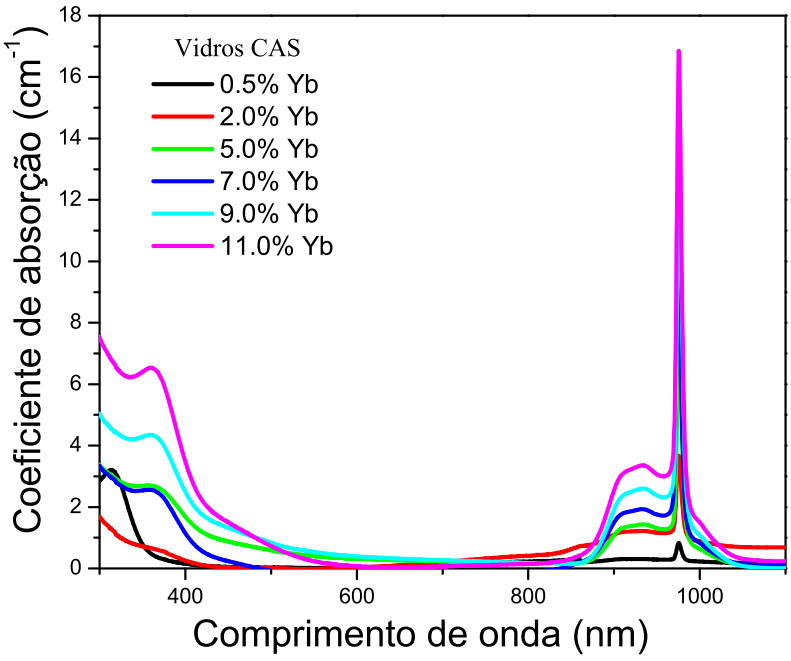

Figura 2.12: *Espectros de absorção das amostras CAS dopadas com Yb.*

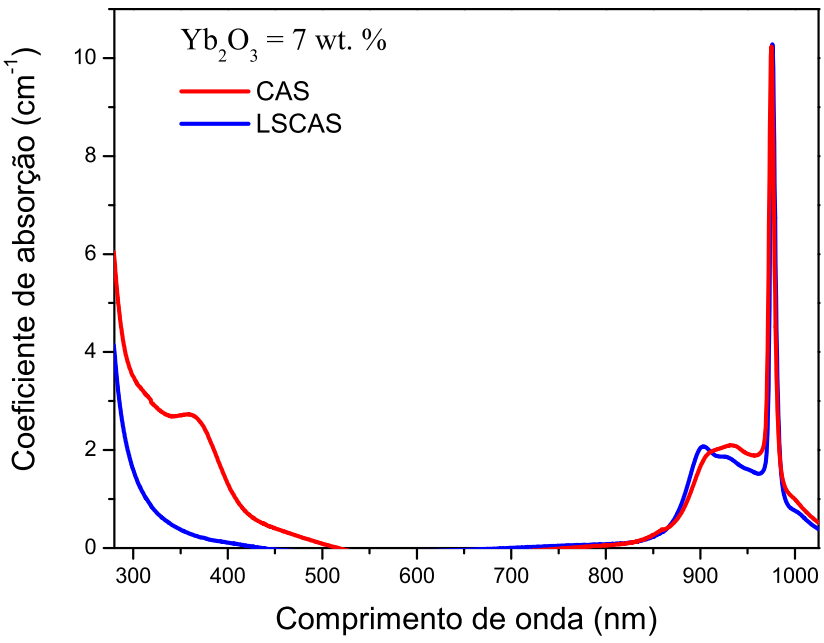

Figura 2.13: *Espectros de absorção de amostras CAS e LSCAS dopadas com 7% de Yb.*

A presença do Yb^{2+} nas amostras CAS indica que a população de Yb^{3+} deve ser menor nessas amostras do que em uma LSCAS com a mesma quantidade de óxido de itérbio incorporado. Isso é verdade, porém, a seção de choque dos dois íons é diferente, e como a absorção do Yb^{3+} no infravermelho possui aproximadamente a mesma intensidade nas duas matrízes, podemos supor que a população de Yb^{2+} é muito pequena, e possui uma seção de choque muito alta.

Como veremos a seguir, mesmo que pequenas, essas diferenças podem estar relacionadas com outras propriedades fundamentais das amostras para a eficiência de um laser, como o tempo de vida.

2.2.3 Tempo de vida, "self-trapping" e "self-quenching"

As medidas do tempo de vida das amostras nos conduzem a uma interpretação ligada a dois fenômenos: o "self-trapping" e o "self-quenching". Antes de apresentar os resultados vamos revisar brevemente o que são esses fenômenos.

O *self-trapping*[14], característico de materiais dopados com Yb, ocorre quando um fóton é emitido e re-absorvido por um vizinho. Como o Yb apresenta uma intensa absorção sobreposta por uma intensa emissão em torno de 980 nm, a amostra pode funcionar como uma "armadilha" para os fótons, que só "escapam" do material após diversos ciclos de absorção e emissão. Dessa maneira, o tempo de vida medido é maior do que o tempo de vida radiativo.

O *self-quenching* por sua vez gera o oposto, ou seja, uma diminuição do tempo de vida. Ele pode ocorrer devido a transferências de energia a outros íons ativos, a impurezas, a defeitos na estrutura do material, ou a transições de multi-fônons[15]. Por estes motivos, é comum haver o que chamamos de "quenching de concentração", que é a diminuição do tempo de vida com o aumento da concentração de dopante.

Quando ocorre self-quenching do estado excitado, potências de bombeio mais intensas podem ser necessárias para dar a ignição ao laser e o ganho deve diminuir, comprometendo a eficiência do meio ativo. Quando o efeito ocorre no estado fundamental ele pode trazer benefícios, por exemplo, em um sistema de quatro ou quase três níveis, diminuindo a população do estado final da transição laser.

Auzel[24] e colaboradores desenvolveram um modelo teórico para descrever aproximadamente os fenômenos de self-trapping e self-quenching. Com ele, a partir dos valores de tempo

[14] O termo self-trapping aparece em contextos diferentes com significados diferentes. O primeiro registro na literatura data de 1964[23], onde "self-trapping" se refere ao que hoje é mais conhecido como "self-focussing". Nesse caso um feixe pode se "auto-confinar" a medida que sua intensidade aumenta.

[15] Em geral a energia de um fônon é muito mais baixa do que a energia do fóton envolvido na transição, o que praticamente elimina a probabilidade da energia de um fóton ser totalmente convertida em um único fônon. Entretanto, há casos em que um único fóton é convertido em vários fônons de uma só vez, fenômeno que chamamos de transição de multi-fônons.

de vida em função da concentração de dopante, é possível "deconvoluir" os efeitos, obtendo o tempo de vida radiativo para cada concentração. Seguindo o desenvolvimento proposto por Auzel[24], temos que o self-trapping é descrito pela seguinte equação:

$$\tau(N) = \tau_{st}(1 + \sigma l N), \tag{2.1}$$

em que τ é o tempo de vida medido experimentalmente, τ_{st} é o tempo de vida "sem trapping", σ é a seção de choque da transição, l é a espessura e N a concentração de dopante. Por sua vez, o self-quenching pode ser descrito por:

$$\tau(N) = \tau_{sq}/[1 + (9/2\pi)(N/N_0)^2], \tag{2.2}$$

em que τ_{sq} é o tempo de vida "sem quenching", e N_0 é a concentração crítica na qual as trocas de energia não-radiativas e a emissão de fótons são equiprováveis.

Quando há apenas trapping ou quenching, os termos τ_{st} na equação 2.1 e τ_{sq} na equação 2.2 podem ser identificados como o tempo de vida radiativo. Em muitos casos temos os dois fenômenos presentes e então é necessário substituir τ_{sq} em 2.2 pela equação 2.1, obtendo

$$\tau(N) = \frac{\tau_r(1 + \sigma l N)}{1 + (9/2\pi)(N/N_0)^2}, \tag{2.3}$$

em que τ_{st} foi identificado como τ_r.

Para medir o tempo de vida médio, os íons Yb^{3+} foram excitados por um feixe laser de comprimento de onda igual a 930 nm. A relaxação do íon para o estado fundamental se dá por processos não radiativos (gerando calor) e radiativos (emitindo luz), sendo que esse segundo processo corresponde nesse caso a emissão de fótons com um comprimento de onda maior[16] (com menor energia) do que os fótons incidentes. A variação da intensidade dessa

[16]Pode ocorrer também a emissão de fótons com comprimento de onda menor (com maior energia), entretanto, excitando o íon em 930 nm é certo que não se observará esse fenômeno. Uma vez que o íon se encontre no estado excitado, pode ocorrer a absorção de fônons da rede levando o íon a um estado de energia ainda maior. O decaimento radiativo a partir desse nível resulta em um fóton com menor comprimento de onda do que o fóton incidente, que excitou o íon.

emissão em função do tempo caracteriza uma curva de decaimento da fluorescência. Quando não há interação do íon com a vizinhança, essa curva é do tipo exponencial.

As curvas de decaimento foram então obtidas medindo a fluorescência em torno de $1\mu m$ com uma célula de Germânio North Coast 403 HS de resposta rápida (≈200 ns), resfriada com nitrogênio líquido. Um osciloscópio digital Lecroy LT 342 foi utilizado para se visualizar diretamente o sinal e registrar as curvas. O valor do tempo de vida médio foi obtido ajustando essas curvas por uma função exponencial.

Na figura 2.14 temos o tempo de vida para as amostras LSCAS e CAS dopadas com Yb e o respectivo ajuste realizado com a função 2.3.

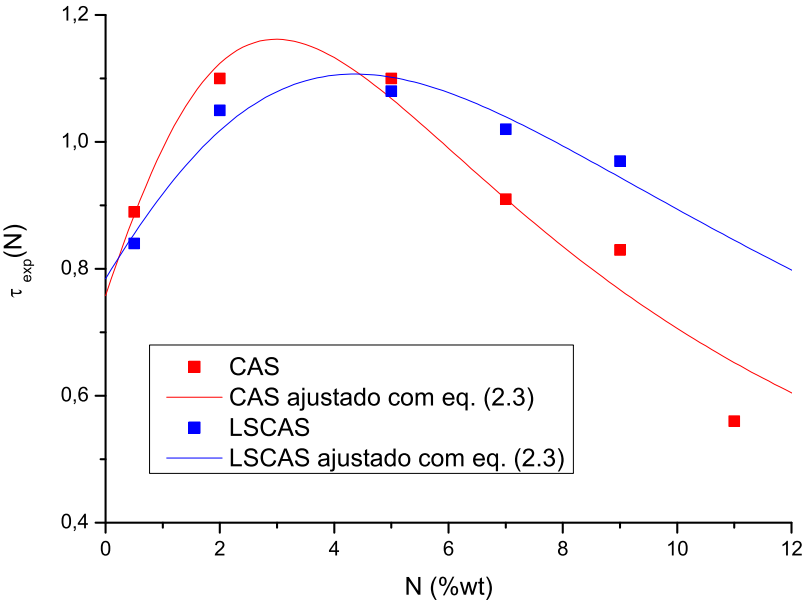

Figura 2.14: *Tempo de vida em função da concentração de Yb_2O_3 nas amostras CAS e LSCAS e ajuste com o modelo de self-trapping e self-quenching.*

O tempo de vida mais longo aumenta a probabilidade de ocorrer emissão estimulada. Entretanto, em nosso caso o self-trapping está modificando os resultados, uma vez que o tempo de vida real é menor do que o medido experimentalmente.

Em modo estacionário o ganho pode ser calculado por meio da expressão[16]

$$G = e^{\sigma_e \sigma_a N \tau(N) l}, \tag{2.4}$$

em que σ_e é a seção de choque de emissão, σ_a é a seção de choque de absorção, $\tau(N)$ é o tempo de vida para a concentração de N íons, e l é o comprimento do amplificador. Portanto, a partir do tempo de vida sem o self-trapping, podemos otimizar o ganho selecionando a concentração que maximiza o produto $N\tau(N)$.

Uma vez conhecido o tempo de vida, adotamos o seguinte procedimento: ajustamos os dados com a função 2.3 mantendo σl, N_0 e τ_r como parâmetros de ajuste, o que está demonstrado na figura 2.14; com o parâmetro σl, utilizamos a equação 2.1 para obter τ_{st}. Na figura 2.15 temos um gráfico contendo os valores obtidos de τ_{st}, a equação 2.2 ajustada a esses dados, e também o produto dessa equação pela concentração N.

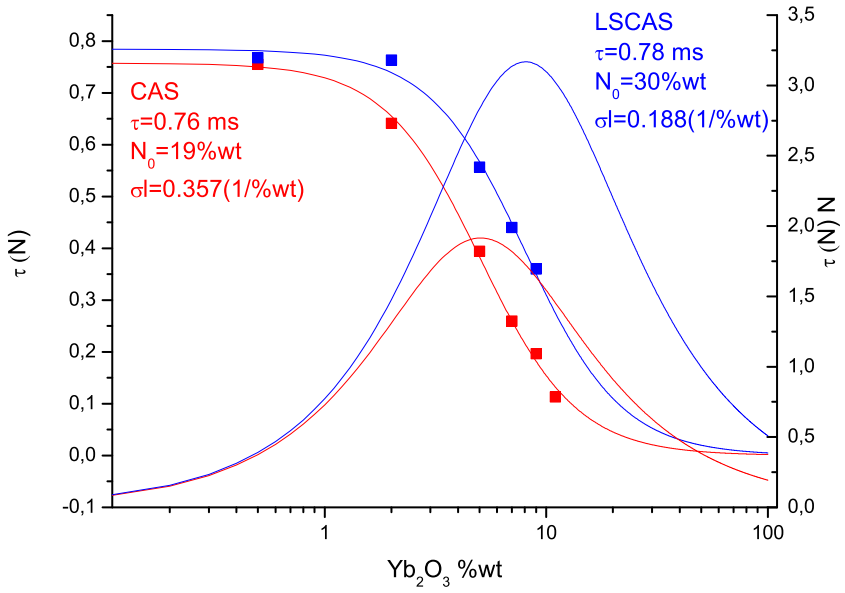

Figura 2.15: *Tempo de vida sem trapping (pontos), ajuste com modelo teórico (curvas passando pelos pontos) e produto $N\tau(N)$ (curvas semelhantes a gaussianas). Baseado no modelo, a concentração ideal de Yb_2O_3, que maximiza o produto $N\tau(N)$ e consequentemente o ganho, é de 5% e 8% nas amostras CAS e LSCAS, respectivamente.*

As amostras CAS demonstraram trapping e quenching mais intensos, ou seja, uma maior inclinação da curva do tempo de vida em função da concentração, a baixa concentração; e uma diminuição mais significativa do tempo de vida a alta concentração.

Mesmo que o modelo teórico seja aproximado, sendo difícil obter resultados absolutos, podemos afirmar que há uma certa coerência dos resultados quando os interpretamos em paralelo com os espectros de absorção. Neles podemos observar que a absorção em torno de 1000 nm (região de emissão) é mais intensa nas amostras CAS, o que contribui para o trapping; nelas também temos a presença de Yb^{2+}, que pode contribuir para o *quenching* de concentração.

A teoria de Auzel se utiliza de várias aproximações importantes para que seja possível obter equações tão simples. É natural que o fenômeno seja muito mais complexo do que as equações sugerem, porém, um modelo teórico mais detalhado não deverá melhorar muito as estimativas. Efeitos como a depreciação da qualidade óptica em função da concentração dificilmente podem ser quantificados, e possivelmente as aproximações utilizadas por Auzel introduzam erros menores do que a qualidade óptica pode gerar.

2.2.4 Espectros de emissão e excitação

Os espectros de emissão e excitação são essenciais para construir o diagrama de energia do Yb^{3+}. O arranjo experimental que utilizamos nessas medidas consistiu em um laser de Ti:Saphire sintonizável, bombeado por laser de Argônio em modo multilinhas. O feixe chegava a uma das faces da amostra e a luminescência era coletada na perpendicular e dirigida, com o auxílio de um sistema de lentes, para um monocromador Jobin Yvon U1000. Na saída do monocromador foi utilizada a mesma célula de Germânio empregada nas medidas do tempo de vida (North Coast 403 HS), e o sinal trasmitido a um "lock-in" sincronizado com um "chopper" que modulava a excitação.

A intensidade da luminescência foi medida selecionando um determinado comprimento de onda de excitação, o que é feito sintonizando o laser de Ti:Saphire, e selecionando um comprimento de onda de emissão com o monocromador. Então, para os espectros de emissão, fixamos um comprimento de onda do laser de Ti:Saphire e trocamos o comprimento de onda do monocromador, varrendo a faixa espectral de interesse. Para os espectros de excitação, fixamos um comprimento de onda no monocromador e medimos a intensidade da lumi-

nescência variando o comprimento de onda do laser de Ti:Saphire. Como a a intensidade do bombeio depende do comprimento de onda, corrigimos os espectros de excitação dividindo-os pela potência do Ti:Saphire em cada comprimento de onda.

Na figura 2.16 temos os espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras CAS e LSCAS dopadas com 0.5% de Yb. Essa baixa concentração foi escolhida, sobretudo, para evitar a emissão cooperativa dos íons Yb^{3+}.

Comparando os espectros de uma mesma amostra, já é possível notar uma inomogeneidade de sítios, uma vez que a forma dos espectros muda significativamente quando mudamos o comprimento de onda de excitação. Entre as duas amostras, por sua vez, notamos que a LSCAS possui uma banda de emissão mais larga, o que pode ser notado ao se comparar a intensidade da emissão em 1100 nm relativa a intensidade máxima, qualquer que seja o comprimento de onda de excitação.

Obtivemos também os espectros de emissão e excitação a baixa temperatura, utilizando o mesmo sistema empregado para se obter os espectros anteriores, adicionando apenas um criostato de Hélio, resfriando a amostra a temperaturas em torno de 20K. Na figura 2.17, temos os espectros obtidos nas mesmas amostras utilizadas a temperatura ambiente.

Eliminando a agitação térmica, é possível ver nos espectros de ambas as amostras quatro picos de emissão, identificados como os componentes Stark do nível $^2F_{7/2}$, que mudam de posição à medida em que trocamos o comprimento de onda de excitação.

Por exemplo, excitando a 922.2 nm verificamos na amostra LSCAS picos em 978, 1030, 1060 e 1090 nm, enquanto na amostra CAS os picos aparecem em 978, 1027, 1050 e 1080 nm, aproximadamente. Comparando essas informações, vemos que na LSCAS os picos aparecem sempre mais à direita, em comprimentos de onda mais longos, indicando que o "splitting" devido ao efeito Stark é mais intenso. Outro fato observado em ambas as amostras foi que excitando com comprimentos de onda maiores (energias mais baixas), favorecemos um deslocamento dos picos para a esquerda (energias mais altas). Em outras palavras, excitando com comprimentos de onda mais longos o defeito quântico diminui significativamente.

Os espectros de excitação foram obtidos com o mesmo equipamento, fixando um compri-

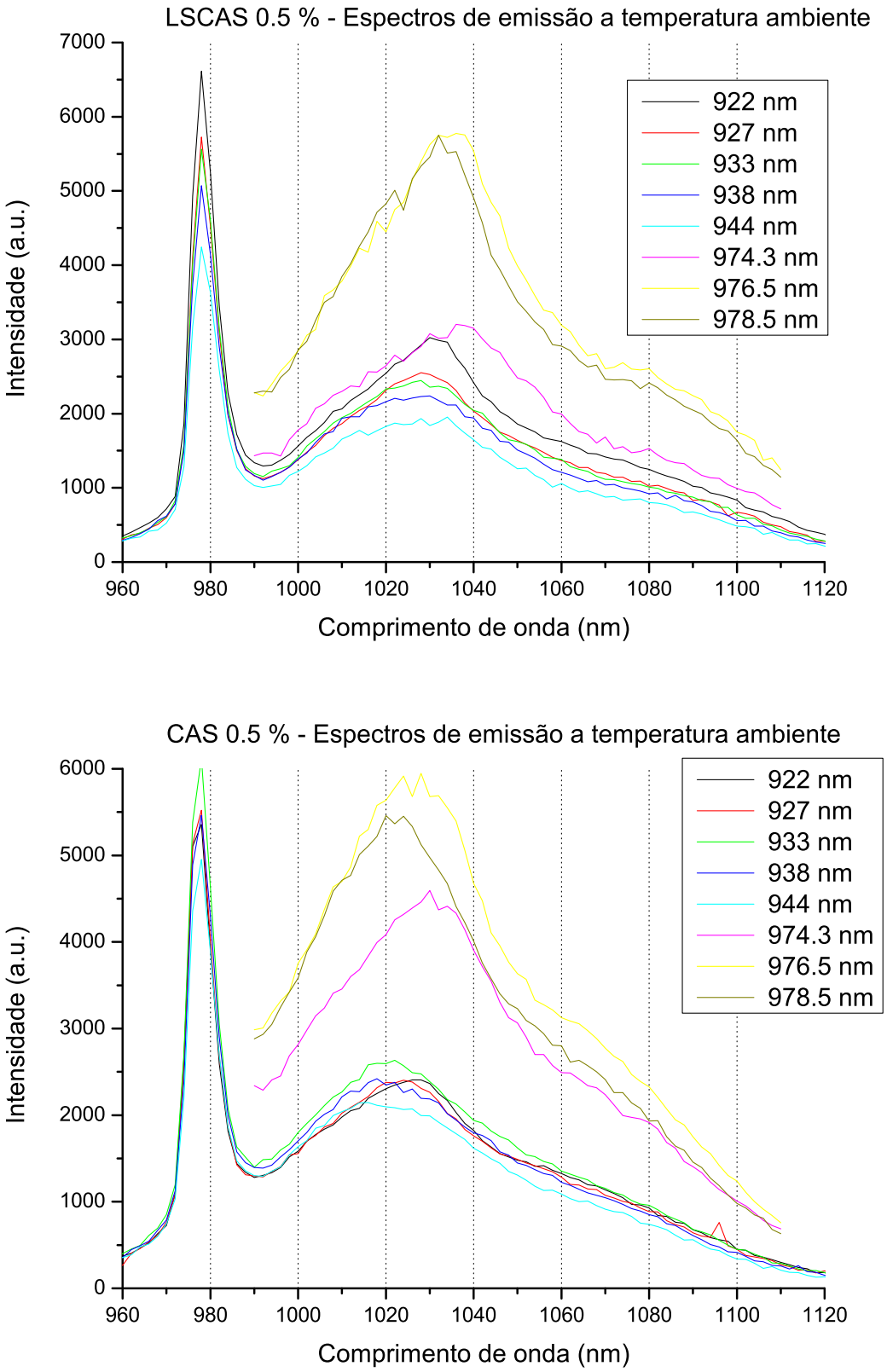

Figura 2.16: *Espectros de emissão a temperatura ambiente das amostras CAS e LSCAS dopadas com Yb.*

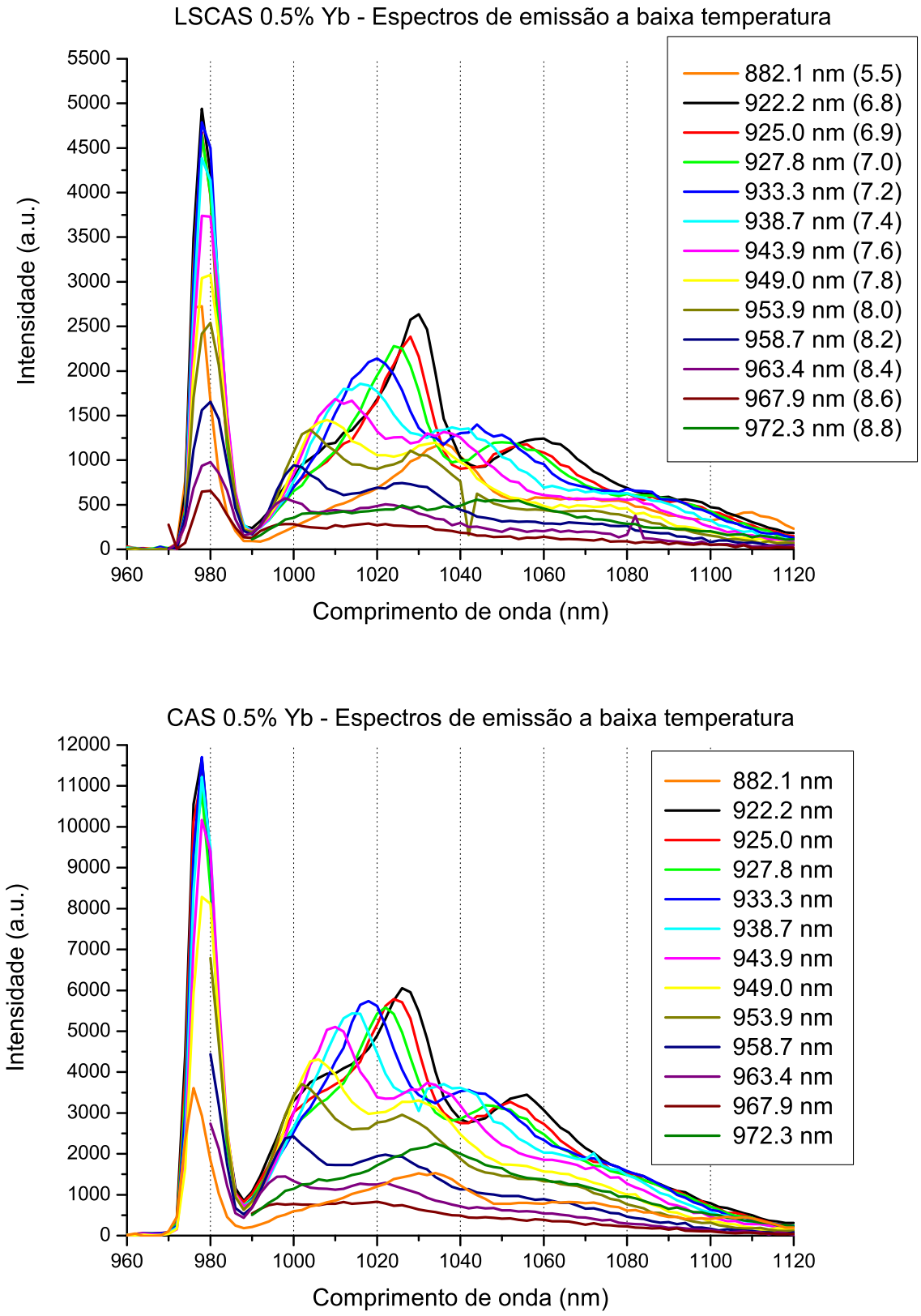

Figura 2.17: *Espectros de emissão a baixa temperatura das amostras CAS e LSCAS dopadas com 0.5% de Yb.*

mento de onda no monocromador e varrendo a excitação entre 870-990 nm. Na figura 2.18 temos os espectros de excitação à temperatura ambiente.

Os espectros de excitação mostram que o efeito Stark é mais intenso no vidro LSCAS, o que fica claro ao compararmos as intensidades dos espectros na região em torno de 900 nm. Na figura 2.19 temos os espectros a baixa temperatura, onde mais uma vez observamos os espectros do vidro LSCAS mais à esquerda do que os espectros do vidro CAS. Há três picos mais evidentes nesses espectros, identificados como as componentes Stark do nível $^2F_{5/2}$.

Na figura 2.20 temos os espectros de excitação a baixa temperatura em torno do pico de emissão, onde é mais fácil identificar a posição dos picos.

Por todas as informações contidas nessa seção, nota-se que um mapeamento completo de todos os sítios da amostra só seria possível a partir de um número muito grande de espectros de emissão e excitação. Entretanto, os dados indicam que provavelmente existe uma distribuição contínua de sítios, muitos embaralhados de maneira a impossibilitar o mapeamento. Esse assunto voltará a ser discutido em detalhes na seção 2.2.7, que trata dos diagramas de energia.

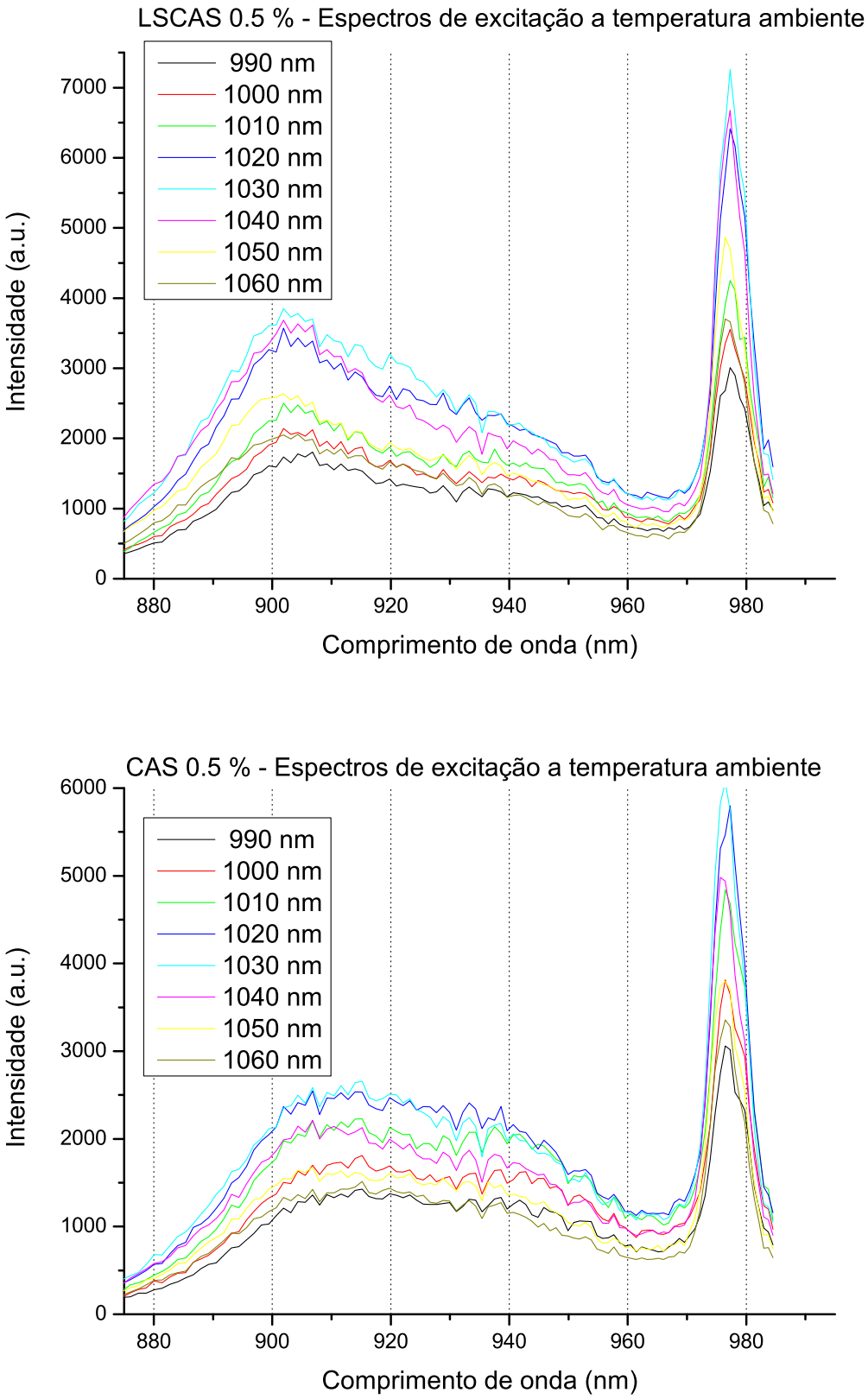

Figura 2.18: *Espectros de excitação a temperatura ambiente das amostras CAS e LSCAS dopadas com Yb.*

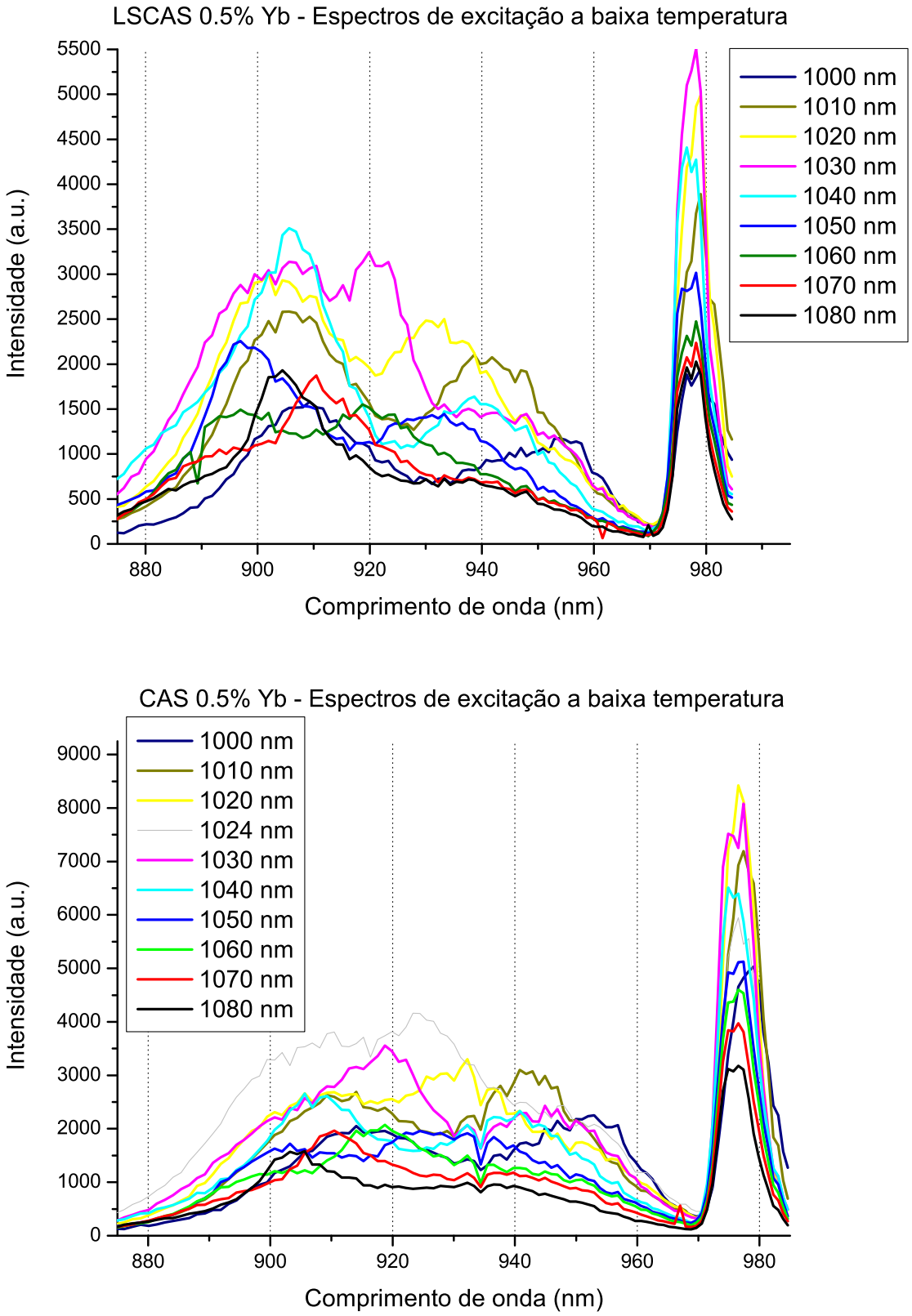

Figura 2.19: *Espectros de excitação a baixa temperatura das amostras CAS e LSCAS dopadas com Yb.*

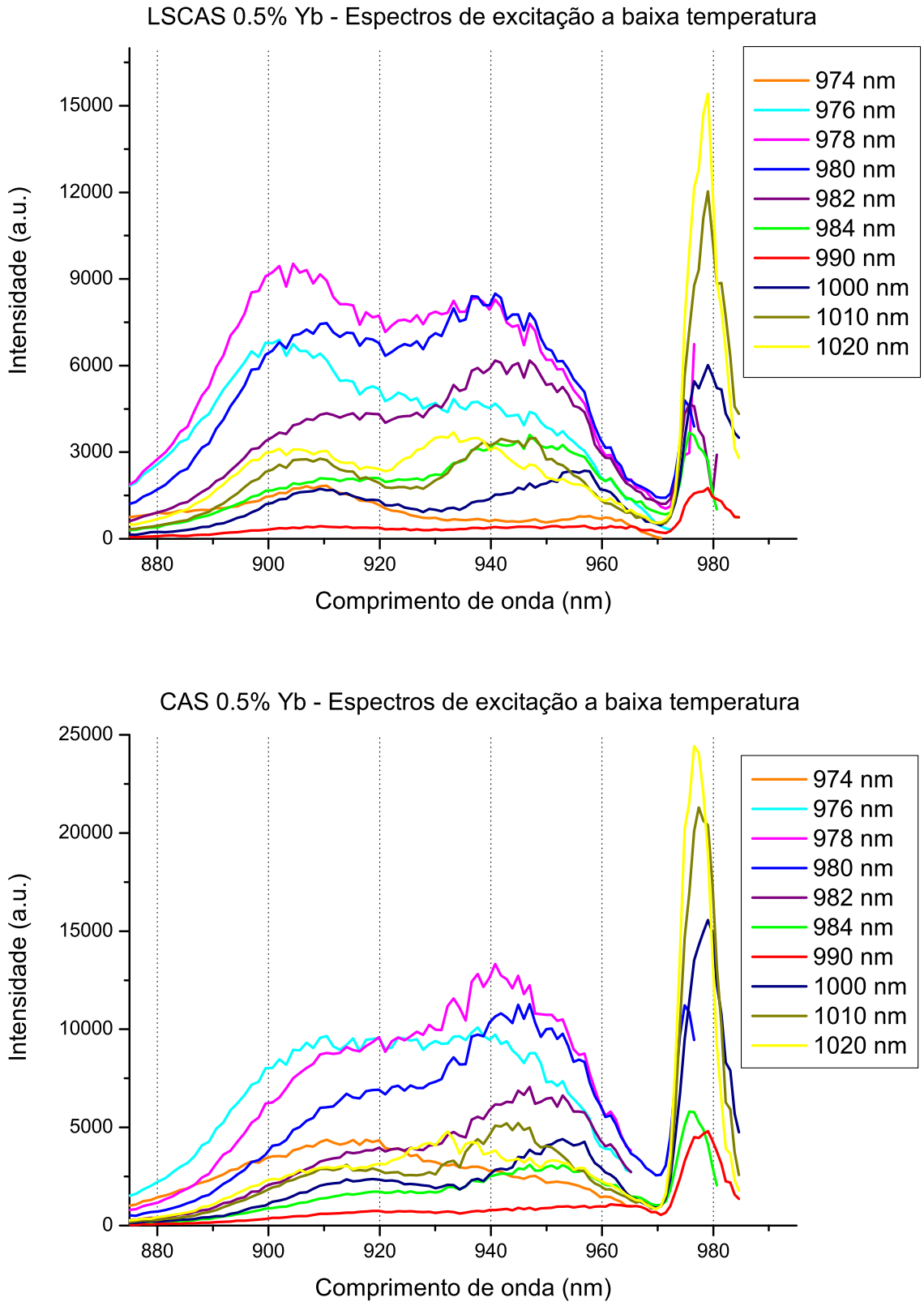

Figura 2.20: *Mais espectros de excitação a baixa temperatura das amostras CAS e LSCAS dopadas com Yb.*

2.2.5 Seção de choque

A seção de choque é uma maneira de quantificar a probabilidade de que uma transição induzida opticamente ocorra, seja essa transição correspondente a absorção óptica ou a emissão estimulada. O coeficiente de absorção óptica α de um material é

$$\alpha = \sigma_{abs} N,$$

onde σ_{abs} é a seção de choque de absorção e N é o número de íons por unidade de volume. Dessa maneira, a partir dos espectros de absorção, é fácil obter a seção de choque de absorção correspondente, bastando que se conheça a concentração de íons no material.

O procedimento para se obter a seção de choque de emissão relacionada a uma dada transição é mais delicado. A intensidade da emissão para um dado comprimento de onda é proporcional à seção de choque de emissão multiplicada pela quinta potência da frequência correspondente. Para uma banda de emissão não muito larga, o último fator pode ser tratado como uma constante, então a intensidade da emissão fica diretamente proporcional à seção de choque. No caso do Yb^{3+}, há ainda uma complicação adicional devido à sobreposição das bandas de absorção e emissão em torno de 980 nm, de maneira que a reabsorção óptica pode alterar a forma do espectro de emissão.

A seção de choque de emissão foi obtida por meio da equação de Fuchtbauer–Ladenburg[17]. Os resultados estão expostos na figura 2.21.

A seção de choque de absorção tem um pico em 977 nm, chegando ao valor de $3 \times 10^{-20} cm^2$, que é relativamente alto se comparado a valores obtidos em outros vidros. No

[17] A equação de Fuchtbauer-Ladenburg[6, 25] utiliza o fato de que a eficiência quântica de uma transição laser, geralmente, é próxima de um. Isso significa que o tempo de vida do estado excitado é idêntico ao tempo de vida radiativo. A equação de Fuchtbauer-Ladenburg é

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi c n^2 \tau_{rad}} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda},$$

onde τ_{rad} é o tempo de vida radiativo, λ é comprimento de onda correspondente, n é o índice de refração, c é a velocidade da luz no vácuo e $\sigma_{em}(\nu)$ é a seção de choque de emissão, que depende do comprimento de onda.

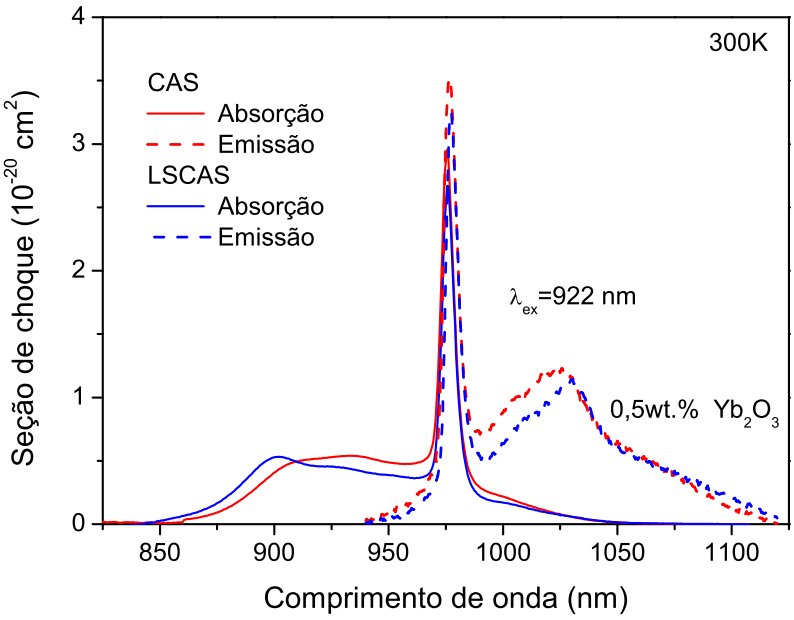

Figura 2.21: *Seção de choque de absorção e emissão das amostras CAS e LSCAS dopadas com Yb.*

$LaLiP_4O_{12}$, um vidro fosfato com uma das mais altas seções de choque, obteve-se o valor de $1.33 \times 10^{-20} cm^2$[26].

2.2.6 Espectroscopia resolvida em frequência

Informações sobre a distribuição de sitíos nas amostras também podem ser estudadas por medidas de luminescência resolvidas em frequência. Se em uma amostra verificamos a existência de sítios com diferentes espectros de emissão, o tempo de vida de cada um desses sítios também deve ser diferente[4].

A técnica que utilizamos consistiu em selecionar a luminescência de determinado sítio, fixando os comprimentos de onda de excitação e de emissão, utilizando a mesma montagem empregada nas medidas dos espectros de emissão e excitação, a baixa temperatura. Modulando o sinal com um chopper, variamos sua frequência obtendo um gráfico de intensidade de emissão versus frequência. A frequência que maximiza a intensidade está associada com o tempo de vida médio do sítio em questão. Veja a figura 2.22.

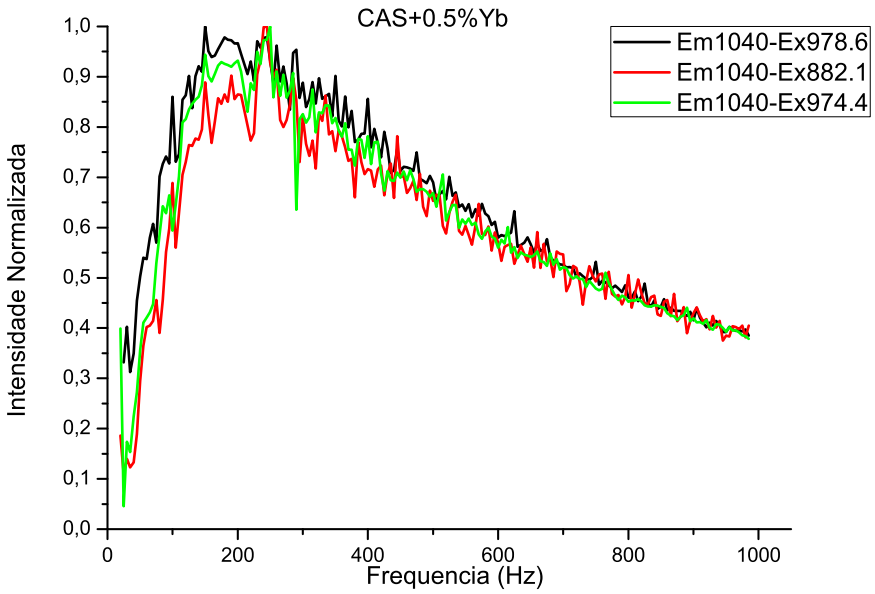

Figura 2.22: *Espectroscopia resolvida no tempo.*

Infelizmente, mesmo que exista uma distribuição de sítios claramente detectável pelos espectros de emissão e excitação, pelo método que empregamos aqui não foi possível verificar diferenças entre os tempos de vida de cada sítio. Outras combinações de comprimentos de onda de emissão e excitação foram selecionadas, varrendo assim uma boa parte dos sítios

que foram identificados nas amostras, e o resultado não foi diferente.

2.2.7 Diagramas de energia

Para conhecer exatamente o processo que ocorre com os íons durante a operação do laser, é fundamendal construir o diagrama de energia do meio ativo utilizado. Como dissemos na introdução deste trabalho, matrizes inomogêneas podem apresentar um número muito grande de sítios, cada um com determinado diagrama de energia, de maneira que em alguns casos a excitação seletiva de sítios é impossível.

Como vimos na seção 2.2.4, as matrizes CAS e LSCAS dopadas com Yb apresentam o que parece ser uma distribuição contínua de sítios, o que é demonstrado pelas diferenças entre os espectros de emissão e excitação, sobretudo a baixa temperatura, quando escolhemos comprimentos de onda diferentes.

Para obter os diagramas, cada espectro de excitação e emissão a baixa temperatura foi ajustado com três e quatro gaussianas, respectivamente, cada uma correspondendo a um dos subníveis Stark dos níveis $^2F_{5/2}$, para espectros de excitação, e $^2F_{7/2}$ para espectros de emissão. Para ilustrar, a figura 2.23 mostra o ajuste de um espectro de emissão, e a figura 2.24 contém um diagrama de energia obtido.

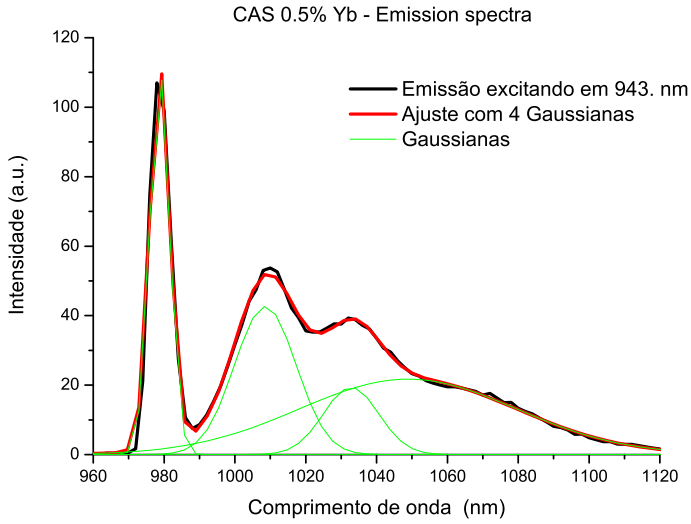

Figura 2.23: *Exemplo de ajuste de espectro de emissão com 4 Gaussianas.*

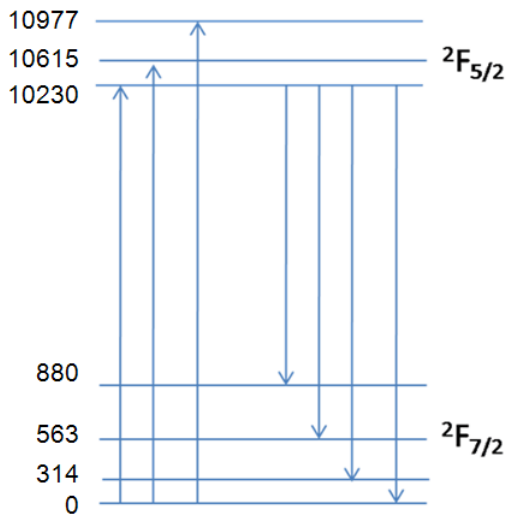

Figura 2.24: *Exemplo de diagrama de energia obtido.*

A posição de cada gaussiana indica a posição de um subnível energético, mas apenas isso não é suficiente para se construir os diagramas. A dificuldade está em identificar "os pares" de níveis que compõe o diagrama, ou seja, quais espectros de emissão e excitação pertencem a um mesmo sitío.

Isso foi feito comparando os espectros, um a um. Por exemplo, olhando para o espectro de excitação da amostra LSCAS em 1030 nm, nota-se dois picos, em torno de 920 nm e 950 nm. Em seguida, procurando por espectros de emissão mais próximos a esses comprimentos de onda de excitação, notamos que os espectros a 922.2 nm e 953.9 nm possuem picos em torno de 1030 nm. Essa metodologia foi empregada para todos os espectros, mas em muitos casos foi impossível fazer a identificação e construir um diagrama associado àquele sitío. A figura 2.25 contém todos os diagramas encontrados, mesmo que incompletos.

No caso da matriz LSCAS, como os resultados anteriores já indicavam, a separação dos subníveis se mostra um pouco maior do que nas amostras CAS, chegando a uma diferença de $150cm^{-1}$ se compararmos o subnível "4" das duas amostras.

A separação entre os níveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ no Yb^{3+} é praticamente constante[27], em um número grande de matrizes já estudadas ([28], pg 80). Dizendo de outra maneira, isso significa que um gráfico do baricentro do estado excitado versus o baricentro do estado fundamental é uma reta, com inclinação próxima a 1. Na figura 2.26 temos este gráfico

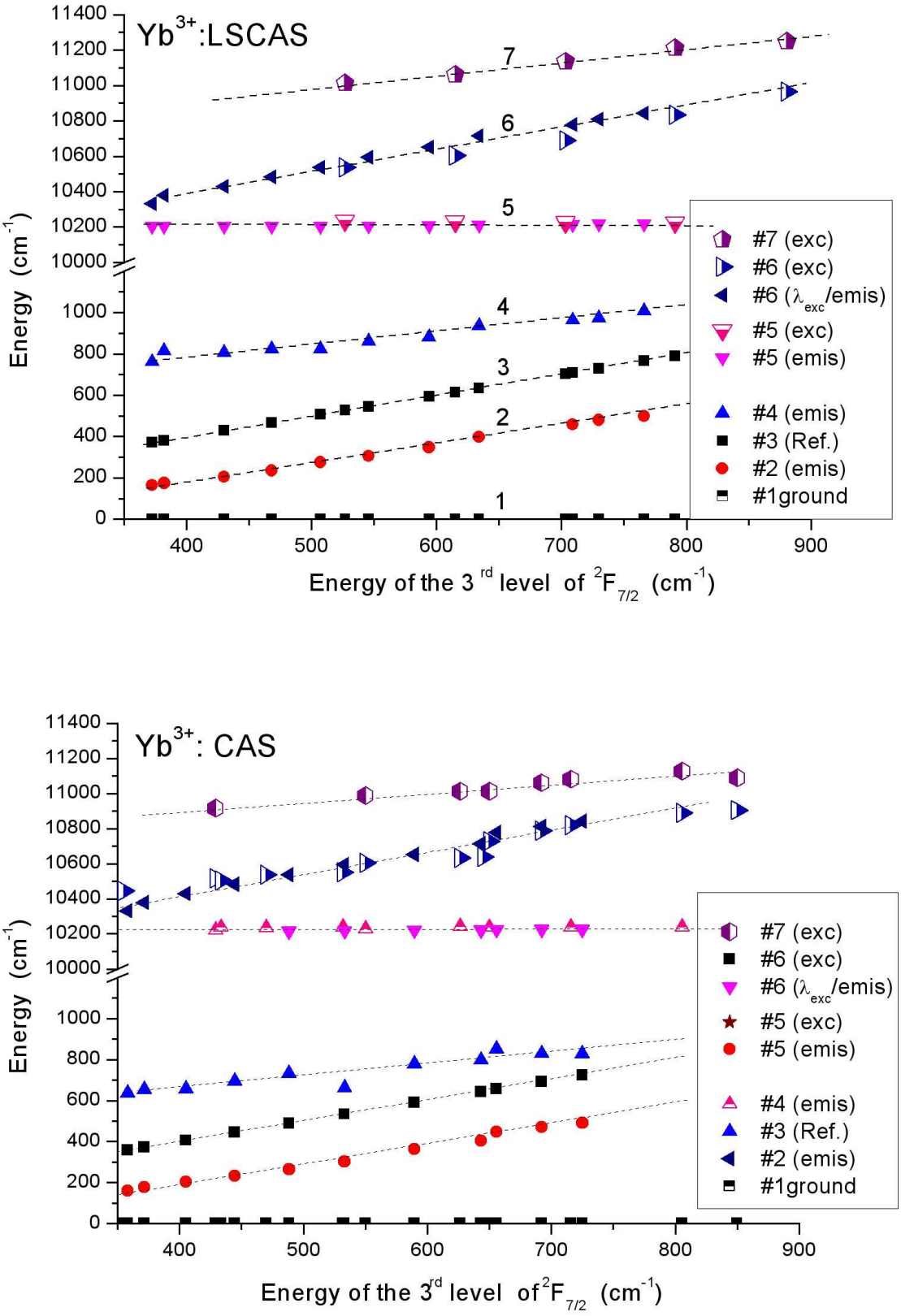

Figura 2.25: *Diagramas de energia construídos a partir dos espectros de emissão e excitação[22].*

construído a partir dos diagramas de diversos cristais.

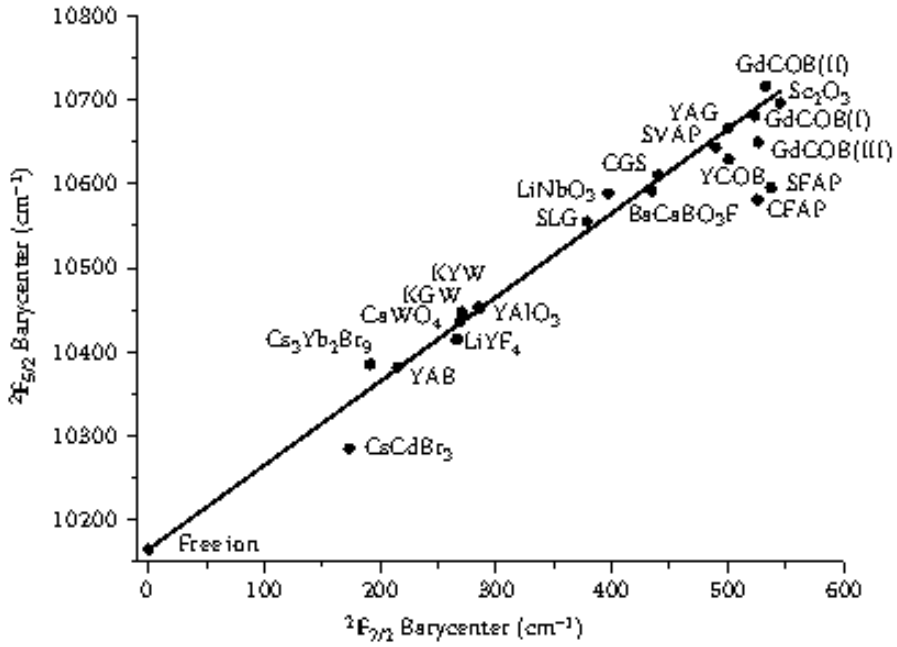

Figura 2.26: *Posição do nível* $^2F_{5/2}$ *em função da posição do nível* $^2F_{7/2}$ *no* Yb^{3+}*, para diversos cristais ([28], p 81).*

Cada cristal, ou pelo menos todos estes representados na figura 2.26, possuem um único tipo de sitío e, portanto, apenas um diagrama de energia associado. Os vidros CAS e LSCAS apresentam cada um diversos tipos de sítios, em outras palavras, possuem diferentes diagramas de energia ao mesmo tempo. Na figura 2.27 temos o gráfico da posição do baricentro para os diagramas obtidos em nossos vidros.

Os diagramas obtidos dos vidros Yb:CAS e Yb:LSCAS parecem seguir a "lei do baricentro" e comparando com a figura 2.26 notamos que a distribuição de sítios produz uma série de diagramas que contém semelhanças com uma gama de cristais, do $YAlO_3$ até além do $GdCOB(II)$.

Uma banda larga de emissão é desejável quando se quer obter pulsos de laser muito curtos, o que é uma consequência do príncipio de incerteza. Entretanto, esse príncipio se aplica à banda de emissão homogênea, ou seja, a uma banda de emissão devida a um mesmo sitío. Como acabamos de ver, diferente de um monocristal, nossos vidros apresentam uma

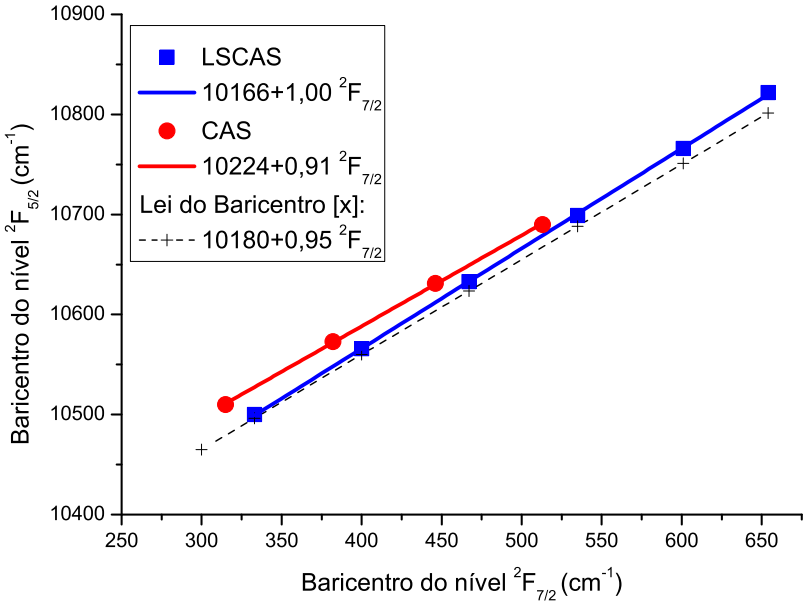

Figura 2.27: *Posição do nível $^2F_{5/2}$ em função da posição do nível $^2F_{7/2}$, em acordo com a lei do baricentro[22].*

grande inomogeneidade, que favorece a largura da banda de emissão ao mesmo tempo que cada sitío possui por si só uma banda considerada larga.

Isso indica que, provavelmente, a eficiência dos vidros operando como meio ativo dificilmente deve superar a dos monocristais. Ao mesmo tempo, espera-se que ao construir um laser sintonizável os vidros apresentem um ganho razoável em uma faixa maior do que nos cristais convencionais.

Tendo apresentado os resultados da caracterização espectroscópica das duas séries de vidros estudadas, na seção a seguir tratamos do teste de cavidade laser, operando em um comprimento de onda fixo, o que conclui a discussão deste capítulo.

2.2.8 Cavidade laser

A montagem utilizada já foi discutida na introdução deste trabalho e está representada pela figura 2.9. Um laser de diodo "LIMO", de 25 Watts em torno de 978 nm, acoplado a uma fibra óptica (200μm de diâmetro) foi utilizado como bombeio.

Três amostras foram selecionadas para o teste, sendo uma CAS com 2% de Yb, e duas LSCAS com essa mesma concentração, porém, com qualidades ópticas visivelmente diferentes. Todas as amostras foram preparadas com a espessura de 2mm, seção transversal quadrada de aproximadamente 0.5 cm^2 de área, opticamente polidas, e um filme anti-reflexivo foi depositado sobre as superfícies[18]. Nos testes utilizamos dois espelhos diferentes de saída, com transmitâncias de 2% e 4%. A figura 2.28 mostra os resultados obtidos.

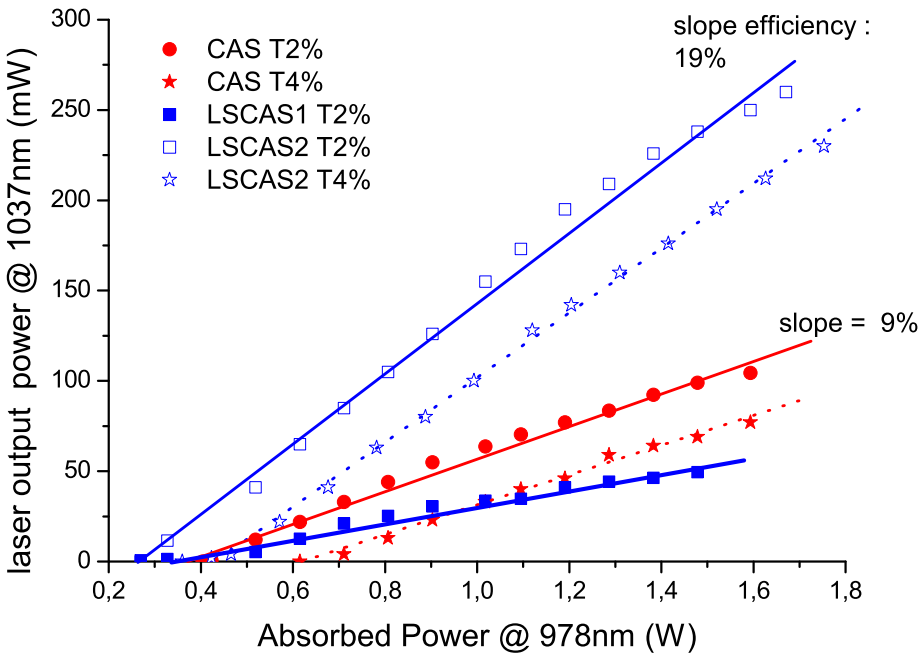

Figura 2.28: *Potência de saída versus potência absorvida na cavidade laser[22].*

Fica claro que a amostra LSCAS2, que possuía melhor qualidade óptica, apresentou uma

[18]Uma empresa especializada foi contratada para realizar todo o tratamento das superfícies, que inclui o polimento e a deposição do filme anti-reflexivo. Detalhes da composição do filme e da técnica utilizada para a sua construção não foram fornecidos.

eficiência muito superior a da amostra CAS utilizada, enquanto o desempenho das amostras CAS e LSCAS1 foi aproximadamente o mesmo. Atribuímos este comportamento à qualidade óptica das amostras e por isso vale frizar que com a mesma concentração de dopante, em geral, obtém-se melhor qualidade óptica nas amostras CAS.

Entretanto, todos os parâmetros relacionados com a eficiência do laser parecem favorecer a matriz LSCAS, e uma melhora na qualidade óptica dessa amostra aumentou a eficiência[19] em mais de 100%. Outro ponto importante é a potência mínima de bombeio (Threshold), que foi 0.26W para a amostra LSCAS2 e 0.37W para a amostra CAS.

Quanto à configuração da cavidade, melhores resultados (menor Threshold e maior eficiência) foram obtidos utilizando o espelho de saída com transmitância de 2%.

2.3 Conclusão

As duas séries de amostras estudadas, CAS e LSCAS, foram caracterizadas e os resultados demonstram coerência com a performance de ambos operando como meio ativo de uma cavidade óptica.

Vários dos resultados obtidos favorecem a matriz LSCAS com relação a CAS. As bandas de emissão são mais largas, o que aumenta o potencial para a construção de laser sintonizável; tempo de vida radiativo ligeiramente mais alto (0.78ms contra 0.76ms); pela aproximação considerada para otimizar a concentração, o ganho deve sempre ser maior que o de uma amostra CAS com mesma concentração de dopante; pela mesma estimativa, o produto $N\tau(N)$ do vidro LSCAS dopado a 8% é o dobro do obtido com o vidro CAS dopado a 5%.

Por outro lado, no teste da cavidade notamos que a eficiência do laser está intimamente relacionada com a qualidade óptica do meio ativo e esse não é um parâmetro mensurável. Comparando a qualidade óptica de amostras dopadas com a mesma concentração, a matriz

[19] Aqui falamos da eficiência do laser, e não da eficiência quântica. Se a qualidade óptica é pior, haverá mais espalhamento e, portanto, a potência que efetivamente vai excitar os íons será menor. A eficiência quântica, que é a razão entre o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos não depende da qualidade óptica da amostra.

CAS é mais vantajosa.

Do ponto de vista comercial, o vidro Yb:LSCAS possui propriedades térmicas e mecânicas muito superiores a de alguns vidros comerciais conhecidos. O vidro Kigre QX, por exemplo, possui condutividade térmica de $0.85 W/m.K$ contra $1.35 W/m.K$ da LSCAS e nosso vidro ainda apresenta propriedades espectroscópicas favoráveis, como seção de choque de absorção de $3 \times 10^{-20} cm^2$ a 977 nm, superior à maior seção de choque encontrada em um vidro fosfato.

Vidro são muito utilizados como meio-ativo em lasers de fibra óptica. Tal fibra é construída utilizando como núcleo um vidro dopado com o íon de interesse, e a amplificação da luz ocorre dentro da fibra óptica[29]. Apesar de muito promissor, este tipo de cavidade não foi discutida nesta tese. Nosso grupo ainda não desenvolveu nenhum trabalho nesse sentido, e também não encontramos na literatura trabalhos sobre a construção de uma fibra óptica a partir de um vidro semelhante[20] ao nosso.

[20] Uma vez que o processo de fabricação é fundamental para as propriedades do vidro LSCAS, "semelhante", aqui, se estende para além da composição química do vidro, incluindo também todo o processo de fabricação, que inclui a fusão a vácuo. Por processos convencionais, fibras são construidas com vidros fundidos a temperaturas de até 1950 ^{o}C[30]. Essa temperatura é compatível com a fusão do nosso vidro, mas a fabricação da fibra, por processos convencionais, continua imcompatível com a fusão a vácuo.

Capítulo 3

LSCAS e CAS dopados com Cério

3.1 Introdução

As propriedades espectroscópicas do Cério têm chamado a atenção da comunidade científica, sobretudo pela possibilidade de gerar luz branca, de maneira mais eficaz e inteligente, diminuindo o impacto da revolução tecnológica do último século sobre o homem e os demais seres vivos.

Este capítulo consiste na descrição de parte do estudo do vidro LSCAS dopado com Cério. Por isso, nas seções seguintes faremos uma breve revisão histórica sobre alguns tópicos relacionados com o trabalho, justificando nossos objetivos e fornecendo um panorama das informações acumuladas até o momento.

3.1.1 Materiais dopados com Cério

Há muito tempo as propriedades espectroscópicas do Cério vêm sendo estudadas[31], e vidros dopados com este íon já eram fabricados há pelo menos um século. Nos anos 60[32, 33], Jackson S. Stroud estudou as propriedades de um vidro silicato dopado com Cério.

Nessa época já se sabia que, produzindo um vidro a partir do óxido de Cério IV, poderia ocorrer a redução deste em Cério III, obtendo-se assim um vidro contendo ambos. Sobre esse fato, algumas dificuldades tornam-se eminentes. Vidros dopados com Cério apresentam uma alta absorção óptica no ultravioleta, havendo em geral duas bandas de absorção[33] mais

evidentes, centradas entre 310-350 nm e 230-250 nm. Atribui-se cada uma dessas bandas aos íons Cério III e IV , respectivamente (ver figura 3.1).

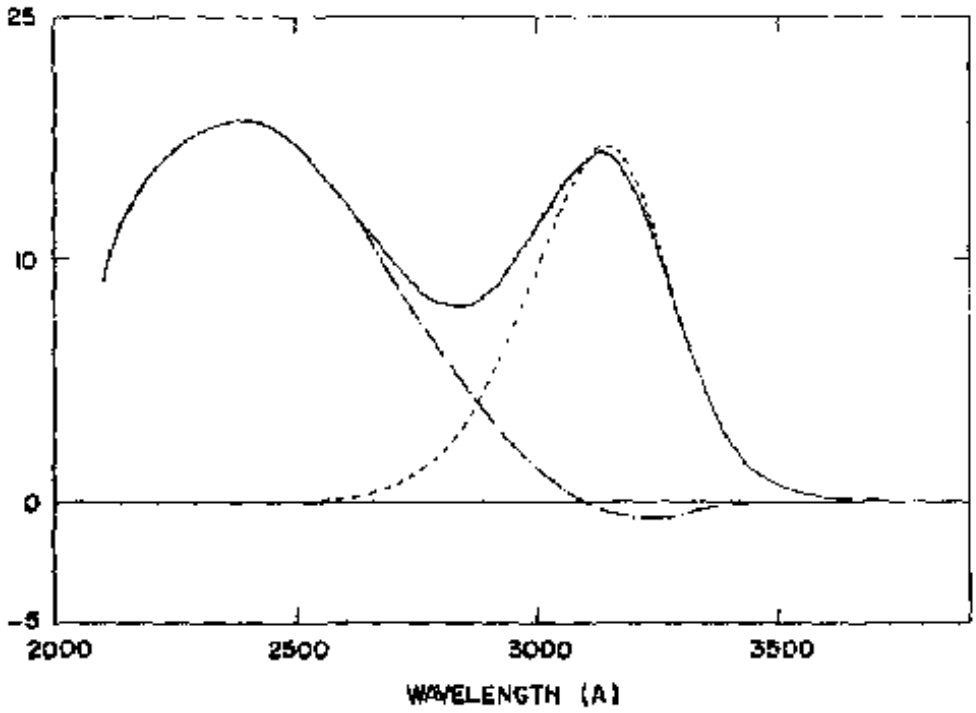

Figura 3.1: Espectro de absorção de vidro dopado com Cério III e IV (linha contínua), espectro de absorção de vidro dopado com Cério III (linha pontilhada), e espectro de absorção do Cério IV (obtido a partir dos outros dois espectros). Fonte: Stroud J.S.[33]

Dependendo da matriz e das condições de fabricação, a luminescência do Ce^{3+} devido a transição 5d-4f pode ser observada: no ultravioleta[34] em torno de 350 nm; no ultravioleta e azul[35] em torno de 400 nm; no azul/verde[36] em torno de 480 nm; chegando ao amarelo[37] em torno de 550 nm nos cristais de YAG[1]; e mais recentemente ao vermelho[38], em torno de 630 nm. É importante mencionar que o Ce^{4+} não possui luminescência conhecida, e por isso quando se deseja obter alta luminescência é desejável que sua concentração seja reduzida[39].

[1]O "Yttrium Aluminium Garnet", ou granada de Ítria e Alumínio, foi o primeiro cristal que dopado com Cério apresentou luminescência no amarelo quando excitado no azul ($\approx 460nm$). Essa propriedade, até então incomum, é explicada pelo intenso e distorcido campo cristalino dessa matriz que diminui a energia da camada "5d", aproximando-a da camada "4f", diminuindo portanto a energia dessa transição. A aresta da célula unitária desse cristal tem um comprimento da ordem de 15 Angstrons, considerado muito grande, o que está diretamente relacionado com o campo cristalino que a matriz gera sobre o íon.

Essas propriedades do Cério, sobretudo a emissão de luz nos cristais de YAG, despertou muito interesse de cientistas e tornou possível criar a primeira fonte de luz branca baseada em LED's[2].

3.1.2 Fontes de luz branca convencionais

Luz é a porção do espectro eletromagnético visível ao olho humano[3], com comprimento de onda na região entre 400-700 nm. Nosso olho capta essa luz e utiliza três sensores, com sensíbilidades diferentes[4], para gerar o sinal elétrico que é transmitido ao cérebro. Para definir a cor branca nosso cérebro precisou calibrar esses sensores, e para isso a fonte de luz "padrão"foi aquela mais abundante, o sol. Para enxergar uma imagem branca, a luz proveniente dessa fonte deve excitar os três sensores de nosso olho com aproximadamente a mesma intensidade, como a luz solar faz.

A lâmpada incandescente de tungstênio, por exemplo, que foi a principal responsável pela popularização da luz elétrica, possui um espectro visivelmente diferente do espectro solar (ver figura 3.2).

Comparando os espectros vemos que essas lâmpadas são deficientes em azul, de maneira que sob a visão humana essa luz possui um tom entre o amarelo e o vermelho. O problema mais evidente dessa lâmpada está no alto consumo de energia elétrica, uma vez que cerca de 5% da energia consumida é convertida em luz visível, sendo que a maior parte da energia emitida pelo filamento está na região do infra vermelho.

Uma solução para o problema do consumo veio no início do século passado, quando fabricaram nos EUA um tipo promissor de dispositivo, chamado de lâmpada fluorescente. Nelas a eletricidade excita vapor de mercúrio, os átomos decaem liberando radiação ultravioleta, que por sua vez é convertida em luz visível, por exemplo, por algum terra-rara[5].

[2]Light Emition Diode

[3]Mesmo que alguns prefiram outra definição, antes de Maxwell a palavra "luz"se referia somente a essa região do espectro, logo essa foi a primeira definição de luz.

[4]Cada sensor é mais sensível a uma das regiões espectrais: azul, verde e vermelha

[5]Európio e Térbio

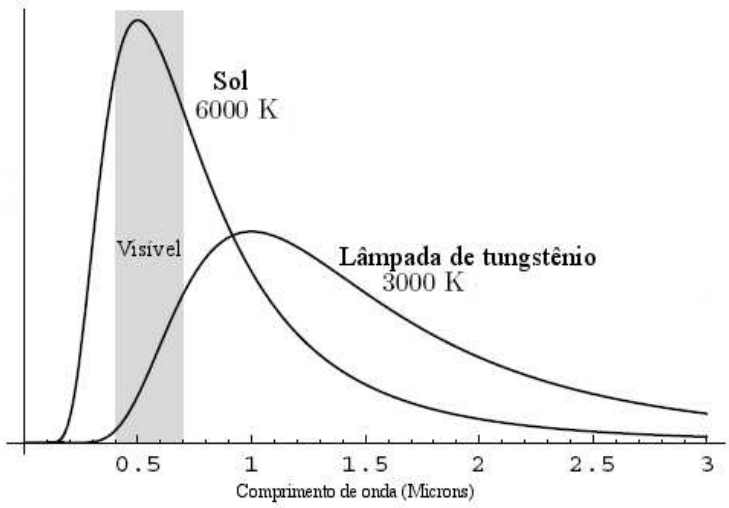

Figura 3.2: Espectros de emissão - Sol e lâmpada de Tungstênio. Na figura o espectro solar é o emitido pelo sol, que é diferente daquele que chega a superfície da terra devido a interação da radiação com os elementos na atmosfera.

A eficiência energética dessas lâmpadas é bem mais alta, chegando a 45% nas lâmpadas mais modernas. Principalmente por tal motivo, no mundo todo as lâmpadas incandescentes vêm perdendo espaço para as fluorescentes. A união européia, inclusive, regulamentou a proibição do comércio de lâmpadas incandescentes a partir de 2012. O principal problema dessas lâmpadas, que não recebeu muita atenção até os dias de hoje, está no fato de que os espectros emitidos por ela são também muito diferentes do espectro solar, sendo, na maioria dos casos, composto por várias linhas estreitas que correspondem a luminescência dos íons utilizados.

3.1.3 Lâmpadas do século XXI

Algumas descobertas da biologia e medicina evidenciam a necessidade de desenvolver um novo tipo de lâmpada, que sobretudo pode influenciar positivamente na fisiologia humana. Essas descobertas e as suas consequências são o tema da seção a seguir.

A importância da composição espectral da luz

Em 1987, num trabalho entitulado "Uso de energia elétrica e câncer de mama: uma hipótese"[6], os autores propõe que o uso de eletricidade durante a noite, mais evidente nas sociedades mais industrializadas, pode ser a explicação para o crescente número de casos desse tipo de câncer. Um importante fato citado pelos autores é que a produção de melatonina pelo nosso corpo é de cinco a vinte vezes maior no escuro a noite do que durante o dia[40]. Então, o ciclo circadiano[7] do homem, que está intimamente relacionado com a secreção de melatonina, seria afetado por alguma variável externa, e consequências nocivas a saúde poderiam ser desencadeadas por essa perturbação.

Próximo ao centro do cérebro dos humanos, há uma estrutura conhecida hoje como glândula pineal. Durante muito tempo não se sabia qual era, ou quais eram as funções desse orgão em nosso corpo. Um dos primeiros autores a mencionar a glândula em sua obra foi René Descartes (ver figura 3.3), ainda no século XVII, que acreditava que os impulsos captados por nossos sentidos eram conduzidos até essa glândula, e de lá as informações migravam para o nosso "espírito imaterial".

Na ciência moderna parecia haver um consenso de que essa glândula era uma estrutura vestigial, ou seja, um órgão que perdeu suas funções ao longo da evolução. Em 1992 essa possibilidade foi descartada, quando Lerner e colaboradores[41] constataram, em bovinos, uma alta concentração de melatonina nessa glândula. Foi assim descoberta a estrutura responsável pelo controle da concentração de melatonina em nosso corpo. Isso, somado às informações do trabalho de 1987, indicava que de alguma forma a glândula pineal era "sensível a luz".

Num importante trabalho de 2003, David Berson[42] elucidou a questão ao demonstrar que, em mamíferos, além de três sensores com a função de "enxergar", há um tipo de célula, chamada célula ganglionar, que atua como um sensor de brilho informando à glândula pineal, com base na luz ambiente, se a produção de melatonina deve crescer ou diminuir.

[6]Do original[40] em inglês "Eletric power and breast câncer: a hyphotesis"

[7]Do Latim "circa diem", este termo designa o ciclo fisiológico pelo qual os seres vivos passam em um dia.

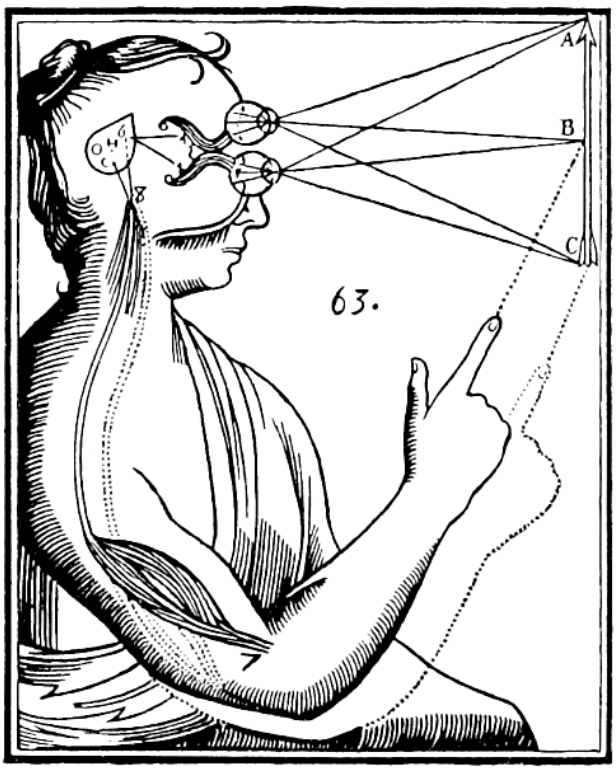

Figura 3.3: "Mente e corpo", por René Descartes.

Na figura 3.4 temos as curvas de sensibilidade de cada um dos quatro sensores de nosso olho, nas quais podemos notar que a célula ganglionar é muito mais sensível ao azul do que ao vermelho.

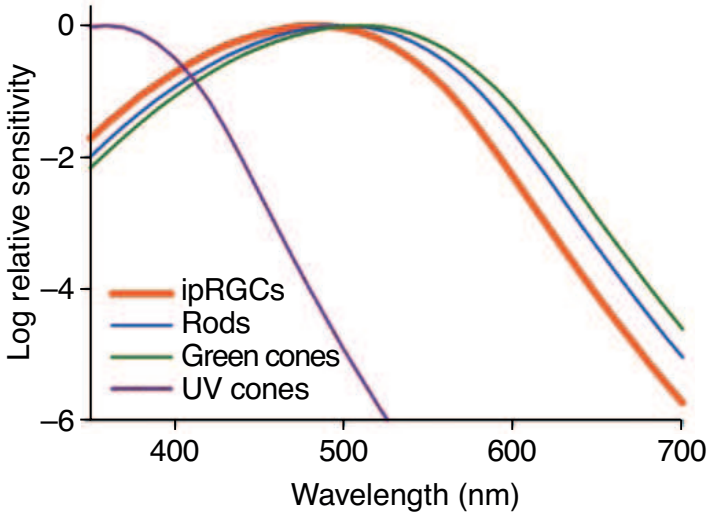

Figura 3.4: Sensibilidade dos sensores de luz do olho humano. A linha vermelha representa a sensibilidade da célula ganglionar. Fonte: David Berson[42].

Esse avançado sistema que se esconde em nosso olho está calibrado para a luz solar, por isso as lâmpadas artificiais atrapalham esse mecanismo de duas formas: pela diferença espectral quando comparada à luz do sol e por tornar "dia"o que sempre foi noite.

Estudos recentes mostram que a supressão de melatonina e a consequente dessincronia do ciclo circadiano podem gerar problemas no homem, como: reduzir a indução da morte programada de células[43], o que aumenta as chances de desenvolver câncer de mama, câncer de próstata, e doenças do coração[44]; estudos feitos em culturas de células indicam ainda que a melatonina pode: auxiliar no combate ao mal de parkinson[45]; diminuir os efeitos colaterais de drogas que prejudicam a memória[46]. Em animais, a melatonina está relacionada, por exemplo, com os ciclos reprodutivos de peixes[8][47].

Mesmo que seja muito difícil chegar a uma conclusão definitiva sobre as funções da melatonina na fisiologia humana e dos demais seres vivos, sabe-se que cianobactérias possuem um ciclo circadiano, que é dependente da produção de melatonina de maneira semelhante a verificada no homem. Uma vez que essas bactérias são consideradas os organismos mais antigos da terra[48], é plausível pensar que todos os seres vivos herdaram esse mecânismo, e que isso deve receber alguma atenção da comunidade científica.

Em um "review"recente[49], foi demonstrado que o comprimento de onda, tempo de exposição e intensidade da luz podem modular as funções cognitivas do cérebro. Grupos de pessoas foram expostos a luz monocromática, de diversas cores, mostrando que quando expostos a luz azul há uma melhora no tempo de reação, seguida por uma noite de sono mais satisfatória.

Todas essas informações sugerem que quando falamos em luz artificial, a cor e o consumo dessa fonte não são os únicos fatores importantes. A composição dos espectros está relacionada com processos fisiológicos em nosso corpo, o que tem motivado o desenvolvimento de diversas pesquisas no sentido de obter um novo tipo de luz artificial.

[8]Em alguns peixes também foi constatado que a glândula pineal é quem controla a produção de melatonina, entretanto, a natureza encontrou um meio diferente para "calibrar" o sistema. As diferentes fases da lua e as consequentes marés, produzem variações na pressão da água dos mares e oceanos. Essa variação de pressão controla a produção de melatonina pela glândula pineal.

A tecnologia atual e os seus desafios

Como mencionado anteriormente, cristais de YAG foram utilizados para produzir a primeira fonte de luz branca baseada em LED's[37]. De forma resumida podemos dizer que, nesses dispositivos, um LED com emissão azul excita o cristal[9]. O decaimento dos íons de Cério contidos no cristal emite fótons "amarelos", que somados aos fótons "azuis"que não foram absorvidos, forma um padrão de luz branca (Ver figura 3.5)[10].

Luz branca também pode ser obtida a partir de três LED's de cores diferentes[11], produzindo luz branca com alta eficiência energética. Entretanto, usando cristais de YAG o processo de fabricação fica mais simples e barato, uma vez que apenas um LED precisa ser utilizado e também porque LED's diferentes possuem vidas úteis diferentes, comprometendo a qualidade do padrão branco obtido.

A evidente necessidade de diminuir o impacto ambiental sobre o planeta tem feito com que essas novas tecnologias sejam cada vez mais utilizadas. Em se tratando de consumo de

[9]Em inglês, "Phosphorus"é a substântica química de número atômico 15, que pode ser encontrada em várias formas alotrópicas diferentes, sendo as duas principais a "branca"e a "vermelha". A forma vermelha é a utilizada para fazer o "fósforo de cozinha", enquanto a branca já entra em combustão a cerca de 30 ^oC, e por isso é muito rara na natureza. Na mitologia grega, "Phosphorus", que significa "o portador da luz", é o nome de vênus, a estrela mais brilhante do céu. Em 1669, quando o alquimista alemão Hennig Brand verificou a emissão de luz do "fósforo branco", ele o chamou de "Phosphorus". Hoje, o termo "phosphor"é usado para materiais que apresentam a emissão de luz após serem iluminados, como no caso do cristal de Yag dopado com Cério, entretanto, o "fósforo branco"emite luz a partir de uma reação química com o oxigênio. Portanto, o termo "phosphor"no contexto atual só está conectada a substância "phosphorus"por um fato histórico.

Por fim, em língua portuguesa encontramos o termo "fósforo"usado como tradução de "phosphor", o que não é apropriado. Por uma questão didática, seria interessante que alguma palavra significasse "material luminescente".

[10]Ambos os espectros foram aferidos com o mesmo sistema, uma CCD portátil HORIBA JOBIN YVON VS140. Como o objetivo dessa medida era simplesmente o de demonstrar a diferença entre os dois espectros, que é conhecida, sendo o resultado obtido perfeitamente compatível com a literatura, os dados não foram corrigidos pela curva de resposta do sistema.

[11]Método RGB.

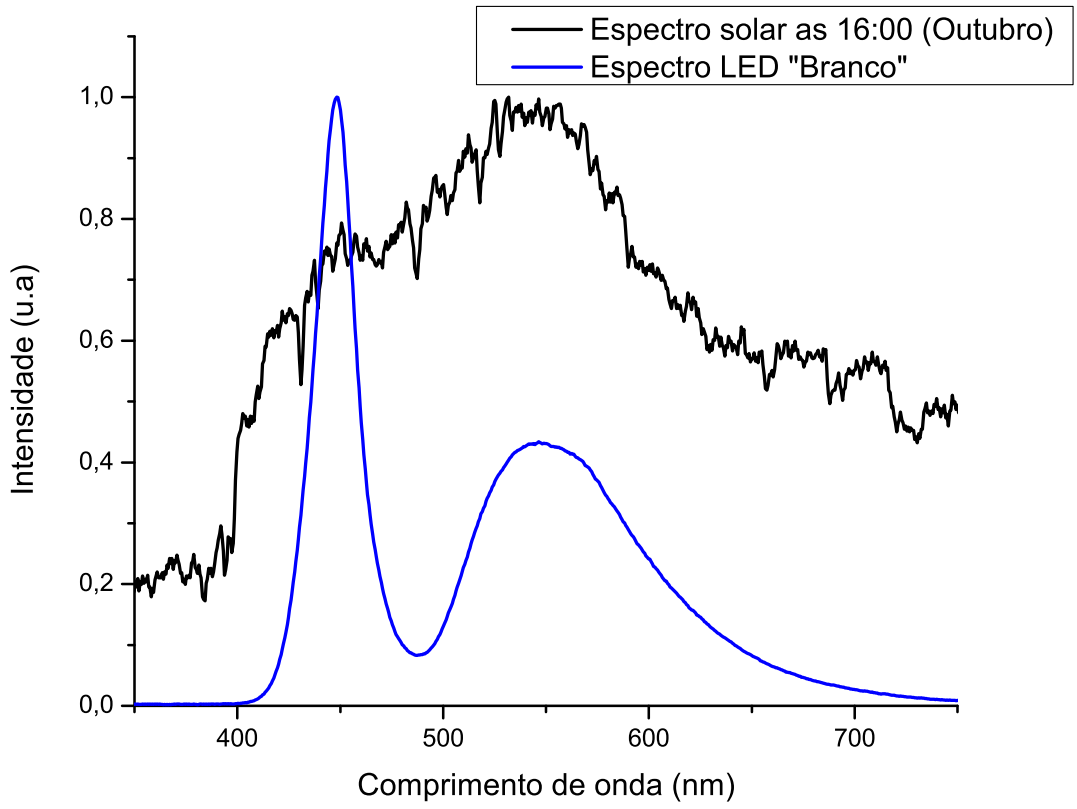

Figura 3.5: Espectros de emissão da luz branca gerada por cristal de YAG excitado com LED azul e solar, para comparação. Como o espectro que luz solar que chega a superfície sofre espalhamento Rayleigh ao cruzar a atmosfera, esse espectro é diferente ao longo do dia, mudando em função do ângulo de incidência da luz solar. Por esse motivo registramos na figura que o espectro foi obtido as 16:00.

energia, lâmpadas fluorescentes já ocuparam o seu lugar por serem cerca de cinco vezes mais eficientes do que lâmpadas incandescentes. Entretanto, lâmpadas baseadas em LED's já são dez vezes mais eficientes do que as lâmpadas incandescentes.

Em automóveis, por exemplo, algumas montadoras de veículos tem introduzido lâmpadas de segurança feitas de LED's. Lâmpadas convencionais em um automóvel chegam a uma potência de 200 Watts, ao substituí-las por LED's, com um consumo de aproximadamente 15 Watts, uma pequena diminuição no consumo de combustível pode ser verificada[12].

[12]Para se ter uma idéia dos números com os quais estamos lidando, podemos pensar que o ar condicionado

Esses exemplos comprovam o fato de que os LED's estão assumindo o espaço de outros tipos de lâmpadas. Eles já são muito utilizados e possivelmente vão tornar-se a fonte de luz mais utilizada no mundo em alguns anos. O resultados de pesquisas recentes sobre o impacto da iluminação em nossa fisiologia sugere que a luz, principalmente azul, tem um papel fundamental na manutenção de um ritmo circadiano estável. Se alguns trabalhos sugerem que a iluminação artificial, que é predominantemente gerada por lâmpadas incandescentes, pode ter aumentado o número de casos de câncer em alguns países, o que esperar do uso extensivo de lâmpadas com um espectro semelhante ao do YAG:Ce?

Por isso diversos pesquisadores no mundo todo vêm estudando matrízes alternativas, ou mesmo tentando modificar o espectro obtido com certos materiais. No caso do cristal de YAG:Ce, tem-se investigado por exemplo: a influência do tamanho das partículas nas propriedades luminescentes do cristal[50]; métodos de produção alternativos[51]; tratamento térmico e outras condições de preparação[52]. Ao mesmo tempo, outros dopantes vêm sendo investigados, como: Cério e Potássio[53]; Európio[54]; Európio e Manganês[55] e Cério e Térbio[56].

O GEFF tem trabalhado com o vidro LSCAS há pelo menos quinze anos. Dentre outras coisas, a característica baixa concentração de silíca e a ausência de hidroxilas, devido à produção a vácuo, torna este um vidro muito particular[13]. No caso do vidro LSCAS dopado com Cério, os resultados mostraram que o centro da banda larga de emissão desse vidro se desloca de 475 a 550 nm, excitando-o entre 365 e 410 nm (ver figura 3.6).

Uma discussão detalhada do estudo realizado sobre o vidro LSCAS dopado com Cério está disponível na tese de doutorado de Andressa Novatski (UEM, 2009). Resumindo os principais pontos que interessam ao contexto desta introdução, foi verificado que:

---

de um automóvel consome até aproximadamente dez cavalos de potência do motor, ou seja, algo em torno de 1200 Watts. Se a economia devida a substituição das lâmpadas é de aproximadamente 1/7 desse valor, podemos esperar que a economia de combustível será, no máximo, de 1/7 daquela obtida ao desligar o ar condicionado do automóvel.

[13]Por exemplo, no vidro LSCAS dopado com Titânio[57], foi verificado que a emissão deste vidro está centrada no visível, 170 nm a esquerda da emissão do cristal de Ti:Sapphire.

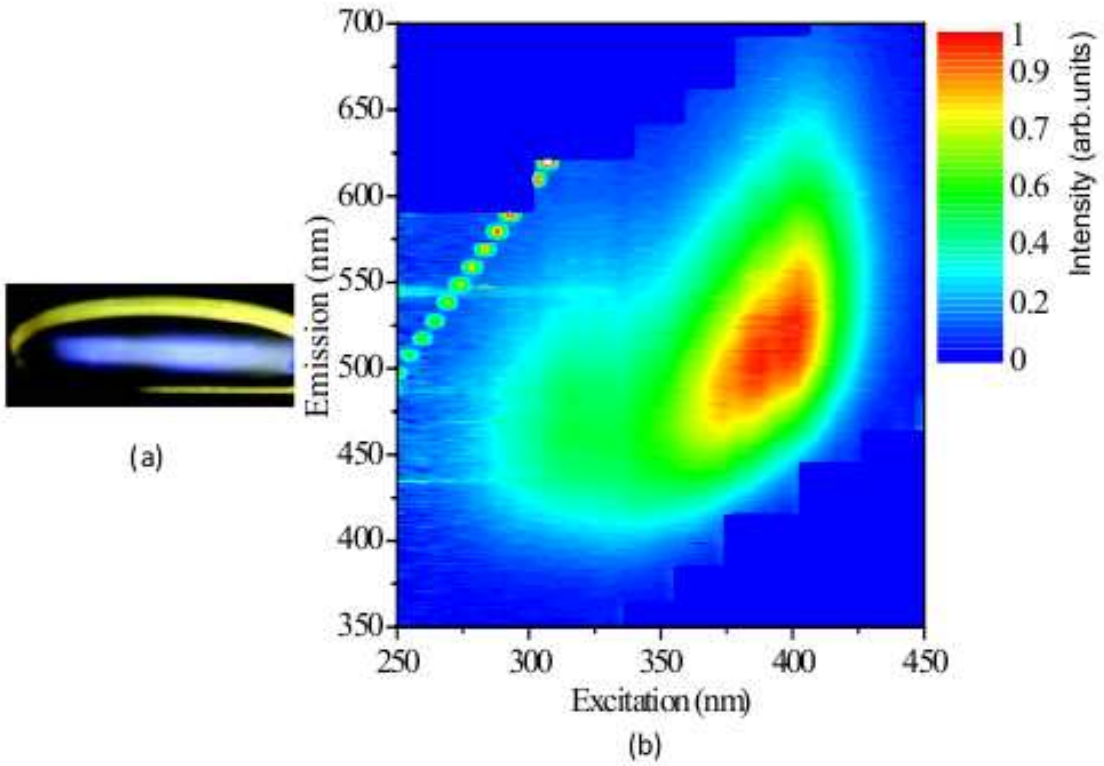

Figura 3.6: Vidro LSCAS dopado com Cério, em (a) foto quando bombeado com luz azul (405 nm) e (b) mapa de emissão e excitação. Resultado publicado em 2009[58].

1) Os vidros LSCAS dopados com óxido de Cério IV possuem ambas as valências do Cério (3+ e 4+).

2) Os íons 3+ ocupam pelo menos dois tipos distintos de sítios no vidro. Um deles aumenta a diferença de energia entre os níveis 5d-4f, resultando em emissão azul, enquanto o segundo tipo de sítio produz a luminescência no amarelo.

3) Excitando o vidro em 410 nm obtém-se o máximo de emissão. Entretanto, esse comprimento de onda está longe do pico de absorção óptica (350 nm), indicando que a banda de absorção dos íons 4+ "esconde" a banda devida aos íons 3+.

4) O aumento da concentração do dopante afeta o equilíbrio entre as duas valência do Cério, favorecendo um aumento da razão $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$.

Baseando-se nessas informações e no conteúdo disponível na literatura, foi elaborado um procedimento experimental com o objetivo de melhorar as propriedades do vidro Ce:LSCAS, assunto que é o tema da seção a seguir.

3.2 Procedimento experimental e resultados

A principal questão acerca das propriedades do vidro Ce:LSCAS refere-se a como controlar/balancear a razão $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$. Esse não é um problema particular da matriz LSCAS, mas sim de vidros óxidos em geral[59–62]. Na prática sabemos que aumentar a concentração de SiO_2 aumenta a basicidade, o que favorece a presença do Cério trivalente.

Ao mesmo tempo sabe-se que as condições de fabricação e tratamentos térmicos em atmosferas controladas podem interferir na razão $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$, bem como no diagrama de energia do Ce^{3+} em uma mesma matriz. Em monocristais muitos autores já demonstraram como modificar as propriedades luminescentes do cério pela substituição química de um componente[38], controlando o parâmetro de rede[37] ou realizando algum tipo de tratamento térmico[8]. Estabelecer esse tipo de conhecimento sobre nossa matriz vítrea é fundamental, e por isso foram definidos alguns objetivos paralelos:

- Produzir amostras CAS (maior concentração de silica), verificando o efeito da silica.
- Produzir amostras LSCAS codopadas com Cério e Lítio, verificando a influência do Lítio.
- Realizar tratamentos térmicos em atmosfera de hidrogênio, verificando possíveis mudanças estruturais no vidro e mudanças na razão $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$.

Foram produzidas três amostras CAS (0.25%, 0.50% e 1.00% de cério) e seis amostras LSCAS codopadas (2% de Cério e 0.05%, 0.2%, 1.0% ou 3.0% de Lítio, e também 5% de Cério com 0.5% ou 3.0% de Lítio). Em cada amostra, antes e depois do tratamento térmico, foram obtidos os espectros de absorção, com o mesmo espectrofotômetro (Perkin Elmer Lambda 900) utilizado para as amostras dopadas com Yb.

A excitação óptica foi realizada com uma lâmpada de Xenônio, de 450 W, acoplada com um monocromador H10D Horiba-Jobin Yvon. A emissão foi coletada por um fibra óptica e analizada por meio de um monocromador Triax 320 Jobin Yvon com uma grade de 600-linhas/mm, uma resolução de 0.05 nm e um detector “charge-coupled-device” (CCD) resfriado por um Peltier.

Varremos a região do espectro de luminescência das amostras, trocando o comprimento de onda de excitação a passos de 5 nm, e coletando o espectro de emissão para cada um. Os espectros foram normalizados pelo espectro da lâmpada de Xenônio, e a partir deste mapeamento foram construídas as "figuras de contorno", que mostram a intensidade da luminescência para cada combinação de comprimentos de onda de emissão e excitação. Para detalhar alguns resultados, alguns espectros de excitação também foram obtidos com o mesmo sistema, fixando o comprimento de onda da luminescência coletado e varrendo o comprimentos de onda de excitação.

3.2.1 Efeito da concentração de sílica, codopagem com Lítio e tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio.

Primeiramente, na figura 3.7 temos os espectros de absorção e excitação da mesma amostra LSCAS com 2% de Cério do trabalho de 2009[58], antes e depois do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio.

Como mencionamos na introdução deste capítulo, o pico de absorção não coincide com o pico de excitação, de onde se concluiu que há outro agente absorvedor nessa amostra "escondendo" o espectro de absorção do Ce^{3+}. A presença de uma população significativa de Ce^{4+} é a explicação mais simples. Tal resultado é semelhante ao observado por Stroud (mostrado aqui na figura 3.1) e outros autores[60].

Entretanto, não conseguimos deconvoluir/identificar a contribuição de cada íon para este espectro de absorção. O efeito do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio ficou evidente: uma forte redução do coeficiente de absorção no UV e um deslocamento do espectro de excitação para o vermelho. A redução do coeficiente de absorção pode ser compreendida pela redução de Ce^{4+} em Ce^{3+} na amostra, porém, mesmo reduzindo o coeficiente de absorção por um fator de 2.5 vezes ainda não foi possível identificar o Ce^{3+}.

A figura 3.8 contém os resultados análogos para a amostra CAS dopada com 1% de Cério. O tratamento térmico se mostrou ineficaz nessas amostras e por isso os espectros obtidos depois do tratamento não são mostrados aqui.

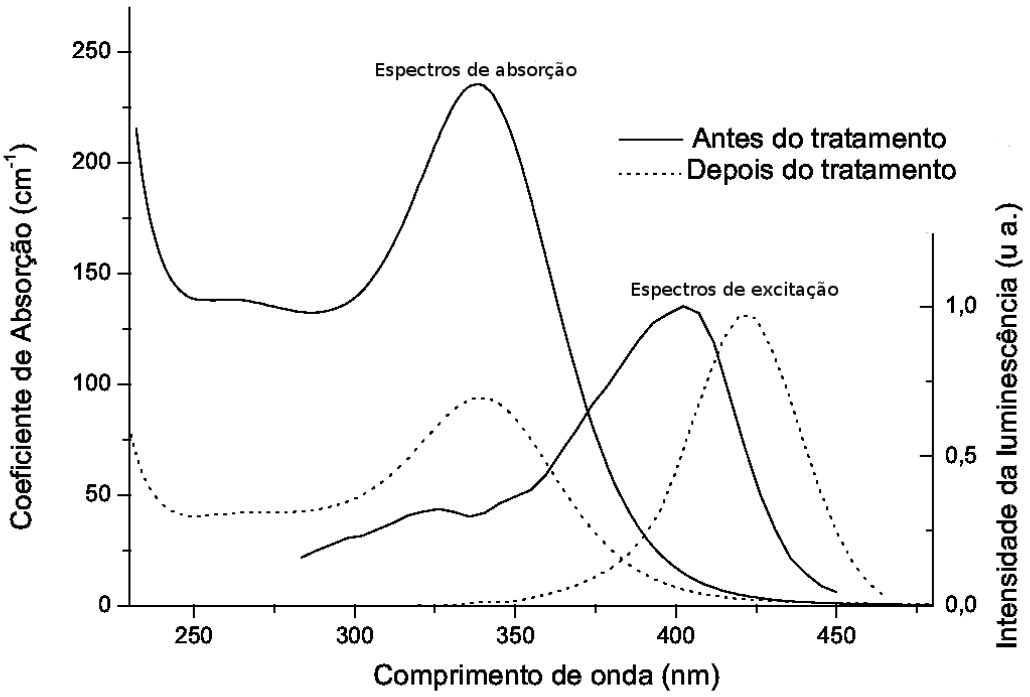

Figura 3.7: Espectros de absorção e excitação da amostra LSCAS dopada com 2% de Cério, antes e depois do tratamento térmico. Os comprimentos de onda de emissão escolhidos correspondem a máxima intensidade de luminescência, que foram 525 nm e 535 nm para a amostra antes e depois do tratamento, respectivamente.

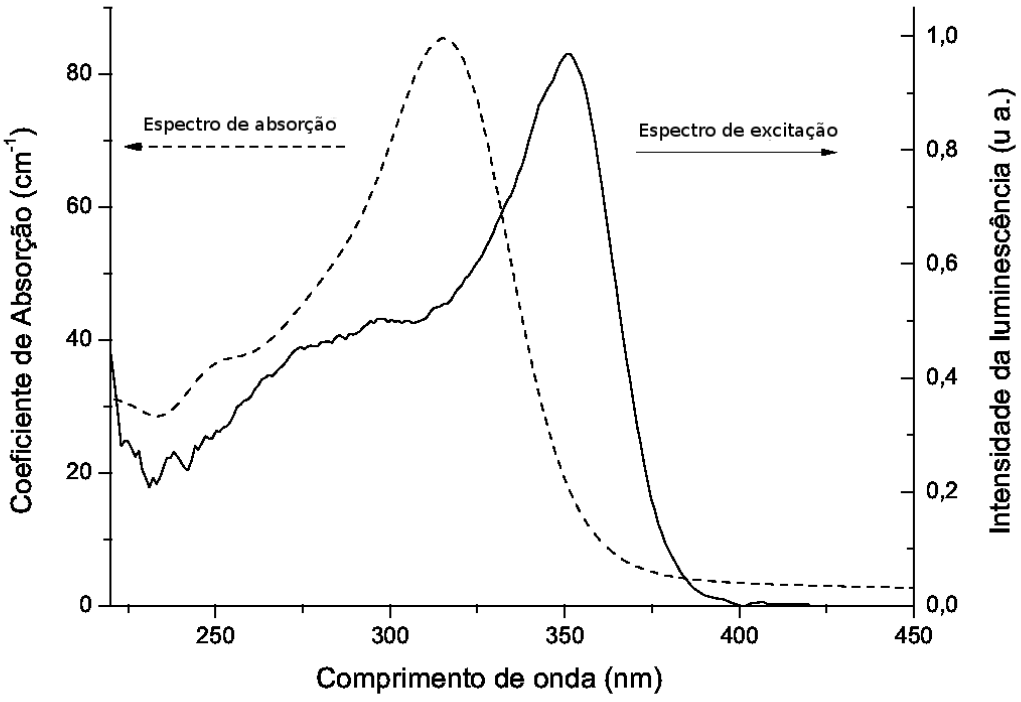

Figura 3.8: Espectros de absorção e excitação da amostra CAS dopada com 1% de Cério. O comprimento de onda de emissão foi 410 nm, correspondendo à máxima intensidade de luminescência.

Como podemos ver, a maior concentração de sílica induziu um deslocamento da absorção e da excitação na direção do UV. Ao identificar a relação entre essas propriedades e a concentração de sílica, nos referimos na verdade ao tipo de matríz que contém uma quantidade diferente de sílica, que possui por tal motivo uma estrutura diferente. É a estrutura do vidro, que depende da sílica, que afeta as propriedades espectroscópicas discutidas aqui, e não a sílica diretamente.

Assim como ocorre na matriz LSCAS, aqui os picos de excitação e absorção não coincidem, e mais uma vez a distância entre esses picos ($\approx 4500 cm^{-1}$) é da mesma ordem da verificada na amostra LSCAS. Sabemos que é dificil comparar a intensidade de luminescência de amostras diferentes, neste caso ainda com diferentes concentrações de Cério, mas durante a realização dos experimentos ficou claro que o máximo de luminescência da CAS:Ce (410 nm) é ordens de grandeza[14] mais intenso que o máximo da LSCAS:Ce (510 nm).

Na figura 3.9 temos o "mapa" de emissão versus excitação da amostra CAS com 1% de Cério.

Comparando com a figura 3.6 fica evidente que a baixa concentração de silica é fundamental para que exista luminescência no amarelo. O deslocamento dos espectros com o aumento de sílica foi de aproximadamente 100 nm para o máximo de emissão (510 nm para 410 nm) e de 50 nm para a excitação (400 nm para 350 nm). É importante mencionar que o menor deslocamento Stokes verificado nas amostras CAS está diretamente relacionado com a maior eficiências das amostras.

Na figura 3.10 temos os espectros de absorção da amostra LSCAS com 2% de Cério e da amostra LSCAS com 2% de Cério e 1% de Lítio, antes e depois do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio.

A partir desses espectros podemos intuir que a adição de Lítio produziu um efeito semelhante ao do tratamento térmico, ou seja, reduziu o coeficiente de absorção no UV. Entretanto, o tratamento térmico foi muito mais efetivo na amostra sem Lítio. Analisando

[14]Mesmo que nosso olho seja "pouco" sensível a luz em 410 nm, visualmente a luminescência da amostra CAS já parece mais intensa do que da amostra LSCAS.

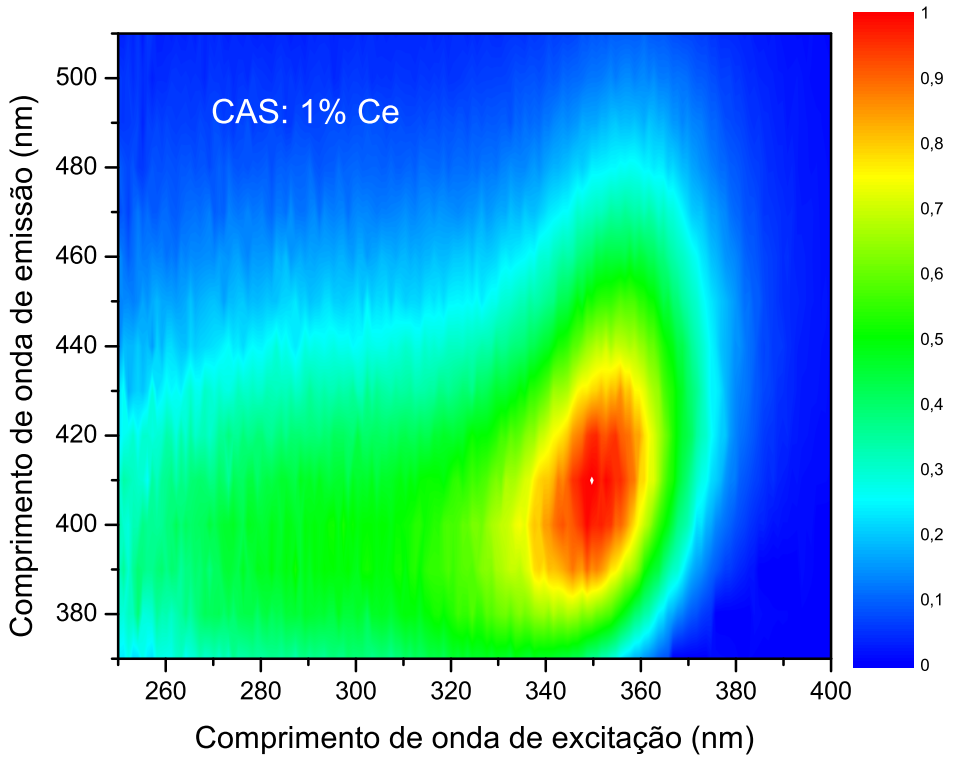

Figura 3.9: Mapa de emissão versus excitação da amostra CAS dopada com 1% de Cério.

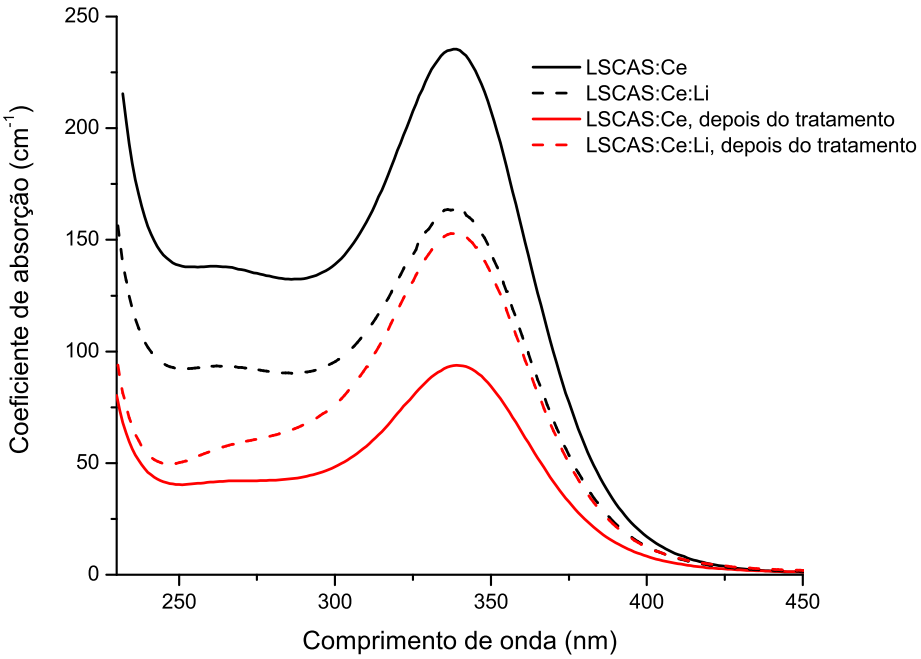

Figura 3.10: Espectro de absorção do vidro LSCAS dopado com Cério (em preto) e codopado com Cério e Lítio (em vermelho), antes (linha contínua) e depois (linha tracejada) do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio.

os espectros em mais detalhes podemos notar também que a razão entre o coeficiente de absorção máximo (em 338 nm) pelo coeficiente de absorção em 275 nm era de aproximadamente 1.8 e passou para aproximadamente 2.3 após o tratamento térmico, em ambas as amostras.

Menciono esse fato pois, aparentemente, as amostras dopadas com Cério e codopada com Cério e Lítio possuem espectros de absorção significativamente diferentes na intensidade, mas não em sua forma. Após toda a caracterização nos ocorreu que, possivelmente, o óxido de lítio tenha sido parcialmente volatilizado durante o processo de fusão a vácuo pelo qual os vidros são fabricados, e que nesse processo alguma fração da massa de óxido de Cério tenha sido "arrastada" pelo Lítio. Acreditamos que isso pode explicar as diferenças entre os espectros de absorção.

Na figura 3.11 temos os espectros de excitação e de emissão da amostra dopada com Cério e codopada com Cério e Lítio, antes e depois do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio.

Primeiramente, com relação aos espectros de excitação, a adição de Lítio parece ter reduzido a banda em torno de $\approx 325nm$, e o tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio eliminou essa banda por completo. Esse resultado concorda com aquele dos espectros de absorção, ao passo que houve uma diminuição da absorção nessa região. Nota-se também que eles se deslocaram para a direita, com a adição de Lítio e com o tratamento térmico. O mesmo deslocamento visto nos espectros de excitação também é observado nos espectros de emissão. Na figura 3.12 podemos observar, de forma mais ampla, o deslocamento da emissão e excitação para maiores comprimentos de onda, e também a atenuação/eliminação da banda de excitação no UV responsável pela luminescência azul.

Para fins comparativos, na figura 3.13 apresentamos os espectros de emissão e excitação de uma amostra de YAG cerâmico, fabricada por moagem de altas energias[15], dopada com

[15]As amostras também foram produzidas na UEM, em colaboração com o "grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais" (GDDM).

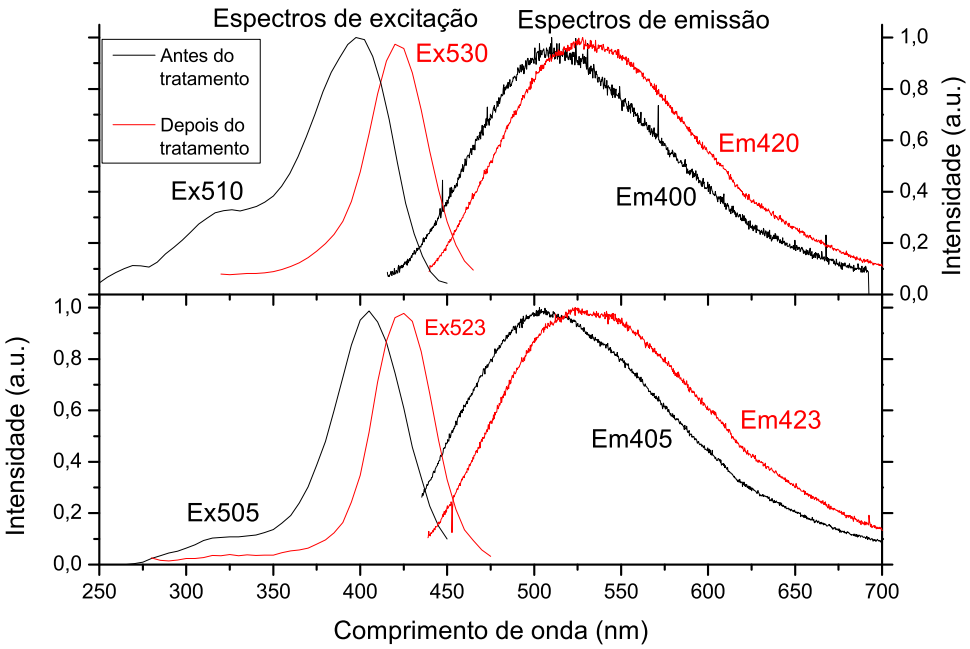

Figura 3.11: Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) do vidro LSCAS dopado com Cério (acima) e codopado com Cério e Lítio (abaixo), antes (linhas pretas) e depois (linhas vermelhas) do tratamento térmico, correspondendo à máxima intensidade de luminescência.

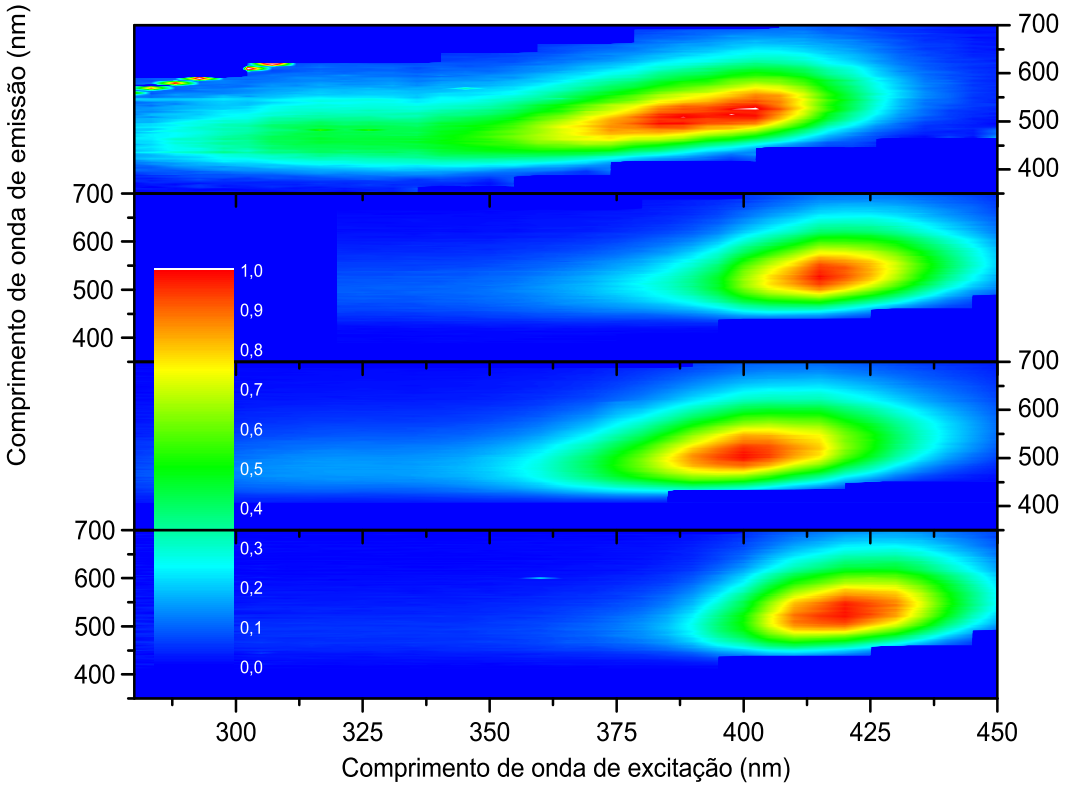

Figura 3.12: Mapa de contorno de emissão versus excitação para as amostras (a) LSCAS dopada com Cério, (b) LSCAS dopada com Cério depois do tratamento térmico, (c) LSCAS codopada com Cério e Lítio e (d) LSCAS codopada com Cério e Lítio depois do tratamento térmico.

0.5% de Cério.

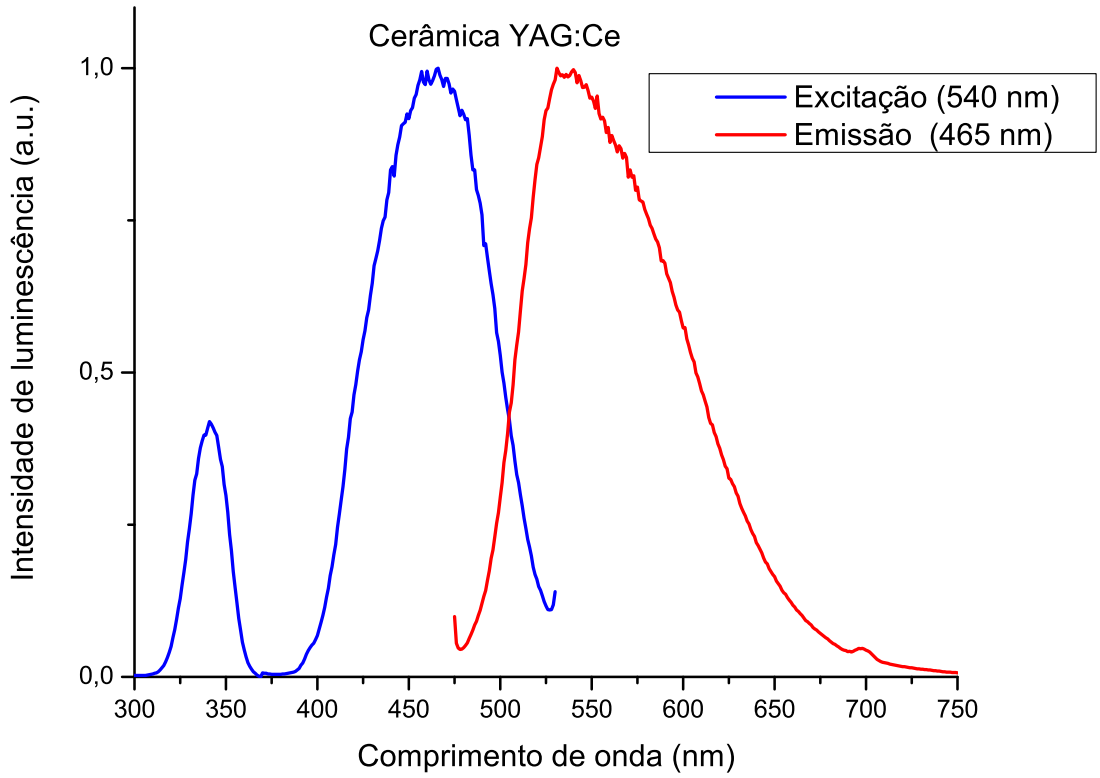

Figura 3.13: Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) de amostra de YAG:Ce cerâmico.

Enquanto no caso dos vidros dopados com Yb, como vimos no capítulo 2, foi demonstrado que há uma distribuição de sítios e que a superposição dos espectros de cada um deles gera espectros de emissão e excitação largos, quando comparados aos espectros de qualquer cristal. Mas no caso do Cério como dopante temos indícios de que isso não acontece. Na comparação entre as figuras 3.11 e 3.13, notamos que a emissão do vidro é bem mais larga do que na cerâmica.

Sabe-se que as configurações $2F_{7/2}$ e $2F_{5/2}$ do Ce^{3+} normalmente correspondem a uma diferença de energia de $\approx 2000cm^{-1}$, como podemos ver pelo diagrama de Dieke e outras referências[63, 64]. O espectro de emissão do Ce^{3+} pode então ser decomposto em duas bandas[65], correspondendo às transições $5d^1 \rightarrow 2F_{5/2}$ e $5d^1 \rightarrow 2F_{7/2}$. Assim, ajustando o

espectro de emissão com duas gaussianas, as posições de cada uma delas servem de estimativa para o "gap" da transição $2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$.

Com esse procedimento algumas informações adicionais puderam ser obtidas. Para a amostra LSCAS dopada com 2% de Cério (espectros da figura 3.11) verificamos um "gap" de $\approx 2300cm^{-1}$, correspondendo à distância entre duas gaussianas centradas em 500 nm e 565 nm. Após o tratamento térmico, as gaussianas se deslocaram para 514 nm e 571 nm, correspondendo agora a um "gap" de $\approx 1950cm^{-1}$. É interessante notar que após o tratamento térmico, aparentemente, houve uma aproximação entre as camadas 5d e 4f e também entre as subcamadas $2F_{7/2}$ e $2F_{5/2}$, como acabamos de discutir.

O YAG:Ce trata-se de uma exceção. Para o espectro da figura 3.13, obtivemos o valor de $\approx 1470cm^{-1}$ (gaussianas em 530 nm e 575 nm), valor que concorda com a literatura[65]. Sendo assim, a largura dos espectros de emissão do vidro $LSCAS : Ce$ pode ser comparado a do cristal[64] $CaAlSiN_3 : Ce$, enquanto a posição do máximo de emissão está mais próxima da encontrada no YAG (540 nm para o YAG, 530 nm para o LSCAS).

3.3 Conclusão

O efeito da adição de Lítio, do aumento da concentração de Silíca e do tratamento térmico em atmosfera redutora de hidrogênio nas propriedades espectroscópicas de vidros aluminosilicatos dopados com Cério foram investigados. Esperávamos que, por algum desses processos, fosse possível identificar o Ce^{3+} nos espectros de absorção, o que infelizmente não ocorreu. Entretanto, identificamos as mudanças relativas a cada uma das variáveis que introduzimos.

Para a espectroscopia óptica, o Ce^{3+} é certamente um dos terras-raras mais delicados para se estudar, sobretudo pela influência que os seus vizinhos podem gerar sobre a camada eletrônica 5d. Em muitos materiais, como no YAG:Ce, a população de Ce^{4+} é desprezível[66], o que simplifica muito a investigação das transições do Ce^{3+}.

Cristais que apresentam ambas as valências do Cério já possuem complicações significativas[39].

A existência de transferência de energia entre o Ce^{3+} e o Ce^{4+} pode desempenhar um papel importante na luminescência, que é influenciada não apenas pela concentração de Ce^{4+}, mas também pela sua distribuição dentro do material. A distância entre os íons é um parâmetro diretamente ligado a probabilidade de uma transferência de carga ocorrer.

O vidro LSCAS trata-se, como dissemos, de uma matriz muito particular. Por ser um vidro algumas complicações já eram esperadas, entretanto, mesmo utilizando de várias abordagens diferentes, não conseguimos obter informações conclusivas que respondam às seguintes perguntas:

- Qual parcela da absorção óptica corresponde a cada uma das valências do Cério?
- Por que a distância entre os máximos de absorção e excitação é aproximadamente a mesma nas amostras CAS e LSCAS? Uma vez que supomos que o espectro de absorção é devido ao Ce^{3+} e ao Ce^{4+}, não haveria porque essa relação se manter fixa.
- Existe transferência de energia entre as duas valências diferentes do Cério? Se sim, em que sentido?
- Os íons 3+ ocupam apenas um tipo de sítio?
- Qual exatamente é o mecânismo responsável pelo centro de emissão azul na amostra LSCAS dopada com 2% de Cério?
- Por que as bandas de excitação "secundárias" não estão presentes no LSCAS como podemos ver no YAG?
- A emissão mais larga corresponde a uma maior separação dos subníveis da camada 4f. Por que a separação dos subníveis da camada 5d não é grande? (Essa camada não é interna, como a 4f). O cristal $CaAlSiN_3 : Ce$, que possui uma emissão com aproximadamente a mesma largura do LSCAS:Ce, possui um espectro de excitação composto por cinco bandas[64], formando um largo espectro de quase 300 nm de largura.

Somos conduzidos assim a admitir que os mecanismos que regem as transições eletrônicas no vidro LSCAS:Ce são complexos, e que a coexistência de uma população significativa

de Ce^{4+}, antes de mais nada, impossibilita a obtenção de informações necessárias para avançar no entendimento do diagrama de energia correspondente. Uma lâmpada baseada no vidro LSCAS:Ce é inviável até que se possa produzir amostras com baixa concentração de Ce^{4+}. Não sabemos até que ponto podemos alterar a estequiometria desse vidro, sem que ao reduzir a concentração de Ce^{4+} se perca a particular propriedade estrutural, que possibilita a luminescência do Ce^{3+} no amarelo.

Considerações finais

As duas matrízes vítreas estudadas neste trabalho, CAS e LSCAS, possuem boa qualidade óptica e excelentes propriedades mecânicas. Comparando as duas, a LSCAS possui, além de propriedades térmicas e mecânicas favoráveis, propriedades espectroscopicas muito particulares quando dopada com Ce^{3+}, e tempo de vida, ganho e seção de choque maiores quando dopada com Yb^{3+}.

Com relação a construção de um laser, entretanto, notamos que as novas tecnologias para a construção de lasers de diodo estão fortalecendo-os comercialmente nas mais diversas aplicações. Dessa maneira o nicho de mercado para lasers baseados em vidros ou até mesmo em cristais dopados com terras-raras tende a se tornar cada vez mais restrito. Porém, construir um laser, por se tratar de uma tecnologia sofisticada e cara, que pode ter aplicações muito especificas, justifica a contínua busca por materiais alternativos que funcionem como meio-ativo de cavidades ópticas. Nesse contexto, se comparado a alguns vidros comerciais, o vidro Yb:LSCAS mostra-se como uma alternativa competitiva em se tratando de desempenho.

A rara luminescência de um vidro no amarelo, que é verificada no vidro LSCAS dopado com Ce^{3+}, desperta muito interesse. No entanto, concluímos também que sem reduzir significativamente a população de Ce^{4+} nas amostras, não podemos avançar no entendimento dos mecanismos que regem suas propriedades, nem atingir eficiências satisfatórias para se construir um protótipo de lâmpada baseada nesse vidro. Estudar as matrízes CAS e LSCAS com outros íons incorporados, ou ainda, introduzir alguma nova modificação (como tentamos ao adicionar Lítio) segue como uma possibilidade que viabilize a aplicação do vidro para a obtenção de luz branca.

Referências Bibliográficas

[1] M. G. Mayer. Rare-Earth and Transuranic Elements. *Physical Review Letter*, 60:184, 1941.

[2] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF3. *The Journal of Chemical Physics*, 90(7):3443, 1989.

[3] Guokui Liu and Bernard Jacquier (Eds.). *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. 2005.

[4] S Guy, L Bigot, I Vasilief, B Jacquier, B Boulard, and Y Gao. Two crystallographic sites in erbium-doped fluoride glass by frequency-resolved and site-selective spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336(3):165–172, May 2004.

[5] A Brenier. A new evaluation of Yb 3+ -doped crystals for laser applications. *Journal of Luminescence*, 92:199–204, 2001.

[6] L.D. DeLoach, S.a. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, and W.F. Krupke. Evaluation of absorption and emission properties of Yb3+ doped crystals for laser applications. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 29(4):1179–1191, April 1993.

[7] R Bennett and D Rigden. Applied physics letters 15. *Applied Physics Letters*, 4(10):200–202, 1964.

[8] Dongzhou Ding, He Feng, Guohao Ren, Martin Nikl, Laishun Qin, Shangke Pan, and

Fan Yang. Air Atmosphere Annealing Effects on LSO:Ce Crystal. 57(3):1272–1277, 2010.

[9] Sébastien Chénais, Frédéric Druon, Sébastien Forget, François Balembois, and Patrick Georges. On thermal effects in solid-state lasers: The case of ytterbium-doped materials. *Progress in Quantum Electronics*, 30(4):89–153, January 2006.

[10] Z.H. Cong, D.Y. Tang, W.D. Tan, J. Zhang, D.W. Luo, C.W. Xu, X.D. Xu, D.Z. Li, J. Xu, and X.Y. Zhang. Diode-end-pumped Nd:CaYAlO4 mode locked laser. *Optics Communications*, 284(7):1967–1969, April 2011.

[11] M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki. Induced emission cross section of Nd:Y3Al5O12 ceramics. *Journal of Applied Physics*, 67(1):453, 1990.

[12] Jianren Lu, Ken-ichi Ueda, Hideki Yagi, Takagimi Yanagitani, Yasuhiro Akiyama, and Alexander A Kaminskii. Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y 3 Al 5 O 12) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 341:220–225, 2002.

[13] M Baesso. Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 276(1-3):8–18, October 2000.

[14] a Steimacher, N Astrath, a Novatski, F Pedrochi, a Bento, M Baesso, and a Medina. Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(32-35):3613–3617, September 2006.

[15] a. Novatski, A. Steimacher, a. N. Medina, a. C. Bento, M. L. Baesso, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, Y. Guyot, and G. Boulon. Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in CaO–MgO aluminosilicate glasses. *Journal of Applied Physics*, 104(9):094910, 2008.

[16] Georges Boulon. Fifty years of advances in solid-state laser materials. *Optical Materials*, 34(3):499–512, 2012.

[17] T.Y. Fan and R.L. Byer. Diode laser-pumped solid-state lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24(6):895–912, June 1988.

[18] Roger Newman. Excitation of the Nd3+ In CaWO3 by Recombination radiation in GaAs. *Journal of Applied Physics*, 34:437–438, 1963.

[19] M. Ross. YAG laser operation by semiconductor laser pumping. *Proceedings of the IEEE*, 56(2):196–197, 1968.

[20] W. D. Tan, D. Y. Tang, X. D. Xu, D. Z. Li, J. Zhang, C. W. Xu, Z. H. Cong, and J. Xu. Room temperature diode-pumped Yb:CaYAIO(4) laser with near quantum limit slope efficiency. *LASER PHYSICS LETTERS*, 8(3):193–196, 2011.

[21] Yang Tan, Airan Rodenas, Feng Chen, Robert R Thomson, Ajoy K Kar, Daniel Jaque, and Qingming Lu. 70% slope efficiency from an ultrafast laser-written Nd:GdVO4 channel waveguide laser. *Optics express*, 18(24):24994–9, November 2010.

[22] Yannick Guyot, Alysson Steimacher, Antonio N Medina, Mauro L Baesso, Sandro M Lima, Luis H C Andrade, Alain Brenier, Anne-marie Jurdyc, and Georges Boulon. Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb 3+ -doped calcium aluminosilicate glasses. *October*, 28(10):2510–2517, 2011.

[23] R. Y. Chiao, E. Garmire, and C. H. Townes. Self-trapping of optical beams. *Physical Review*, 1(1), 1964.

[24] F Auzel. Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb3+, Er3+, and Ho3+ doped Y2O3. *Optical Materials*, 24(1-2):103–109, November 2003.

[25] W. Beall Fowler and D. L. Dexter. Relation between Absorption and Emission Probabilities in Luminescent Centers in Ionic Solids. *Physical Review Letters*, 128(5), 1962.

[26] C Parent, G Le Flem, P Thony, A Brenier, and G Boulon. A. F. Obaton , C. Parent , G. Le Flem , P. Thony , A. Brenier , G. Boulon. *Journal of Alloys and Compounds*, 301:123–130, 2000.

[27] E Antic-Fidancev. Simple way to test the validity of 2S+1LJ barycenters of rare earth ions (e.g. 4f2, 4f3 and 4f6 configurations). *Journal of Alloys and Compounds*, 300-301(1-2):2–10, April 2000.

[28] Alphan Sennarogl, editor. *Solid-state Lasers and Aplications*. 2007.

[29] Y Jeong, J Sahu, D Payne, and J Nilsson. Ytterbium-doped large-core fiber laser with 1.36 kW continuous-wave output power. *Optics express*, 12(25):6088–92, December 2004.

[30] J Ballato, T Hawkins, P Foy, R Stolen, B Kokuoz, M Ellison, C McMillen, J Reppert, a M Rao, M Daw, S R Sharma, R Shori, O Stafsudd, R R Rice, and D R Powers. Silicon optical fiber. *Optics express*, 16(23):18675–83, November 2008.

[31] Fred W. Paul. Absorption Spectra of Cerium, Neodymium and Samarium. *Physical Review*, 49, 1935.

[32] Jackson S. Stroud. Color Centers in a Cerium-Containing Silicate Glass. *The Journal of Chemical Physics*, 37(4):836, 1962.

[33] Jackson S. Stroud. Photoionization of Ce3+ in Glass. *The Journal of Chemical Physics*, 35(3):844, 1961.

[34] Elizabeth R Rand, Mark B Smuckler, Eden Go, Michael S Bradley, and Joseph W Bruno. Luminescence studies of cerium(II1) incorporated prepared using sol-gel methods in silica gels. *Inorganica Chimica Acta*, 233:71–77, 1995.

[35] G Malashkevich. Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188(1-2):107–117, July 1995.

[36] K Annapurna. Blue emission spectrum of Ce3+:ZnO-B2O3-SiO2 optical glass. *Materials Letters*, 58(5):787–789, February 2004.

[37] Yuexiao Pan, Mingmei Wu, and Qiang Su. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(5):845–850, May 2004.

[38] R Letoquin and a Cheetham. Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications. *Chemical Physics Letters*, 423(4-6):352–356, June 2006.

[39] Jianhua Lin, Byeongho Park, and Mianzeng Su. Does Ce4+ play a role in the luminescence of LaPO4:Ce? *Journal of Alloys and Compounds*, 225:124–128, 1995.

[40] R. G. STEVENS. Electric power use and breast cancer: a hypothesis. *American journal of epidemiology*, 125(4):556–561.

[41] B Lerner, D Case, and New Haven. Isolation of Melatonin and 5-Methoxyindole-3-acetic Acid from Bovine Pineal Glands. *Biological Chemistry*, pages 1992–1997, 1992.

[42] D Berson. Strange vision: ganglion cells as circadian photoreceptors. *Trends in Neurosciences*, 26(6):314–320, June 2003.

[43] Wilaiwan Wisessmith, Pansiri Phansuwan-Pujito, Piyarat Govitrapong, and Banthit Chetsawang. Melatonin reduces induction of Bax, caspase and cell death in methamphetamine-treated human neuroblastoma SH-SY5Y cultured cells. *Journal of pineal research*, 46(4):433–40, May 2009.

[44] Josephine Arendt. Shift work: coping with the biological clock. *Occupational medicine (Oxford, England)*, 60(1):10–20, January 2010.

[45] Anupom Borah and Kochupurackal P Mohanakumar. Melatonin inhibits 6-hydroxydopamine production in the brain to protect against experimental parkinsonism in rodents. *Journal of pineal research*, 47(4):293–300, November 2009.

[46] Gunjan Saxena, Sachi Bharti, Pradeep Kumar Kamat, Sharad Sharma, and Chandishwar Nath. Melatonin alleviates memory deficits and neuronal degeneration induced

by intracerebroventricular administration of streptozotocin in rats. *Pharmacology, biochemistry, and behavior*, 94(3):397–403, January 2010.

[47] a Takemura, M S Rahman, and Y J Park. External and internal controls of lunar-related reproductive rhythms in fishes. *Journal of fish biology*, 76(1):7–26, January 2010.

[48] John M Olson. Photosynthesis in the Archean era. *Photosynthesis research*, 88(2):109–17, May 2006.

[49] Gilles Vandewalle, Pierre Maquet, and Derk-Jan Dijk. Light as a modulator of cognitive brain function. *Trends in cognitive sciences*, 13(10):429–38, October 2009.

[50] Shih Chieh Huang, Jui Kung Wu, Wei-Jen Hsu, Hsin Hsiung Chang, Hsien Yen Hung, Chi Lian Lin, Hung-Yuan Su, Nitin Bagkar, Wei-Chih Ke, Hui Tung Kuo, and Ru-Shi Liu. Particle Size Effect on the Packaging Performance of YAG:Ce Phosphors in White LEDs. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 6(4):465–469, July 2009.

[51] a Katelnikovas, P Vitta, P Pobedinskas, G Tamulaitis, a Zukauskas, J Jorgensen, and a Kareiva. Photoluminescence in sol–gel-derived YAG:Ce phosphors. *Journal of Crystal Growth*, 304(2):361–368, June 2007.

[52] Z Yang, X Li, and Y Yang. The influence of different conditions on the luminescent properties of YAG:Ce phosphor formed by combustion. *Journal of Luminescence*, 122-123(3):707–709, January 2007.

[53] Jun-Gill Kang, Myung-Kyo Kim, and Kwang-Bok Kim. Preparation and luminescence characterization of GGAG:Ce3+,B3+ for a white light-emitting diode. *Materials Research Bulletin*, 43(8-9):1982–1988, August 2008.

[54] Changyu Shen, Yi Yang, Shangzhong Jin, and Jiangzhou Ming. Luminous characteristics and thermal stability of BaMgAl10O17:Eu2+ phosphor for white light-emitting diodes. *Physica B: Condensed Matter*, 405(4):1045–1049, February 2010.

[55] Chongfeng Guo, Xu Ding, Lin Luan, and Yan Xu. Two-color emitting of Eu2+ and Mn2+ co-doped Sr2Mg3P4O15 for UV LEDs. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(2):712–715, January 2010.

[56] Baoling Wang, Liuzheng Sun, and Haidong Ju. Synthesis of Ca3Al6Si2O16: Ce3+, Tb3+ phosphors by sol–gel method and optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53(2):454–458, December 2009.

[57] L. Andrade, S. Lima, a. Novatski, P. Udo, N. Astrath, a. Medina, a. Bento, M. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon. Long Fluorescence Lifetime of Ti3+-Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass. *Physical Review Letters*, 100(2):2–5, January 2008.

[58] L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, A. Steimacher, J. H. Rohling, a. N. Medina, a. C. Bento, M. L. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon. A step forward toward smart white lighting: Combination of glass phosphor and light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 95(8):081104, 2009.

[59] J.L. Rygel and C.G. Pantano. Synthesis and properties of cerium aluminosilicophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(52-54):2622–2629, December 2009.

[60] Marie-Laure Brandily-Anne, Julien Lumeau, Larissa Glebova, and Leonid B. Glebov. Specific absorption spectra of cerium in multicomponent silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(44-49):2337–2343, October 2010.

[61] J.-N. Cachia, X. Deschanels, C. Den Auwer, O. Pinet, J. Phalippou, C. Hennig, and a. Scheinost. Enhancing cerium and plutonium solubility by reduction in borosilicate glass. *Journal of Nuclear Materials*, 352(1-3):182–189, June 2006.

[62] R. Reisfeld, H. Minti, a. Patra, D. Ganguli, and M. Gaft. Spectroscopic properties of cerium in glasses and their comparison with crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54(13):2143–2150, November 1998.

[63] a. H. Krumpel, E. van der Kolk, D. Zeelenberg, a. J. J. Bos, K. W. Kramer, and P. Dorenbos. Lanthanide 4f-level location in lanthanide doped and cerium-lanthanide codoped NaLaF4 by photo and thermoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 104(7):073505, 2008.

[64] Y Q Li, N Hirosaki, R J Xie, T Takeda, and M Mitomo. Yellow-Orange-Emitting CaAlSiN3 Ce3+ Phosphor Structure, Photoluminescence, and Application in White LEDs. 19(10):6704–6714, 2008.

[65] W. Zhao, S. Anghel, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Shi, X.Q. Feng, Y.B. Pan, and V. Chani. Ce3+ dopant segregation in Y3Al5O12 optical ceramics. *Optical Materials*, 33(5):684–687, November 2010.

[66] C Blasse and A Brit. A new phosphor for flyind-spot cathode-ray tubes for color television: Yellow-emitting Y3Al5O12-Ce3+. *Applied Physics Letters*, 11(2):200–202, 1967.