



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Paulo Toshio Udo**

**Estudo das luminescências de íons terras  
raras incorporados na matriz vítrea  
Aluminosilicato de Cálcio**

**Orientador**

**Professor Dr. Mauro Luciano Baesso**

**Co-orientador**

**Professor Dr. Carlos Jacinto da Silva**

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

**Maringá, 18 de julho 2008.**



# **UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**

**Paulo Toshio Udo**

## **Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio**

Este exemplar é a redação final da  
Tese de Doutorado defendida pelo  
aluno Paulo Toshio Udo.

Maringá, 18 de julho de 2008.

Banca examinadora:  
(Titulares).

\_\_\_\_\_  
Dr. Mauro Luciano Baesso (Orientador)

\_\_\_\_\_  
Dr. Luis Carlos de Moura Miranda (INPE)

\_\_\_\_\_  
Dr. João Carlos Silos Moraes (UNESP)

\_\_\_\_\_  
Dr. Carlos Jacinto da Silva (UFAL)

\_\_\_\_\_  
Dr. Antonio Medina Neto (UEM)

(Suplentes)

\_\_\_\_\_  
Dr. Jurandir Hillmann Rohling (UEM)

\_\_\_\_\_  
Dr. Sandro Marcio Lima (UEMS)

Maringá- julho- 2008.

**Paulo Toshio Udo**

**Estudo das luminescências de íons terras  
raras incorporados na matriz vítrea  
Aluminosilicato de Cálcio**

Orientador  
Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso.  
Co-orientador  
Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

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

Maringá, 18 de julho de 2008.

# Dedicatória

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Mitsuo e Mieko, pelo esforço que fizeram para criar, educar e formar seus nove filhos e pela visão que só por meio da educação pode-se transformar uma sociedade.

À minha esposa Margareth e aos meus filhos João Paulo, Pedro Luís e Claudia Marina com muito amor e carinho.

## Agradecimentos

Esta tese é o resultado de nosso trabalho de pesquisa junto ao Grupo de Estudo de Fenômenos Fototérmicos. Graças ao incentivo, colaboração e ensinamentos de muitas pessoas foi possível concretizar este projeto.

Meu agradecimento sincero e impar as seguintes pessoas:

Dr. Mauro Luciano Baesso, pela competente orientação, ajuda e paciência na realização deste trabalho,

Dr. Luis Carlos Moura Miranda, pela amizade e incentivo e nos fazer acreditar que sempre é possível vencer os desafios da vida,

Dr. Carlos Jacinto da Silva, pela co-orientação, amizade, colaboração plena e ensinamentos valiosos para a realização deste trabalho,

Dr. Jurandir Hillmann Rohling pelos ensinamentos na arte de fabricar os vidros, pela sua colaboração, dedicação e amizade sempre presente,

Dr. Tomaz Catunda pela colaboração e discussões das medidas experimentais realizadas nos laboratórios de espectroscopia da USP- São Carlos, sob sua responsabilidade,

Aos funcionários técnicos Jurandir e Marcio pela presteza e dedicação no atendimento de nossas solicitações,

A secretária da Pós-graduação Sra. Akiko pela competente dedicação e atenção no cuidado aos pós-graduandos,

Aos Professores Doutores do curso de Pós-graduação Antonio Carlos Bento, Ervin Kaminski Lenzi, Luis Carlos Malacarne, Luis Carlos Moura Miranda, Luis Roberto Evangelista, Mauro Luciano Baesso e Rênio dos Santos Mendes pelos ensinamentos fundamentais a minha formação acadêmica,

Aos professores João Mura, Arlindo Antonio Savi, Wilson Ricardo Weinand, Renato Cardozo Nery, Antonio Medina Neto e Paulo Roberto Borba Pedreira pelos incentivos e amizade sempre presentes,

Ao Nelson e Allyson pela amizade e grande colaboração nos trabalhos experimentais,

A todos os integrantes do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos pela ótima companhia e amizade ao longo destes anos,

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física pela amizade e respeito durante estes anos de convivência na UEM,

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a concretização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho estudamos as potencialidades do vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e isentos de hidroxila (LSCAS), dopados com íons terras raras trivalentes para aplicações tecnológicas no desenvolvimento de dispositivos ópticos ativos e passivos. Produzimos vidros dopados com itérbio, com itérbio e túlio e com itérbio e hólmio. Os resultados obtidos mostraram que tal material tem potencial para utilização como meio ativo para laser operando nas regiões espectrais do infravermelho próximo e médio que tem aplicações nas áreas biomédicas e odontológicas, e no visível e infravermelho próximo em sistema de transmissão de dados através da comutação das intensidades nos comprimentos de onda de emissão de 480 e 800 nm. As amostras foram produzidas em um sistema de fusão em atmosfera redutora controlada, mantido por um sistema de vácuo para eliminar a formação da hidroxila e assim obter um meio ativo com transparência óptica da ordem de 90% na região espectral desde o visível até 5  $\mu\text{m}$  no infravermelho médio. Com isso, a emissão luminescente dos íons terras raras introduzidos na matriz vítrea não é reabsorvida, permitindo a produção de meios ativos para laser de estado sólido para operar nesta região do espectro. A caracterização das amostras foi realizada com medidas de espectrofotometria, espectrometria de lente térmica e fotoluminescência. Para conseguir uma eficiente emissão no comprimento de onda de 1,8  $\mu\text{m}$  estudamos a relação entre as concentrações dos íons dopantes  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  em função do regime de potência de bombeio que favorecesse os mecanismos de transferência de energia para esta emissão. Para a determinação da eficiência quântica da emissão no comprimento de onda de 1,8  $\mu\text{m}$  no sistema dopado com itérbio e túlio foi estendido o método

empregado por Rohling considerando a razão de ramificação das transições entre os níveis metaestáveis dos íons túlio trivalentes. Além disso, o sistema dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  mostrou forte dependência na razão das intensidades das emissões luminescentes nos comprimentos de onda de 480 e 800 nm em função das concentrações do íon  $\text{Tm}^{3+}$  e da potência do laser de bombeio, apresentando comutação nas intensidades de luminescência. Este resultado evidenciou mais um potencial tecnológico destes vidros para aplicação em dispositivos ópticos para transmissão de informações. Estudos preliminares do vidro LSCAS co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  também indicam este material para o desenvolvimento de meios ativos para laser de estado sólido com emissão na região espectral do infravermelho médio, complementando o do sistema  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Também produzimos pela primeira vez o vidro LSCAS dopado com  $\text{TiO}_2$ , que apresentou longo tempo de vida de emissão, da ordem de 170  $\mu\text{s}$ . Estudos preliminares indicam que este sistema é um bom candidato a meio ativo para laser com emissão espectral próxima a do monocristal comercial de titânio safira, porém devido às propriedades especiais da matriz vítrea hospedeira LSCAS, poderá ampliar a escala espectral e de potência para muito além daquelas conseguidas com a matriz cristalina de  $\text{Ti}^{3+}$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , similarmente aos sistemas  $\text{Nd}^{3+}$ : YAG e  $\text{Nd}^{3+}$ : Glass. Em conclusão, os resultados deste trabalho ampliaram as perspectivas de utilização da matriz vítrea LSCAS como hospedeira de íons ativos para o desenvolvimento de dispositivos ópticos passivos e de meios ativos para laser que operem na região espectral do visível ao infravermelho médio.

## ABSTRACT

In this work we studied the potentiality for technological applications in optical devices, both active and passive, of the hydroxyls free low silica calcium aluminosilicate glasses (LSCAS) doped with trivalent rare earth ions. We produced glasses doped with ytterbium, ytterbium and thulium and ytterbium and holmium. The results showed the possibility of using these systems as active media for lasers operating from the near to mid-infrared spectral regions for practical application in the biomedical and odontological areas and in the visible and near infrared for data transmission system by switching the intensities of the luminescence of the trivalent thulium at  $\lambda=480$  and  $\lambda=800$  nm. The samples were produced in a controlled melting system in reductive atmosphere, maintained by a vacuum system to eliminate the formation of hydroxyl and thereby to obtain an active medium with optical transparency of the order of 90% in the region from the visible to mid-infrared, up to 5  $\mu\text{m}$ . Thus, the luminescence of the rare earth ions incorporated into the vitreous matrix are not re-absorbed, allowing the production the active medium for solid state laser to operate in this region of the spectrum. The characterization of the samples was done with thermal lens spectrometry, optical absorption and photoluminescence. To achieve efficient emission at 1.8  $\mu\text{m}$  we studied the relation between the concentration of the  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  ions with the pump power regime to promote the mechanisms of energy transfer to this emission. To determine the quantum efficiency of the emission at 1.8  $\mu\text{m}$  in the system doped with ytterbium and thulium, the method employed by Rohling, considering the branching ratio of the transitions between metastable levels of the trivalent thulium, was extended. Moreover, the system doped with  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  showed dependence on the intensity ratio of luminescent emission at 480 and at 800 nm due to  $\text{Tm}^{3+}$  concentration and pumping power laser, presenting a switch in the luminescence intensities in those

wavelengths. This result shows a technological potential of these glasses to be used in devices for optical information transmission. Preliminary studies of glass LSCAS doped with  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  indicate a potential for development of active medium for solid state lasers with emission in the mid-infrared spectral region, complementing the  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  system. We also produced for the first time the LSCAS glass doped with  $\text{TiO}_2$  which presents a long fluorescence life time, on the order of 170  $\mu\text{s}$ . Preliminary studies indicate a potential for the development of active medium for laser with spectral emission of  $\text{Ti}^{3+}$  near that of commercial Ti-sapphire, but because of the special properties of the LSCAS vitreous matrix, it may expand the spectral and the power scales beyond those achieved with crystalline matrix  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , similarly to the system Nd: YAG and Nd: Glass. In conclusion, the results of this study indicate the possibility of expanding the use of LSCAS vitreous matrix as a host for active ions for the development of passive optical devices and active medium for laser operating in the spectral region from the visible to mid infrared.

# ÍNDICE

<b>Capítulo I</b>	<b>Introdução</b>
<b>Capítulo II</b>	<b>Objetivos</b>
<b>Capítulo III</b>	<b>Considerações Gerais</b>
3.1	Vidros
3.2	A Matriz hospedeira aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS)
3.2.1	Diagrama de fase
3.3	Definindo o que é Vidro
3.4	Terras raras
3.4.1	Os íons terras raras
3.4.2	Espectroscopia
3.4.2.1	Acoplamento de Russell-Sanders
3.4.2.2	Regra de Hund
3.4.2.3	Itérbio, túlio e hólmio
<b>Capítulo IV</b>	<b>Espectroscopia de Lente Térmica</b>
<b>Capítulo V</b>	<b>Materiais e Métodos</b>
5.1	Preparação das amostras
5.2	Arranjo experimental da lente térmica
5.3	Arranjo experimental para a fotoluminescência.
5.4	Arranjo experimental para a medida do tempo de vida
5.5	Espectrofotometria
<b>Capítulo VI</b>	<b>Resultados e Discussões: Caracterização e Estudo da Estabilidade Térmica do Vidro LSCAS</b>
6.1	Espectros de absorção e transmissão óptica
6.2	Medidas de lente térmica nas amostras dopadas com $\text{Yb}_2\text{O}_3$ com excitação em 976 nm
6.3	Medidas de lente térmica em LSCAS dopadas com $\text{Yb}^{3+}$ e co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ com $\lambda_{\text{ex}} = 476$ nm
6.4	Estudo da estabilidade das emissões dos íons $\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ na matriz vítrea LSCAS, em função da temperatura com excitação em 476 nm
6.4.1	Luminescência e tempo de vida
6.4.2	Lente térmica
<b>Capítulo VII</b>	<b>Resultados e Discussões: Estudo da Transferência de Energia entre Íons <math>\text{Yb}^{3+}</math> e <math>\text{Tm}^{3+}</math> Incorporados na Matriz LSCAS pela Técnica de Lente Térmica e Luminescência</b>
7.1	Medidas de fotoluminescência
7.2	Medidas de lente térmica
<b>Capítulo VIII</b>	<b>Resultados e Discussões: Estudo da Comutação das Intensidades Luminescentes dos níveis <math>^1\text{G}_4</math> e <math>^3\text{H}_4</math> do íon <math>\text{Tm}^{3+}</math> em Matrizes vítreas LSCAS</b>

## ÍNDICE

<b>Capítulo IX</b>	<b>Resultados e Discussões: Desenvolvimento de Novos Materiais, Estudos Preliminares e Perspectivas de Trabalho Futuros</b>
<b>9.1</b>	Estudo da transferência de energia entre os íons $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}$ incorporados em matrizes vítrea de LSCAS
<b>9.2</b>	Desenvolvimento do vidro LSCAS dopado com dióxido de titânio (Ti: LSCAS)
<b>Capítulo X</b>	<b>Conclusão</b>

# Capítulo I

## 1 - Introdução

O conceito de emissão estimulada da radiação foi postulado por Albert Einstein [1] em 1917. Em 1945, Bloch, Hansen e Packard [2] propuseram os princípios da inversão de população. Em 1951, Lamb e Retherford [3] empregaram o termo absorção negativa com inversão de população no trabalho sobre os estudos da estrutura fina do átomo de hidrogênio com excitação por microondas. Purcell e Pound [4] descreveram um exemplo de inversão de população e emissão estimulada da radiação. Nos anos de 1953 e 1954 os pesquisadores Weber [5], Townes [6], Basov e Prokhorov [7] propuseram independentemente as bases teóricas para um sistema amplificador de radiação na região espectral de microondas. Em 1954, Gordon, Zeiger e Townes [8] construíram o primeiro equipamento gerador e amplificador de radiação utilizando a emissão estimulada da radiação, denominada de **maser**, que é o acrônimo da locução “**m**icrowave **a**mplification by stimulated emission of **r**adiation”.

A geração e amplificação de luz por emissão estimulada da radiação foram conseguidas pela primeira vez por Theodore H. Maiman [9] em 16 de maio de 1960 nos laboratórios de pesquisa da Hughes. Tratava-se de um equipamento que emitia luz vermelha, de modo pulsado, resultado da transição eletrônica no íon  $\text{Cr}^{3+}$  introduzido como dopante em um cristal de sesquióxido de alumínio. Isto ocorria quando o referido

cristal era excitado por uma lâmpada de flash de xenônio. Assim materializava-se o **laser**, que é o acrônimo da locução “**light amplification by stimulated emission of radiation**”, proposto no artigo teórico publicado em 1958, “**infrared and optical maser**” pelos pesquisadores Artur L. Schawlow e Charles H. Townes [10].

O primeiro laser a operar tendo um vidro como matriz hospedeira de íons de neodímio trivalentes, como meio ativo, foi desenvolvido em 1961 por Elias Snitzer [11]. O grande avanço na tecnologia de produção de lasers de semicondutor de alta potência, também conhecidos por lasers de diodo, favoreceu muito o desenvolvimento de lasers de estado sólido de alta potência, porque as suas emissões podem atuar como fonte de bombeio com casamento espectral com a banda de absorção do íon ativo. Esta nova forma de excitação melhora o desempenho e a potência de saída se comparada com o bombeio com lâmpada de flash que emite em um amplo intervalo espectral. O bombeamento com lâmpadas resulta em maior fração de energia convertida em calor se comparada à excitação com os referidos lasers de diodo. Em outras palavras, o uso de lasers de diodo como bombeio em geral resulta na obtenção de lasers mais eficientes.

Três componentes são básicos para a construção de um laser, a saber: o meio ativo, o sistema de bombeio e a cavidade ressonante. O foco do nosso trabalho foi direcionado ao estudo de íons terras raras incorporados como dopantes em matrizes vítreas para a obtenção de meios ativos para equipamentos ópticos passivos e lasers de estado sólido, que operarem nas regiões espectrais do visível, infravermelho próximo e médio. As principais aplicações para estes sistemas são nas áreas biomédicas e de telecomunicações.

A combinação das excelentes propriedades ópticas e mecânicas do vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e isentos de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) [12], dopadas com os íons ativos  $\text{Yb}^{3+}$  e com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , permitiram o

desenvolvimento de possíveis meio ativo para potencial aplicação no desenvolvimento de laser para operar na região espectral do visível e infravermelho próximo, através dos mecanismos de conversão ascendente de energia. Controlando as concentrações dos dopantes, o comprimento de onda e a potência do bombeio, o meio ativo LSCAS dopado com íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  mostrou potencialidade para aplicação tecnológica na área de transmissão de informações através do mecanismo de comutação de luminescência. A tabela 1 mostra uma comparação entre algumas propriedades deste vidro em relação aos fluoretos, os silicatos, os fosfatos e os calcogenetos.

Tabela 1.1: Transparência no infravermelho e energia de fônons de alguns vidros. A condutividade térmica e a dureza também são mostradas. [13]

	<b>LSCAS</b>	Silicato	Fosfato	Fluoreto	Calcogeneto
Corte no infravermelho $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	<b>5,5</b>	4	4,5	8	15
Energia de fônon de corte ( $\text{cm}^{-1}$ )	<b>850</b>	1000	1100	500	350
Condutividade térmica ( $\text{mW/cm K}$ )	<b>14,3 – 15</b>	8,3 – 13	5,8 – 8,4	7,4 – 10	3,0
Dureza (G Pa)	<b>7,7 – 8,4</b>	5 – 6,6	1,9 - 4	1,8 – 2,1	4,1 – 4,9

A importância do desenvolvimento de laser na região espectral do infravermelho médio é a sua aplicação na área biomédica. A figura 1 mostra o espectro de absorção óptica da água e de alguns constituintes do corpo humano. A região espectral de comprimento de onda entre 1,8 a 4,0 $\mu\text{m}$  é fortemente absorvida pelo corpo humano propiciando assim o emprego de laser com banda de emissão em 1,8  $\mu\text{m}$  para fins cirúrgicos. Na região espectral do infravermelho próximo o tecido humano apresenta baixa absorção constituindo a chamada janela terapêutica [14], e o emprego da radiação laser tem-se constituído em uma ferramenta auxiliar para a cicatrização de tecidos

afetados nos procedimentos cirúrgicos, através da termo-terapia, principalmente na área odontológica onde a gengiva apresenta baixa irrigação sanguínea.

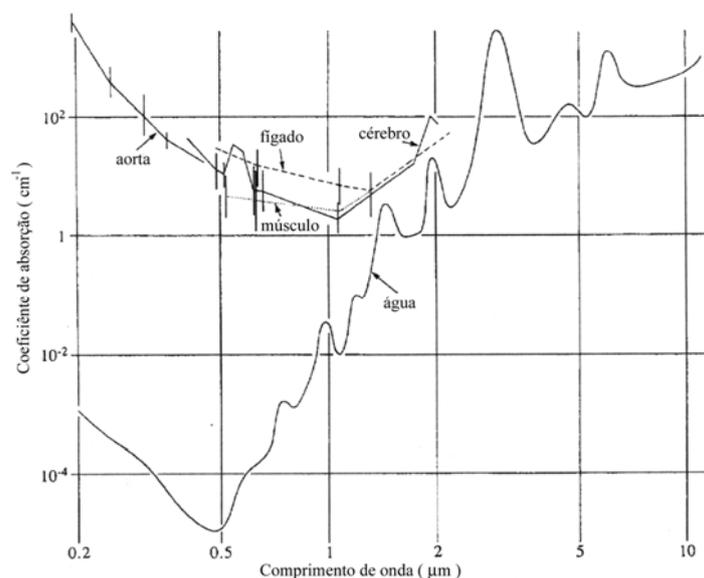


Figura 1. Espectro de absorção da água e de alguns constituintes do corpo humano. [14]

O Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos da Universidade Estadual de Maringá (GEFF-UEM) tem-se dedicado à produção de vidros especiais e a caracterização de suas propriedades. O vidro base aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica, denominado de LSCAS, constitui-se na matriz onde são incorporados os dopantes para a obtenção de meios ativos com potencial para aplicação tecnológica. Todo o complexo para o desenvolvimento, pesquisa e produção destes vidros estão sediadas nos laboratórios de pesquisa do Departamento de Física da UEM.

Em trabalho anterior Rohling [15], demonstrou que este vidro ao ser dopado com  $Tm^{3+}$  e com  $Ho^{3+}$  apresenta alta taxa de emissão no infravermelho médio, na região de  $2\mu m$ . Portanto, parece oportuno o desenvolvimento de novas formulações para este vidro incluindo-se íons de  $Yb^{3+}$ , que por sua característica de ser um excelente sensibilizador (doador de energia), poderá aumentar a eficiência de emissão de outros íons chamados aceitadores, como o  $Tm^{3+}$  e o  $Ho^{3+}$  a partir de co-dopagens.

## REFERÊNCIAS

1. Einstein, A, Phys. Zeit., **18**,121 (1917).
2. Bloch, F.W., W. Hansen, M. Packard, Phys. Rev. **70**, 549 (1946).
3. Lamb, W.E., Retherford, R.C., Phys. Rev., **79**,549 (1950).
4. Purcell, E.M., Pound, R.V., Phys. Rev., **81**,279 (1951).
5. Weber, J., IRE Trans. Electron Devices PGED-3:1, (1953).
6. Townes, C.H., J. Inst. Elec. Commun.Eng.**36**, 650 (1953).
7. Basov, N.G., Prokhorov, A.M., J. Exp. Ther.Phys. (URSS), **27**, 431 (1954).
8. Gordon, J.P., H.J.Zeiger, C.H.Townes, Phys.Rev. **99**, 282 (1954).
9. Maiman, T.H., Nature **187**,493 (1960).
10. Schawlow, A.L., C.H.Townes, Phys.Rev. **112**, 1940 (1958).
11. Snitzer, E., Phys. Rev. Lett. **7**, 444 (1961).
12. Davy, J.R., Glass Technology, **19**, 2, 32 (1978).
13. Sampaio, J.A., Preparação e caracterização de vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP, 2001.
14. Sturesson, C., Andersson-Engels, S., Phys. Med. Biol., **40**, 2037 (1995).
15. Rohling, J.H., Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá (2004).

# Capítulo II

## 2 - Objetivos

O objetivo deste trabalho foi desenvolver vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e isentos de hidroxila dopados com íons terras raras  $\text{Yb}^{3+}$  e co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , para a obtenção de emissões luminescentes com a finalidade de aplicação tecnológica em dispositivos ópticos passivos e ativos nas regiões espectrais do visível, do infravermelho próximo e médio. Foram iniciados estudos e produção de vidros LSCAS co-dopados com os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  buscando a obtenção da emissão em  $2,0 \mu\text{m}$  para desenvolvimento de meios ativos lasers para aplicação na área biomédica.

Dentro da filosofia de desenvolver novos materiais, produzimos o vidro LSCAS dopado com o elemento de transição titânio na forma de óxido metálico  $\text{TiO}_2$  com o intuito de desenvolver um meio ativo vítreo Ti: LSCAS que poderá ampliar a faixa espectral e de potência do sistema cristalino Ti: Safira. Este procedimento é similar ao que foi realizado nos sistemas  $\text{Nd}^{3+}$ : YAG e  $\text{Nd}^{3+}$ : Glass.

A caracterização das amostras foi realizada com técnicas espectroscópicas como fotoluminescência, absorção óptica e espectrometria de lente térmica.

# Capítulo III

## 3 - Considerações Gerais

### 3.1 - Vidros

Dentre os materiais sólidos encontrados na natureza, o vidro juntamente com algumas pedras preciosas ou semipreciosas, apresentam a propriedade singular de transmitir a luz. Esta característica fascinou o homem desde os primórdios da civilização. Para a formação de um vidro na natureza, uma série de condições necessárias ocorreu, tais como a mistura de certos elementos químicos em proporções estequiometricamente favoráveis, fonte de energia para provocar a fusão desses constituintes e finalmente um resfriamento brusco deste material fundido.

A fonte de energia para produzir a fusão dos elementos constituintes é fornecida pelas erupções vulcânicas, na descarga elétrica de um raio ou na queda de um meteorito no solo. O brusco resfriamento pode ser causado por uma fonte de água ou pelas precipitações pluviométricas. A ocorrência simultânea destes fatores não é muito comum o que torna os vidros naturais encontrados pelo homem um verdadeiro tesouro.

Os vidros de origem vulcânica, denominados de obsidianas, apesar de opacos foram os primeiros utilizados pelo homem como ferramentas e armas desde os primórdios da humanidade.

Não se sabe exatamente quando o homem descobriu a técnica de fabricação dos vidros. Nas descobertas arqueológicas foram encontrados vidros feitos pelo homem que datam mais de 5000 anos. Diversos povos como os egípcios, sírios, assírios, fenícios, babilônios, gregos e romanos conheciam a técnica de fabricação do vidro [1].

Descreveremos alguns fatos marcantes da arte de fabricar vidros que propiciou o desenvolvimento da humanidade. A descoberta da técnica do sopro impulsionou a produção de recipientes, que propiciaram o armazenamento de alimentos.

No final do século XVI iniciaram-se a produção de vidros ópticos que permitiram as construções de telescópios (Galileu), microscópios (Anton Von Leeuwenhoek) e óculos para melhorar a visão do ser humano. A descoberta de George Ravenscroft do vidro cristal (patenteado em 1674), um vidro transparente, com alto índice de refração, baixa dureza e fácil de manusear, impulsionaram a área da óptica com o desenvolvimento de lentes, prismas, telescópios, microscópios e outros aparatos que revolucionaram a ciência e estabeleceu um novo paradigma filosófico com as novas descobertas que se sucederam.

Como conseqüência do desenvolvimento da instrumentação científica tendo como base o vidro, uma sucessão de descobertas mudou definitivamente o curso da humanidade. A lei dos gases perfeitos permitiu o desenvolvimento da máquina térmica; o microscópio permitiu a Hooke, van Leeuwenhoek, Pasteur e Kock a visualização de microorganismos acarretando uma revolução na medicina. Enfim, um grande salto no desenvolvimento da química, física, astronomia, biologia, engenharia, geologia, paleontologia, agronomia, etc. [2].

Em 1834, Robert L. Chance [3] introduziu o método para a produção do vidro plano transparente que passou a ser usado nas janelas das construções residenciais e industriais, permitindo iluminação interna apenas com a luz natural solar e com isso melhorando a qualidade de vida em geral. A invenção da lâmpada incandescente com invólucro de vidro por Thomas Alva Edson tornou possível desenvolver atividades em locais sem luminosidade natural e durante a noite.

Outro marco no desenvolvimento do vidro é o ano de 1875 quando foi criado o Centro de Engenharia e Ciência de Vidros na Universidade de Jena na Alemanha por Otto Schott, Ernest Abbe e Carls Zeiss. Eles introduziram métodos científicos para estudar os efeitos dos numerosos elementos químicos nas propriedades térmicas e ópticas dos vidros.

A sucessão de inventos e descobertas científica ao longo dos anos mostrou o quão importante foi à participação deste material na atividade humana. A automatização nas fabricas de vidro popularizou e difundiu seu uso para as mais diferentes finalidades.

Atualmente, apenas a produção de vidros dos Estados Unidos ultrapassa vinte milhões de toneladas por ano. Existem diferentes tipos com diferentes propriedades físicas e químicas dos quais os principais representantes são classificados como: vidro comercial (soda lime), vidro cristal, vidro boro silicato e fibra de vidro. Dentre os classificados como especiais temos: sílica vítrea, vidro aluminosilicato, vidro bário-alcalino silicato, vidros técnicos (indústria eletrônica), cerâmicos, ópticos e para selagem de metais [4].

### **3.2 - A matriz hospedeira aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS)**

O vidro aluminato de cálcio é o precursor do vidro LSCAS. Em 1909, Sheperd et al [5], estudando o diagrama de fase do sistema binário  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

verificaram a formação de pequena quantidade de vidro. Posteriormente outros pesquisadores [6-8] modificaram a composição inicial deste vidro adicionando sílica em sua formulação em quantidades menores que 10% em massa. Como resultado obteve-se um sistema estável que permitia a produção do vidro em escala industrial.

Em 1978 Davy [9] adicionou outros elementos e conseguiu obter o vidro LSCAS e ao introduzir o processo de fusão a vácuo obteve transparência óptica comparável a da safira, até aproximadamente  $5\mu\text{m}$ . Os constituintes deste vidro LSCAS em porcentagem em massa eram:

$$\text{CaO} = 47,4\%, \text{Al}_2\text{O}_3 = 41,5\%, \text{SiO}_2 = 7,0\% \text{ e } \text{MgO} = 4,1\%$$

### 3.2.1 – Diagrama de Fase

A Figura 3.1 mostra o diagrama de fase ternário para a composição estequiométrica onde ocorreu a vitrificação após a fusão e o choque térmico dos constituintes. Este diagrama foi construído considerando-se os constituintes majoritários,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ .

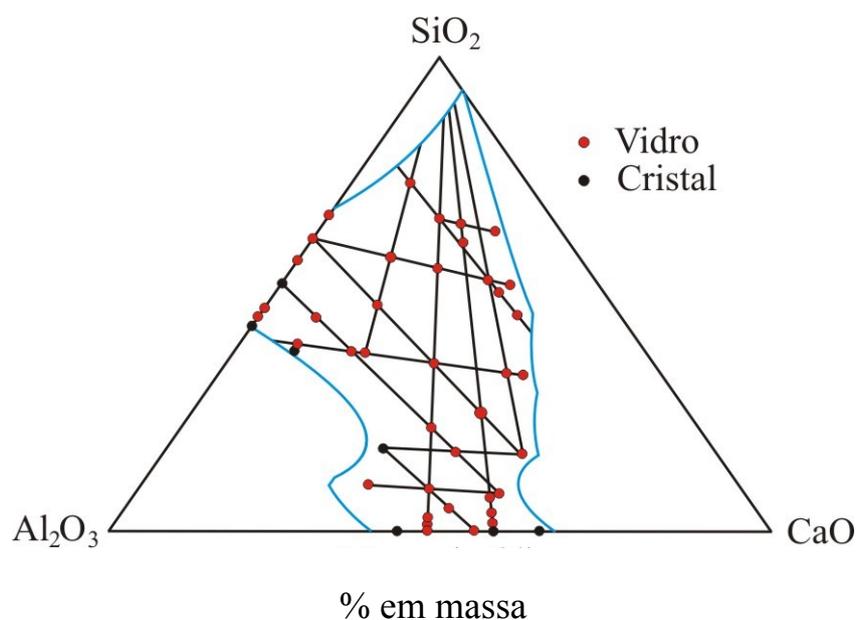


Figura 3.1. O diagrama de fase mostra a composição estequiométrica onde ocorreu a vitrificação após a fusão e choque térmico dos constituintes, representados pelos pontos vermelhos. A formação de cristais é representada pelos pontos pretos. [10].

A área da ciência dos materiais [11] classifica os materiais sólidos em cinco categorias englobando-os de acordo com a sua aplicação em: 1) metais, 2) polímeros, 3) compósitos, 4) semicondutores e 5) cerâmicas e vidros.

### 3.3 - Definindo o que é vidro

A primeira teoria sobre a formação dos vidros talvez tenha sido feita por Goldschmidt [12], que se baseou em observações de que a formação deste material a partir de um dado óxido seguia uma formulação geral do tipo  $R_nO_m$ .

Um dos trabalhos pioneiros que estabeleceu um modelo estrutural e regras de formação de vidro por fusão e resfriamento foi de William H. Zachariansen, publicado em outubro de 1932 com o título “THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS” [13].

A Figura 3.2 (a) mostra uma rede bidimensional de um cristal de composição  $A_2O_3$  (sesquióxido) enquanto a Figura 3.2 (b) representa a rede de um vidro de mesma composição. Segundo Zachariansen, o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional a qual não apresentava simetria nem periodicidade de longo alcance, enquanto nos cristais os arranjos atômicos são tridimensionalmente ordenados e periódicos.

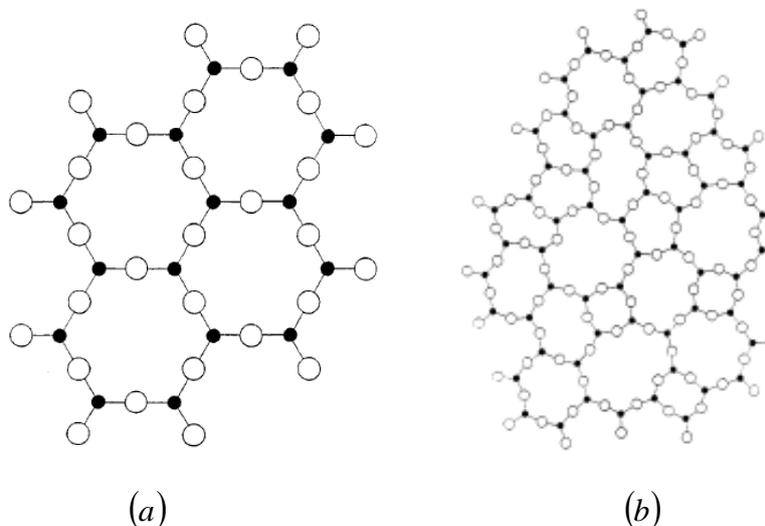


Figura 3.2. Arranjo atômico da rede de um cristal (a) e de um vidro (b)

Embora as estruturas dos vidros e dos cristais sejam diferentes, Zachariansen propôs que ambos as formas teriam ligações químicas semelhantes e energias internas não muito diferentes, significando que as forças interatômicas são comparáveis.

Ao longo do tempo a maneira de fabricar vidros baseava-se apenas no processo de fusão dos elementos constituintes e posterior resfriamento. Este processo de mudança de estado é acompanhado por variações bruscas nos parâmetros termodinâmicos. A temperatura na qual se inicia o processo de solidificação acarreta uma diminuição na entalpia do sistema. Na cristalização, a contração volumétrica do líquido para a fase sólida é abrupta, ocorrendo o ordenamento das partículas constituintes formadoras do cristal à temperatura constante, ficando dispostos de maneira regular em arranjos tridimensionais periódicos, apresentando assim simetria e periodicidade translacional. Ao contrário, no processo de vitrificação a contração volumétrica do líquido fundido é contínua e suave se comparado ao processo de cristalização, porém ocorrendo sem ordenamentos das partículas constituintes, que ficarão mantidas em sítios como se estivessem na fase líquida.

Ao continuar o processo de resfriamento, a diminuição do volume tanto para vidros como para cristais ocorre em consequência da diminuição das amplitudes das vibrações dos átomos em torno das suas posições de equilíbrio. A Figura 3.3 mostra o diagrama do processo de cristalização e de vitrificação em função da temperatura.

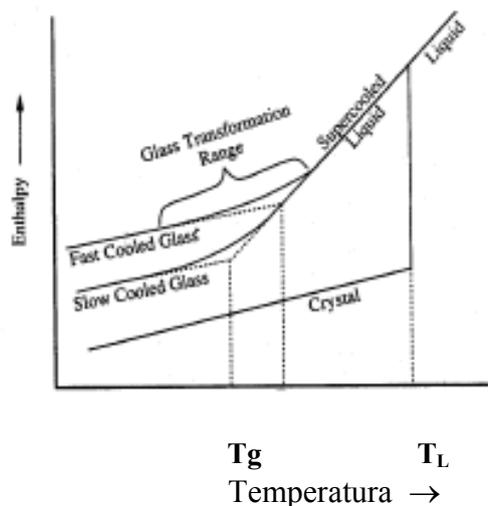


Figura 3.3 Processos de cristalização e vitrificação em função da temperatura [11].

Nos vidros, este processo de mudança de estado inicia-se na temperatura designada por  $T_L$  onde a fase é líquida. Continuando o resfriamento, os átomos tendem a buscar um ordenamento estrutural, mas a rapidez da diminuição da temperatura impede que isso ocorra, fixando-os em posições onde o seu estado termodinâmico não é o de mínima energia, com mudança de estado para a fase sólida, cuja temperatura é designada por  $T_g$ . Este intervalo de temperatura entre  $T_L$  e  $T_g$  define a transição da fase líquida para a sólida e é denominada temperatura de transição vítrea  $T_g$ .

Em 1995, Gupta [14] publicou um artigo denominado “Non crystalline solids: glasses and amorphous solids” e do ponto de vista termodinâmico classificou os sólidos não cristalinos em duas categorias, em vidros e em sólidos amorfos. Segundo Gupta, sólidos não cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Um sólido não cristalino seria um vidro quando apresentasse a propriedade da transição vítrea podendo ser obtido a partir de qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico e formado por qualquer técnica de preparação.

### 3.4 - Terras raras

Os elementos terras raras (TR) são de acordo com a classificação do IUPAC [15] o conjunto de dezessete elementos químicos da tabela periódica, sendo quinze da série dos lantanídeos, acrescidos do escândio e ítrio. Estes elementos são encontrados juntamente com os lantanídeos nos depósitos minerais. Dentre eles estudamos o itérbio, o túlio e o hólmio, todos no estado ionizado com valência 3+, isto é, os íons  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , incorporados como íons ativos dopantes na matriz hospedeira, o vidro LSCAS. A tabela 3.1 mostra as configurações eletrônicas dos átomos e íons terras raras da série dos lantanídeos.

[Xe] = representa a configuração eletrônica do gás nobre xenônio, de número atômico

$$54, \text{ como segue: } [\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$$

Tabela 3.1. Configurações eletrônicas dos átomos e dos íons terras raras

Número atômico	Elemento químico	Símbolo químico	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica do íon trivalente
57	Lantânio	<b>La</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^0 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^0$
58	Céριο	<b>Ce</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Praseodímio	<b>Pr</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$
60	Neodímio	<b>Nd</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^4$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Promécio	<b>Pm</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^5$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Samário	<b>Sm</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Európio	<b>Eu</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gadolínio	<b>Gd</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Térbio	<b>Tb</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^9$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Disprósio	<b>Dy</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Hólmio	<b>Ho</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Érbio	<b>Er</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Túlio	<b>Tm</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Itérbio	<b>Yb</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lutécio	<b>Lu</b>	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

Os elementos terras raras lantânio, gadolínio e lutécio no estado neutro possuem um elétron  $5d^1$  no lugar de um elétron  $4f$ . Esta configuração resulta na camada  $4f$  vazia para o lantânio, semi-preenchida para o gadolínio e completamente preenchida para o lutécio. Estas configurações de estado são mais estáveis do que com as camadas com um elétron a mais ou a menos.

### 3.4.1 - Os íons terras raras

A configuração triplamente ionizada torna os íons  $TR^{3+}$  quimicamente mais estáveis com as camadas externas  $5s^2$  e  $5p^6$  completamente preenchidas, tal qual no gás nobre xenônio, exceto o európio, e tendo no seu interior a camada parcialmente preenchida  $4f$ . Com isso, as propriedades espectroscópicas dos íons  $TR^{3+}$  são dominadas pelas transições nas camadas internas de um estado  $4f$  para outro estado  $4f$  ou  $5d$ . A blindagem das camadas externas  $5s^2$  e  $5p^6$  sobre a influência do campo cristalino resulta em transições com larguras de linha estreitas muito pouco dependente da matriz hospedeira. A exceção é o elemento európio que se torna quimicamente mais estável na configuração duplamente ionizada.

A Figura 3.4 mostra um exemplo em que as funções de onda radiais para o  $Ce^{3+}$  ilustram a blindagem da camada  $4f$  pelos elétrons  $5s$  e  $5p$ .

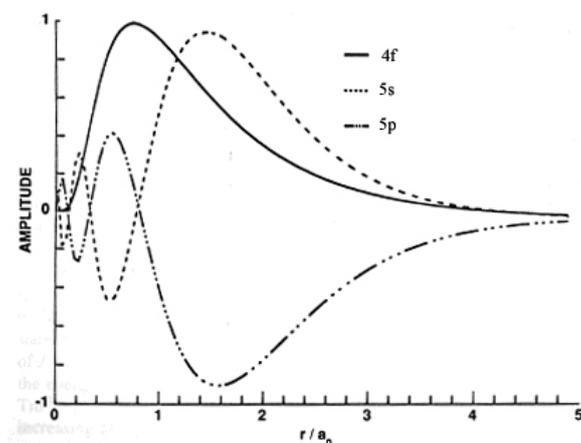


Figura 3.4. Funções de onda radiais para o  $Ce^{3+}$  [16]

Nesta configuração ionizada a forte atração dos elétrons pelo núcleo provoca uma contração dos raios dos orbitais eletrônicos e principalmente das funções de onda 4f. Este efeito provoca uma contração no raio iônico dos lantanídeos e ela tem influência na interação com íons vizinhos sob a ação do campo cristalino da matriz hospedeira.

Os íons lantanídeos quando incorporados em baixa concentração em matrizes sólidas ou líquidas comportam como se fossem íons livres, com estrutura de níveis de energia que é pouco influenciada pelos átomos vizinhos.

As transições eletrônicas que ocorrem entre os estados 4f são proibidas por mecanismo de dipolo elétrico, pois os estados têm a mesma paridade. Entretanto, são observadas transições com intensa emissão, como por exemplo, no  $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^4S_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^4I_{\frac{15}{2}}$  em 550 nm e com  $\Delta J = 6$ , violando a regra de seleção de Laporte, cujas transições permitidas são para  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

A influência da matriz hospedeira ocorre a partir do campo cristalino em torno do íon terra rara. Ele faz com que os componentes z dos  $M_j$  estados degenerados do momento angular total J sejam resolvidos e desdobrados em  $(2J+1)$  subníveis quando o número de elétrons da camada 4f é par e em  $(J+1/2)$  quando é ímpar, denominados subníveis Stark. As bandas de absorção podem ter larguras que podem variar de  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  em vidros. Este alargamento não homogêneo é resultante da falta de simetria devido à distribuição aleatória dos átomos no vidro, o que torna a distribuição da carga externa não invariante sob rotação em relação ao núcleo do íon terra rara.

O cálculo das taxas de transição de dipolo elétrico e os padrões espectrais das linhas de emissão dos íons lantanídeos são fundamentados na teoria de perturbação utilizando-se diferentes aproximações [17].

Em 1º de agosto de 1962 o periódico *Physical Review* publicou o artigo de B.R. Judd [18], **Optical Absorption Intensities of Rare Earth Ions**. Coincidentemente, G.S. Ofelt [19] publicava no *The Journal of Chemical Physics* o artigo **Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions**. Ambos haviam desenvolvido um modelo empírico para explicar as transições eletrônicas puras dentro da camada 4f dos íons terras raras triplamente ionizadas, com base nos dados dos espectros experimentais de absorção/emissão. A idéia principal da teoria é que a probabilidade de qualquer transição pode ser determinada por um conjunto de três parâmetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  que define completamente o efeito da matriz hospedeira sobre as propriedades radiativas do íon. Devido a este fato o modelo tornou-se conhecido como a Teoria de Judd-Ofelt.

### 3.4.2 - Espectroscopia

Com o propósito de facilitar o entendimento pelo leitor das transições envolvendo os níveis eletrônicos dos íons terras raras estudados neste trabalho, apresentamos uma breve revisão sobre suas propriedades espectroscópicas.

Os possíveis estados de um átomo com um elétron são caracterizados pelos três números quânticos orbitais  $n$ ,  $l$  e  $m_l$ . O número quântico orbital  $n$  é chamado número quântico principal e pode assumir valores inteiros  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Ele determina a probabilidade da distribuição radial de encontrar o elétron no raio da órbita  $n$ .

Para cada valor de  $n$ , teremos o número quântico azimutal  $l$  que pode assumir valores inteiros  $l = 0, 1, 2, (n-1)$  e ele determina o momento angular do elétron.

Para cada valor de  $l$  teremos o número quântico magnético  $m_l$  que pode assumir valores no intervalo  $-l \leq m_l \leq +l$  e descreve a orientação do momento angular em

relação direção de um campo externo na qual  $l$  se encontra alinhado, geralmente se escolhe a coordenada  $z$  do sistema cartesiano.

O número quântico de spin é  $s$  e  $m_s$  é sua projeção na direção de  $m_l$ .

Na notação espectroscópica os valores de  $l$  são designados pelas letras  $s, p, d, f$  para  $l = 0, 1, 2, 3$ , respectivamente e após segue a ordem alfabética. Os símbolos  $s, p, d$  e  $f$  estão relacionados historicamente aos espectros de hidrogênio que significam: sharp ( $s$ ), principal ( $p$ ), diffuse ( $d$ ) e fundamental ( $f$ ).

Assim, o estado de um átomo com notação espectroscópica  $2p^1$  é representado na notação de Dirac por  $|2, 1, 1\rangle$  e na de Schrödinger por  $\Psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi)$ .

Quando temos sistemas com mais de um elétron, as interações eletrônicas devem ser incluídas e o estado total do átomo é descrito por novos números quânticos  $L, M_L, S$  e  $M_S$ , construídos a partir dos estados monoelétrônicos  $l, m_l, s$  e  $m_s$ .

### 3.4.2.1 - Acoplamento de Russell-Sanders

Quando o acoplamento spin-orbita não é forte, o procedimento que se adota é conhecido como a regra LS ou acoplamento de Russell-Sanders.

O momento angular total  $L$  do íon é obtido somando os momentos angulares individuais  $l_i$  dos elétrons.

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$$

As projeções de  $L$  na direção de  $z$  do campo externo são dadas por  $M_L$  que poderão ter os seguintes valores:

$$M_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L, \text{ ou seja, } (2L+1) \text{ projeções.}$$

Da mesma forma para o momento angular total de spin do íon

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$$

Para cada valor de  $S$ , as projeções na mesma direção das projeções de  $L$  são dadas por  $M_S$  cujos valores permitidos são:

$$M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S, \text{ ou seja, } (2S+1) \text{ projeções.}$$

No acoplamento LS o momento angular total é dado pela soma

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

e o seu módulo  $J$  pode assumir os valores no intervalo

$$|L-S| \leq J \leq |L+S|.$$

O estado eletrônico total de um átomo/ion ou termo de multiplete na notação espectroscópica é dado por

$$^{2S+1}L_J,$$

sendo que  $2S+1$  representa a multiplicidade de spin.

Os estados do momento angular orbital total são agora representados pelas letras maiúsculas S, P, D, F, G, H, I, K, L, ..., correspondendo a  $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ , respectivamente.

### 3.4.2.2 - Regra de Hund

Após a determinação dos estados de um átomo ou íon com mais de um elétron pelo acoplamento de Russell-Sanders dado pelo termo de notação  $^{2S+1}L_J$ , é necessário ordená-los segundo suas energias. A regra de Hund estabelece:

- 1- Para uma dada configuração eletrônica, o termo com a maior multiplicidade (máximo valor de  $S$ ), tem a menor energia.
- 2- Para uma dada multiplicidade, o termo com maior valor de  $L$  tem a menor energia.

3- Quando dois termos ou mais apresentam a mesma multiplicidade e valor de L, o menor valor de J será de menor energia se os elétrons tiverem preenchido menos da metade do total das possibilidades de preencher a camada eletrônica. Em caso contrário, o maior valor de J será de menor energia.

O diagrama da Figura 3.5 representa a solução do Hamiltoniano do sistema íon-matriz hospedeiro escrito como:

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

$H_{el}$  = Hamiltoniano da interação entre os elétrons

$H_{so}$  = Hamiltoniano da interação entre os momentos angulares orbitais e de spin

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

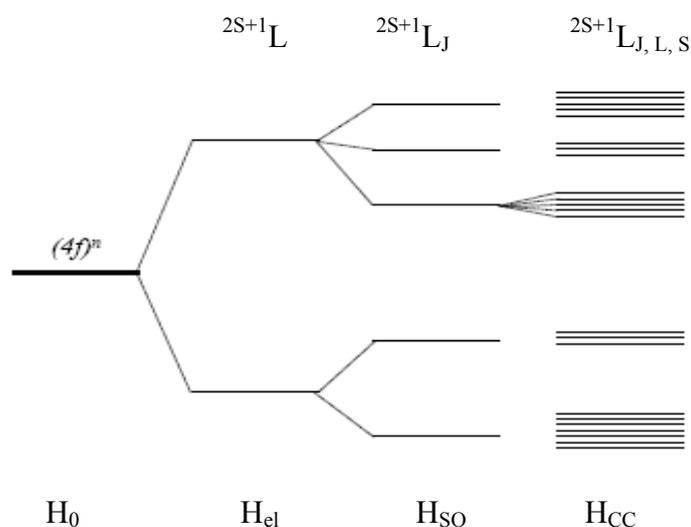


Figura 3.5. Efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano sobre a energia de separação dos níveis do sistema íon-matriz hospedeira.

A solução para o íon livre é um conjunto de  $2J+1$  estados degenerados, quando representados pela notação espectroscópica  $^{2S+1}L_J$ , sendo L o momento angular orbital total, S o momento angular de spin total e  $J = L+S$  é o momento angular total devido a todos os elétrons  $4f^N$  do íon. A interação spin-orbita (acoplamento de Russell-Sanders)

combina os estados com diferentes números quânticos L e S, e as degenerescências do momento angular total são desdobradas em J níveis dados por  $|L-S| \leq J \leq |L+S|$ .

O campo cristalino por sua vez, desdobra cada nível J em 2J+1 subníveis, denominados de componentes Stark, geralmente espaçados em energia por poucos  $\text{cm}^{-1}$ . Em matrizes vítreas a degenerescência é completamente levantada exceto para as degenerescências de Kramers, as quais estão presentes para íons com número ímpar de elétrons.

O número total de estados de uma configuração  $n_l^N$  é igual ao número total de determinantes de Slater, que são formados pelos valores de  $m_l$  e  $m_s$ , e é dado por:

$$\text{Número total de estados} = \frac{(4l + 2)!}{N!(4l + 2 - N)!}$$

### 3.4.2.3 - Itérbio, Túlio e Hólmio.

Os íons  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  são os elementos ativos incorporados ao vidro LSCAS a partir do seu estado metálico, na forma de um sesquióxido  $\text{TR}_2\text{O}_3$ . Descreveremos a seguir as características principais destas terras raras e um dos procedimentos utilizados para determinar os seus níveis de energia.

#### Íon trivalente Itérbio

O itérbio pertence à série dos lantanídeos, tendo número atômico 70. É um metal cuja massa atômica composta pelos isótopos naturais é  $174,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , com temperatura de fusão de  $819^\circ\text{C}$  e de vaporização de  $1196^\circ\text{C}$ . Na natureza o itérbio é encontrado em minerais como íon trivalente, porém pode ocorrer na forma divalente. O nome itérbio é

uma homenagem à vila de Ytterby, próximo de Estocolmo, onde foi encontrado o mineral gadolinita do qual o químico Suíço Jean Charles Galissard de Marignac isolou o elemento químico itérbio pela primeira vez em 1878 [20].

A configuração eletrônica da camada 4f do íon  $\text{Yb}^{3+}$  com 13 elétrons, faltando apenas um para completá-la, é a responsável pelas transições e pode ser tratada como um buraco ativo na camada 4f, conforme o teorema de Pauli da equivalência eletron-buraco. Esta é a mais simples das estruturas de níveis dentro os elementos terras raras. A Figura 3.6 mostra o diagrama de níveis de energia simplificado do íon  $\text{Yb}^{3+}$ .

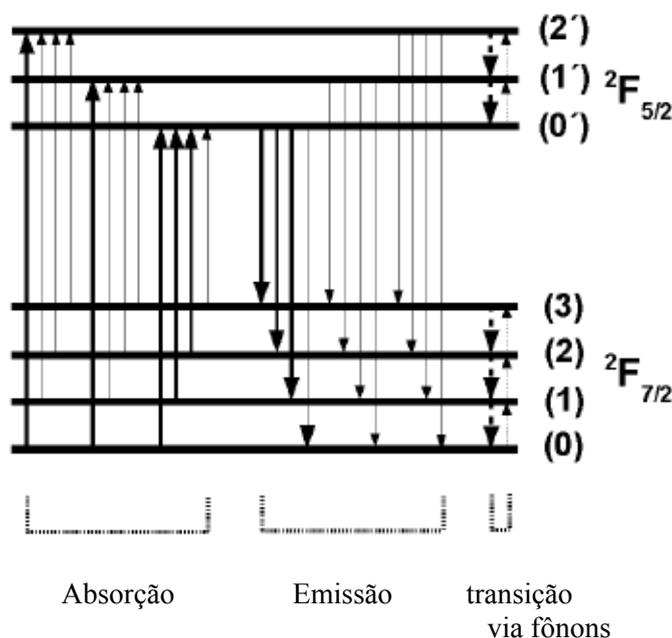


Figura 3.6. Diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Yb}^{3+}$ .

O íon  $\text{Yb}^{3+}$  apresenta apenas dois níveis de energia,  ${}^2F_{7/2}$  e  ${}^2F_{5/2}$  separados em energia por aproximadamente  $10.000 \text{ cm}^{-1}$ . O nível excitado desdobra-se em três subníveis Stark, e o fundamental em quatro.

Devido a isto, ele não apresenta absorção de estado excitado nem transferência de energia por mecanismos de conversão ascendente de energia. Estes predicados o tornam ideal como sensibilizador em sistemas que o usam como doador de energia para algum outro íon.

## Determinação dos níveis de energia do íon $\text{Yb}^{3+}$

A distribuição dos elétrons do íon itérbio  $\text{Yb}^{3+}$  nas camadas eletrônicas são:

$$1s^2$$

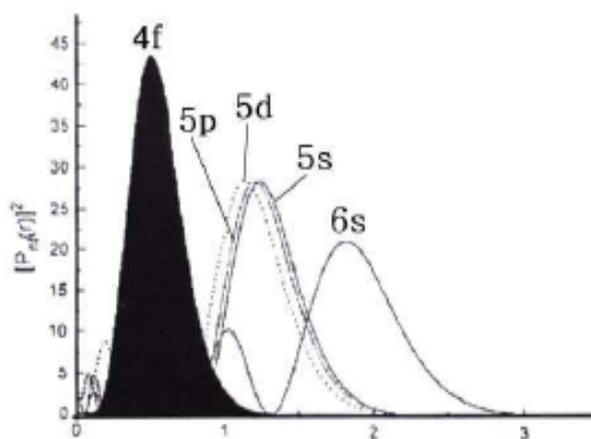
$$2s^2 2p^6$$

$$3s^2 3p^6 3d^{10}$$

$$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{13}$$

$$5s^2 5p^6$$

A Figura 3.7 mostra a distribuição de probabilidade radial dos elétrons em função da distancia ao núcleo do átomo de Yb para os orbitais 4f, 5d, 5p e 6s.



r (Angstroms)

Figura 3.7 Distribuição de probabilidade radial dos elétrons em função da distancia ao núcleo do átomo de Yb para os orbitais 4f, 5d, 5p e 6s. [21]

A Figura 3.8 mostra o desdobramento da configuração  $4f^{13}$  devido aos efeitos dos diferentes termos do Hamiltoniano

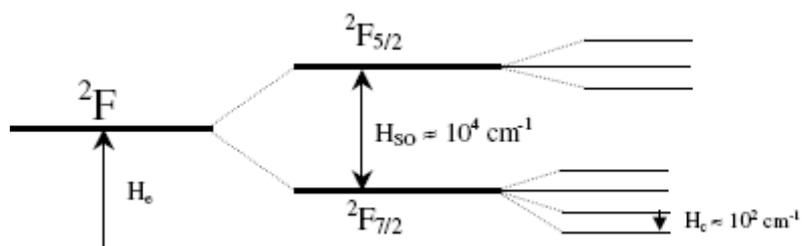


Figura 3.8. Desdobramento da configuração  $4f^{13}$  devido aos efeitos dos diferentes termos do Hamiltoniano.

A camada  $4f^{13}$  pode ser tratada como uma camada completa com a presença de um buraco ativo, segundo o princípio de Pauli da equivalência eletron-buraco.

Ocupação dos orbitais atômicos 4f pelo buraco (elétron)

$m_l$	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$M_L$	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3

Como só temos um buraco (elétron), ele poderá ocupar cada um dos estados  $m_l$ . Os valores das projeções  $M_L$ , +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 correspondem ao momento angular orbital azimutal do íon  $L = 3$ .

S P D F G H I K L M N

L = 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

$L_{\max} = 3$  corresponde ao nível F

O spin total do íon é  $S_{\max} = \frac{1}{2}$ ,

Corresponde à multiplicidade de spin do nível,  $2S+1 = 2$ .

Nível de energia:  $\rightarrow {}^2F_J$

Acoplamento LS

$|L-S| \leq J \leq |L+S| \rightarrow J = \frac{7}{2} \text{ e } J = \frac{5}{2}$

Níveis de energia do íon  $\rightarrow {}^2F_{\frac{7}{2}} \text{ e } {}^2F_{\frac{5}{2}}$

Degenerescências devido à influência do campo cristalino da matriz vítrea na vizinhança do íon  $\rightarrow$  da origem a  $(J + \frac{1}{2})$  níveis Stark.

$J = \frac{7}{2}$  é o nível fundamental que se desdobra em 4 subníveis Stark.

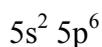
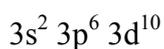
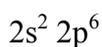
$J = \frac{5}{2}$  é o nível excitado que se desdobra em 3 subníveis Stark.

## Íons trivalente Túlio e Hólmio

O elemento químico túlio foi descoberto pelo químico Sueco Per Teodor Cleve em 1879, juntamente com o hólmio. Manuseando as impurezas de outras terras raras ele obteve dois materiais, sendo um deles de coloração verde e outro marrom. O material verde, denominado de túlia era o sesquióxido de túlio ( $Tm_2O_3$ ) e o marrom denominado holmia, o sesquióxido de hólmio ( $Ho_2O_3$ ). O número atômico do túlio é 69 e sua massa atômica 168,93421 g/mol. Na natureza ocorre apenas na sua forma isotópica estável Tm-169 com estado de oxidação 3+. O ponto de fusão é 1545 °C e o de evaporação 1950 °C [20]. A configuração eletrônica da camada 4f com doze elétrons é a responsável pelas transições eletrônicas e pode ser tratada como se fossem dois buracos ativos na camada 4f completa conforme o teorema de Pauli da equivalência eletron-buraco. O número atômico do hólmio é 67 e sua massa atômica 164,93032 g/mol. Na natureza ocorre na forma isotópica estável Ho-165 com estado de oxidação 3+. O ponto de fusão é 1461 °C e o de evaporação em 2720 °C [20]. A configuração eletrônica da camada 4f, com 10 elétrons, é a responsável pelas transições eletrônicas e pode ser tratada como se fossem quatro buracos ativos na camada 4f completa.

### Determinação dos níveis de energia do íon $Tm^{3+}$

As camadas eletrônicas do íon  $Tm^{3+}$  são:



A camada  $4f^{12}$  pode ser tratada como dois buracos ativos.

### Caso 1: spin paralelo

Princípio de exclusão de Pauli → Dois buracos (elétron) não podem ocupar o mesmo orbital  $m_l$ , logo,  $m_{l1} \neq m_{l2}$ .

Combinação da ocupação dos orbitais atômicos pelos dois buracos (elétrons):

$m_{l1}$	3	2	1	0	-1	-2	-3
$m_{l2}$	3	2	1	0	-1	-2	-3

Efetuada todas as combinações da ocupação dos buracos (elétrons) nos orbitais obteremos todas as projeções  $M_L$  correspondentes a  $L_{\text{máximo}}$ .

5, 4, 3, 2, 1, 0, 3, 2, 1, 0, -1, 1, 0, -1, -2, -1, -2, -3, -3, -4, -5

$M_L = 5, 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5. \rightarrow L = 5$

$M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 \rightarrow L = 3$

$M_L = 1, 0, -1. \rightarrow L = 1$

Spin total do íon  $S_{\text{max}} = 1$ ,

Multiplicidade de spin do nível  $(2S + 1) = 3$ ,

Níveis de energia  ${}^3L_J$

Os momentos angulares azimutais do íon são:

$L = 5 \rightarrow {}^3H_J$ ;  $L = 3 \rightarrow {}^3F_J$  e  $L = 1 \rightarrow {}^3P_J$ .

Os momentos angulares totais do íon:

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|,$$

E as degenerescências devidas ao campo cristalino da matriz vítrea na vizinhança do íon

=  $(2J + 1)$  níveis Stark

$L = 5$  e  $S = 1$ ,  $\rightarrow J = 6, 5, 4 \rightarrow$  níveis  ${}^3H_6$ ,  ${}^3H_5$  e  ${}^3H_4 \rightarrow (13, 11, 9)$  subníveis Stark, respectivamente.

$L = 3$  e  $S = 1$ ,  $\rightarrow J = 4, 3, 2 \rightarrow$  níveis  ${}^3F_4$ ,  ${}^3F_3$  e  ${}^3F_2 \rightarrow (9, 7$  e  $5)$  subníveis Stark, respectivamente.

$L = 1$  e  $S = 1$ ,  $\rightarrow J = 2, 1, 0 \rightarrow$  níveis  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_1$  e  ${}^3P_0 \rightarrow (5, 3 \text{ e } 1)$  subníveis Stark, respectivamente.

### Caso 2: spin antiparalelo

Dois buracos (elétron) podem ocupar o mesmo orbital  $m_l$ .

Combinação da ocupação dos orbitais atômicos pelos dois buracos (elétrons):

$m_{l1}$	3	2	1	0	-1	-2	-3
$m_{l2}$	3	2	1	0	-1	-2	-3

Efetuada todas as combinações da ocupação dos buracos (elétrons) nos orbitais

obteremos todas as projeções  $M_L$  correspondentes a  $L_{\text{máximo}}$ .

$$L_{\text{máximo}} = 6, 4, 2, 0.$$

$$\text{Spin total do íon } S_{\text{max}} = 0,$$

$$\text{Multiplicidade de spin do nível} = (2S + 1) = 1,$$

$$\text{Níveis de energia } {}^1L_J$$

Os momentos angulares azimutal do íon são:

$$L = 6 \rightarrow {}^1I_J; \quad L = 4 \rightarrow {}^1G_J; \quad L = 2 \rightarrow {}^1D_J \quad \text{e} \quad L = 0 \rightarrow {}^1S_J.$$

Os momentos angulares totais do íon:

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|$$

e as degenerescências =  $(2J + 1)$  níveis Stark

$$L = 6 \text{ e } S = 0, \rightarrow J = 6 \rightarrow \text{níveis } {}^1I_6, (13) \text{ subníveis Stark.}$$

$$L = 4 \text{ e } S = 0, \rightarrow J = 4 \rightarrow \text{níveis } {}^1G_4, (9) \text{ subníveis Stark.}$$

$$L = 2 \text{ e } S = 0, \rightarrow J = 2 \rightarrow \text{níveis } {}^1D_2, (5) \text{ subníveis Stark.}$$

$$L = 0 \text{ e } S = 0, \rightarrow J = 0 \rightarrow \text{nível } {}^1S_0 (1) \text{ subnível Stark.}$$

## Determinação dos níveis de energia do íon $\text{Ho}^{3+}$

As camadas eletrônicas do íon  $\text{Ho}^{3+}$  são:

$$1s^2$$

$$2s^2 2p^6$$

$$3s^2 3p^6 3d^{10}$$

$$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10}$$

$$5s^2 5p^6$$

A camada  $4f^{10}$  pode ser tratada como quatro buracos ativos.

Caso 1: spin paralelo  $m_{l1} \neq m_{l2} \neq m_{l3} \neq m_{l4}$

Combinação da ocupação dos orbitais atômicos pelos quatro buracos (elétrons)

$m_{l1}$	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_{l2}$	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_{l3}$	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_{l4}$	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3

$$L_{\text{máximo}} = 6, 4, 3, 2, 0.$$

$$\text{Spin total do íon } S_{\text{max}} = 2$$

$$\text{Multiplicidade de spin do nível } (2S + 1) = 5$$

$$\text{Níveis de energia } {}^5L_J$$

S P D F G H I K L M N O ...

L = 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 ...

Momentos angulares azimutal do íon são:

$$L = 6 \rightarrow {}^5I_J, L = 4 \rightarrow {}^5G_J, L = 3 \rightarrow {}^5F_J, L = 2 \rightarrow {}^5D_J, L = 0 \rightarrow {}^5S_J.$$

Os momentos angulares totais do íon

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|$$

E as degenerescências devidas ao campo cristalino da matriz vítrea na vizinhança do íon são dadas por  $(2J + 1)$  níveis Stark

$$L = 6 \text{ e } S = 2 \rightarrow {}^5I_J \rightarrow J = 8, 7, 6, 5, 4 \rightarrow \text{níveis} \rightarrow {}^5I_8, {}^5I_7, {}^5I_6, {}^5I_5, {}^5I_4$$

$\rightarrow (17, 15, 13, 11, 9)$  subníveis Stark respectivamente.

$$L = 4 \text{ e } S = 2 \rightarrow {}^5G_J \rightarrow J = 6, 5, 4, 3, 2 \rightarrow \text{níveis} \rightarrow {}^5G_6, {}^5G_5, {}^5G_4, {}^5G_3, {}^5G_2$$

$\rightarrow (13, 11, 9, 7, 5)$  subníveis Stark, respectivamente.

$$L = 3 \text{ e } S = 2 \rightarrow {}^5F_J \rightarrow J = 5, 4, 3, 2, 1 \rightarrow {}^5F_5, {}^5F_4, {}^5F_3, {}^5F_2, {}^5F_1,$$

$\rightarrow (11, 9, 7, 5, 3)$  subníveis Stark, respectivamente.

$$L = 2 \text{ e } S = 2 \rightarrow {}^5D_J \rightarrow J = 4, 3, 2, 1, 0 \rightarrow {}^5D_4, {}^5D_3, {}^5D_2, {}^5D_1, {}^5D_0.$$

$\rightarrow (9, 7, 5, 3, 1)$  subníveis Stark, respectivamente.

$$L = 0 \text{ e } S = 2 \rightarrow {}^5S_J \rightarrow J = 2 \rightarrow {}^5S_2 \rightarrow (5) \text{ subníveis Stark..}$$

Para se encontrar todos os níveis de energia do íon  $\text{Ho}^{3+}$  devemos considerar os casos para  $S = 1$  e  $S = 0$  e efetuar a combinação da distribuição dos elétrons nos orbitais, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli.

Uma relação de todos os estados de energia da configuração  $f^N$  considerando o acoplamento de Russell-Sanders pode ser encontrada no livro “Glass Laser” [22].

Enquanto não ocorre a repetição de estados provenientes do conjunto de acoplamentos  $L$  e  $S$ , nenhum problema surge quanto à classificação dos níveis de energia. No entanto, quando a configuração  $4f^N$  apresenta vários estados com o mesmo conjunto de números quânticos  $L$  e  $S$ , pode haver diferença na forma da função de onda e nas suas energias. Este método apresentado permite obter os estados da configuração  $4f^N$ , mas não distingue as funções de onda nem as energias. Para uma descrição completa é necessário recorrer aos números quânticos  $W = (w_1, w_2, w_3)$  e  $U = (u_1, u_2)$  além do número quântico de senioridade  $v$ , introduzidos por Racah [23].

**REFERÊNCIAS**

1. A brief history of glass, [www.glassonline.com/infoserv/hystory.html](http://www.glassonline.com/infoserv/hystory.html)
2. Macfarlane, A., Martin, G., Science, 305, 1407, 2004.
3. Glass Timeline, Tangram Technology, [www.tangram.co.uk/TI-Glazing-Glass\\_Timeline.html](http://www.tangram.co.uk/TI-Glazing-Glass_Timeline.html).
4. Shelby, J.E., chapter 1, web.mst.edu/~brow.
5. Sheperd, E.S., Rankin, G.A., Wright, F.E., Am. J. Sci.; **28**,293 (1909)
6. Stanworth, J. E.; J. Soc. Glass Technol.; **32**,154 (1948)
7. Sun, K.H.; Glass Ind.; **27**,552 (1946)
8. Sun, H.K.; Glass Ind.; **30**,199 (1949)
9. Davy, J.R.; Glass Technol.; **19**, 2, 32 (1978)
10. Shelby, J.E.; Rare earth as major components in oxide glasses; Rare elements in glasses, **94-9**, 1-41(1994)
11. Shelby, J.E., Introduction to glass technology; The Royal Society of Chemistry (1997)
12. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII," Vid, Akad. Skr. Oslo, **8**, 137, 1926.
13. Zachariansen, W.H., Phys. Rev. **40**, 914 (1932)
14. Gupta, P.K., J. of Non-crystalline Solids, **1**,195(1995)
15. IUPAC-Nomenclature of inorganic chemistry-IUPAC recommendations 2005. Editado por N.G.Connelly; T.Damhus (2005)
16. M.J.F.Digonnet, Rare earth doped fiber lasers and amplifiers, Marcel Dekker, Inc. (1993)
17. Smentek, L., Physics Reports, **297**,155 (1998)
18. Judd, B.R., Physical Review, **1273**, 750 (1962)
19. Ofelt, G.S., The J.of Chem.Phys., **373**,511 (1962)

20. [www.candldevelopment.com/rare\\_earth\\_overview.htm](http://www.candldevelopment.com/rare_earth_overview.htm).
21. Crespo, M.E.C., Proprietes Spectroscopiques d'ion  $\text{Yb}^{3+}$  -Tese de doutorado L'Universite Claude Bernard-Lyon1 (2002).
- 22 Patek, K., Glass laser, editado por J.G.Edwards, National Physical Laboratory, (1970).
23. Racah, G., Phys. Rev., **61**, 186(1942); **62**, 438(1942); **63**, 367(1943), **76**, 1352(1949).

# Capítulo IV

## 4 - Espectrometria de Lente Térmica

A espectrometria de lente térmica foi uma das técnicas principais utilizadas neste trabalho. Trata-se de um método que apresenta alta sensibilidade, é de natureza remota por não exigir contato físico entre a amostra e o detector, e é também não destrutiva. Ela pode ser empregada para medidas de absorção óptica e propriedades ópticas e térmicas de uma amostra tendo como fundamento a mudança do estado térmico com consequência da interação com a radiação eletromagnética incidente. A energia absorvida que não é posteriormente emitido como radiação eletromagnética provoca o aquecimento da amostra, resultando em um aumento de temperatura e produzindo variações em parâmetros termodinâmicos, ópticos e mecânicos. Como resultado destes processos o índice de refração pode mudar e assim influenciar a propagação de um feixe laser pela amostra, que se monitorado pode fornecer informações sobre suas propriedades ópticas e térmicas.

Os pesquisadores Rogério César de Cerqueira Leite, Sergio Pereira da Silva Porto, J. P. Gordon, R.S. Moore e J.R. Whinnery [1,2] estudavam os espectros Raman em líquidos nos laboratórios da Bell Telephone em 1964, quando observaram o efeito de lente térmica. Eles inseriram uma cubeta contendo amostra líquida dentro da

cavidade oscilante de um laser de hélio-neônio, entre o espelho de saída da radiação eletromagnética e o tubo contendo o meio ativo que era a mistura de gases hélio e neônio. O intuito era obter uma fonte de alta irradiância. Eles observaram que o

diâmetro do feixe oscilante na cavidade, no espelho de saída, era menor do que no espelho refletor oposto. Assim que se retirava a cubeta, os diâmetros nos espelhos, refletor e de saída, eram quase iguais, o que os levou a pensar no efeito de uma lente gerada na cubeta. Utilizando a teoria geral dos ressonadores ópticos [3] eles estimaram a partir dos valores do caminho óptico e do diâmetro do feixe oscilante nos espelhos da cavidade, que a cubeta agia tal qual uma lente divergente, com distância focal da ordem de um metro. Este experimento foi o precursor da hoje consagrada espectrometria de lente térmica.

A primeira montagem experimental da espectrometria de lente térmica com a amostra fora da cavidade oscilante foi usada por Grabiner et al em 1972 [4] para as medidas das constantes das taxas de relaxação vibracional em gases cloreto de metila e fluoreto de metila. Eles utilizaram a configuração com dois lasers, sendo um de prova e o outro de excitação. Em 1973, Whinnery e Hu [5] reconheceram que a configuração da montagem experimental com a amostra fora da cavidade oscilante era mais flexível e desenvolveram a técnica com apenas um laser para as medidas de lente térmica. Em 1982, Sheldon, Knight e Thorne [6] modificaram a técnica de Whinnery e Hu passando a utilizar dois feixes de laser na configuração colinear, denominado modo casado. O termo casado se refere ao fato de que os dois feixes eram arranjados para terem praticamente os mesmos diâmetros no centro da amostra, ou seja, na posição  $L/2$ , com  $L$  sendo a espessura da amostra.

Em 1986, Ishibashi, Higaishi e Imasaka [7] propuseram um arranjo experimental com dois lasers, porém arranjados de modo a terem diâmetros diferentes na posição da

amostra. Esta configuração foi então denominada de modo descasado. No modo descasado utilizam-se duas lentes adequadamente escolhidas para se alinhar os feixes na amostra com o diâmetro do laser de prova maior do que o do laser de excitação.

Em 1992, Shen, Lowe e Snook [8] propuseram o modelo para descrever quantitativamente o sinal de lente térmica na configuração com os dois feixes descasados. Este foi uma extensão do trabalho de Sheldon e colaboradores que haviam desenvolvido o modelo aberrante para a lente térmica de feixe único ou de modo casado [9]. Este tratamento teórico é realista, pois considera a natureza aberrante da lente térmica a partir da utilização da teoria de difração de Fresnel em seu desenvolvimento, resultando em uma equação final que prevê a formação dos anéis de interferência no campo distante. O resultado notável foi à obtenção de uma equação analítica para descrever a evolução temporal do sinal de lente térmica, que pode ser empregada para a análise de amostras sólidas e líquidas. A medida da variação temporal da lente térmica é realizada a partir do monitoramento da variação da intensidade do centro do feixe de prova na posição do campo distante, ou seja, à aproximadamente quatro metros.

Atualmente a técnica da espectrometria de lente térmica já se consagrou como uma ferramenta apropriada no estudo das propriedades ópticas e térmicas de materiais em geral. Inúmeros trabalhos publicados já mostraram a sua eficácia e precisão na determinação de parâmetros relacionados com a absorção de energia e geração de calor nas amostras. Alguns trabalhos relevantes podem ser consultados nas seguintes referências [10-16].

O modelo aberrante da espectrometria de lente térmica de dois feixes considera a priori que os perfis tanto do feixe laser de excitação quanto o de prova são gaussianos. Uma análise completa sobre feixes gaussianos em meios homogêneos pode ser encontrada no livro Quantum Electronics [3].

Apresentaremos a seguir os parâmetros determinantes obtidos no modelo aberrante para a espectrometria de lente térmica na configuração de dois feixes, no modo descasado.

A equação de difusão de calor aplicada na amostra, considerando-a como um meio isotrópico, é dada por:

$$c_p \rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (4.1)$$

Com o termo de fonte  $Q(r)$  definido como o calor gerado na amostra devido à absorção de energia do feixe laser de excitação por unidade de volume e por unidade de tempo. Nesta expressão, os parâmetros são da amostra e definidos por:

$c_p \left( \frac{J}{gK} \right)$  é o calor específico a pressão constante;

$\rho \left( \frac{g}{cm^3} \right)$  é a densidade de massa;

$k \left( \frac{W}{cmK} \right)$  é a condutividade térmica;

$\Delta T(r, t) (K)$  é o aumento de temperatura induzida pelo feixe de excitação.

$Q(r)$  é determinado a partir da expressão  $Q(r) dr = 2\pi A_e I(r) r dr$ , sendo  $A_e$  o coeficiente de absorção óptica da amostra ( $cm^{-1}$ ) no comprimento de onda de excitação,  $I(r)$  é a intensidade do feixe de excitação e  $r$  é a distância radial em relação ao eixo que define a direção de propagação do feixe de excitação na amostra.

A solução da equação de difusão de calor na amostra considerando que a excitação é realizada com um laser cujo feixe tem um perfil gaussiano no modo  $TEM_{00}$  de intensidade

$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right)$ , com  $P_e$  sendo a potência do laser e  $\omega_e$  o raio do feixe na

amostra, temos:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi \rho c_p \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \frac{2t'}{t_c}}\right) dt' \quad (4.2)$$

Sendo  $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$  (s), a constante de tempo característica de formação da lente térmica e

$$D = \frac{k}{c_p \rho} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}), \text{ a difusividade térmica da amostra.}$$

Outro parâmetro importante é o deslocamento de fase da frente de onda do laser de prova ao propagar pela amostra através da lente térmica produzida pelo aquecimento. A lente térmica produz uma leve distorção na frente de onda, que é tratada como um deslocamento de fase adicional, dado por:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \frac{2t'}{t_c}}\right) \right] dt', \quad \text{sendo } \theta = -\frac{P_e A_e L}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} \text{ (rad)}. \quad (4.3)$$

O parâmetro  $\theta$ , medido em radianos, é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova induzida pela lente térmica entre  $r = 0$  e  $r = \sqrt{2} \omega_{0e}$  e ocorre de forma dominante de acordo com a lei de atenuação exponencial. O parâmetro  $A_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) é o coeficiente de absorção da amostra no comprimento de onda do laser de excitação,  $L$  (cm) é a sua espessura;  $ds/dT$  ( $\text{K}^{-1}$ ) é o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico, no comprimento de onda do laser de prova e  $\lambda_{pr}$  (nm) é o comprimento de onda do laser de prova.

O coeficiente de variação do caminho óptico é expresso por:

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

sendo  $l_0$  a espessura da amostra;  $n_0$  o índice de refração na temperatura inicial  $T_0$ . O primeiro termo da equação se refere à variação da espessura da amostra na região da linha de calor gerada pelo feixe de excitação, enquanto o segundo é a variação do índice de refração.

Neste modelo, após o laser de prova passar pela amostra e propagar até o detector, a variação temporal da intensidade no centro do feixe será medida por um detector posicionado no campo distante. A expressão analítica que fornece a intensidade do centro do feixe do laser de prova no detector é dada por [7]:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{\left( (1+2m)^2 + V^2 \right) \left( \frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2, \quad (4.4)$$

cujos termos são definidos como segue:

$I(t)$  é a intensidade medida pelo detector no tempo  $t$  (s).

$I(0)$  é o valor de  $I(t)$  quando  $t$  ou  $\theta$  é zero.

$m = \left( \frac{\omega_{1pr}}{\omega_{oe}} \right)^2$  é o quadrado da razão dos raios dos feixes de prova e de excitação na

amostra.

$$V = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1); \text{ quando } Z_2 \gg Z_c \rightarrow V \approx V' \rightarrow V = \frac{Z_1}{Z_c}$$

$\omega_n$  é o raio da cintura do feixe gaussiano do laser na distancia radial na qual a amplitude do campo elétrico decai de  $1/e$  de seu valor sobre o eixo de propagação do feixe;

$\omega_{oe}$  é o raio do feixe de excitação na amostra;

$\omega_{1pr}$  é o raio do feixe do laser de prova na amostra;

$Z_1$  é a distância entre a cintura do feixe do laser de prova e a posição  $L/2$  da amostra;

$Z_2$  é a distância da amostra ao detector;

$Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda_p} = \frac{b}{2}$  é o parâmetro confocal do laser de prova.

As figuras 3.7 e 3.8 ilustram os detalhes do arranjo experimental para a espectroscopia de lente térmica na configuração de dois feixes no modo descasado.

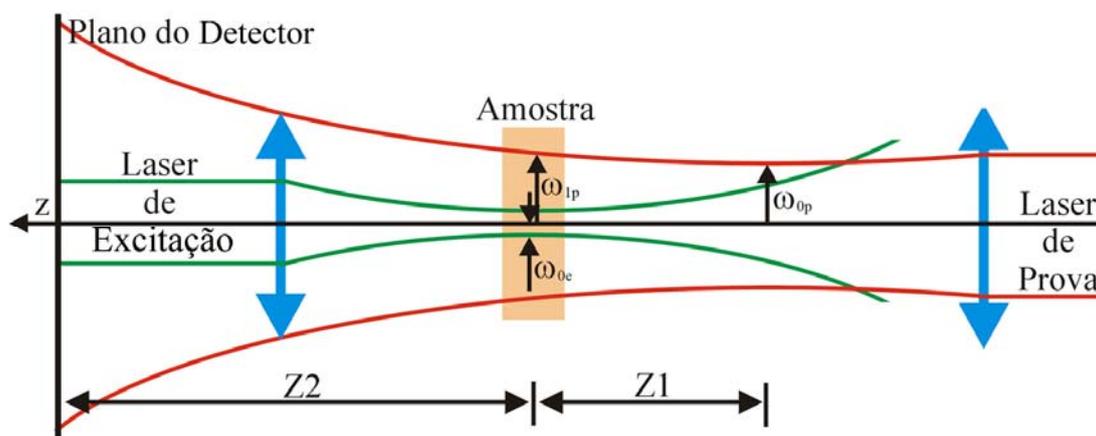


Figura 3.7. Detalhe dos feixes de excitação e de prova na configuração descasada.

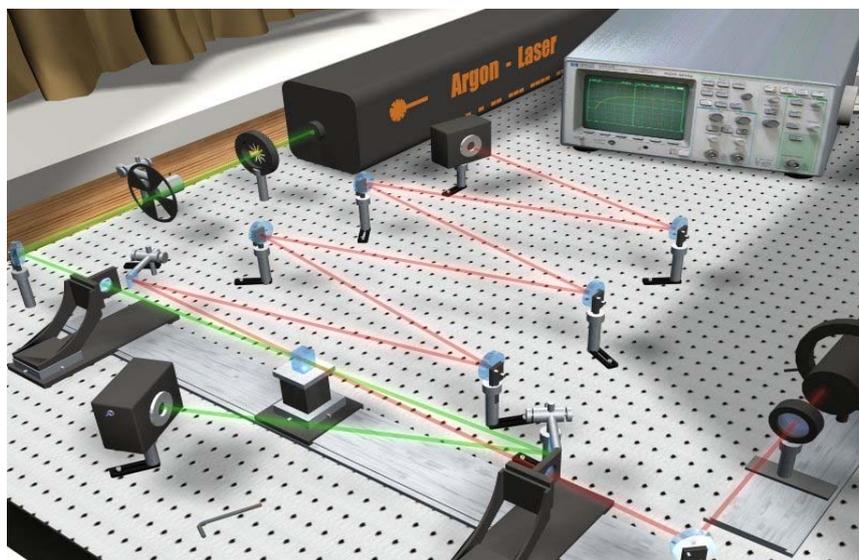


Figura 3.8. Diagrama ilustrativo do arranjo dos dois feixes lasers na configuração de lente térmica no modo descasado.

**REFERÊNCIAS**

1. Gordon, J.P.; Leite, R.C.C.; Moore, R.S.; Porto, S.P.S. and Whynnery, J.R. Bull. Am. Phys. Soc. **9** 501 (1964).
2. Gordon, J.P.; Leite, R.C.C.; Moore, R.S.; Porto, S.P.S.; and Whynnery, J.R, J. Appl. Phys. **36** 3 (1965).
3. Yariv, A., Quantum electronics, 3<sup>a</sup> Ed, John Willey-1988.
4. Grabiner, F.R.; Siebert, D.R. and Flynn, G.W. Chem. Phys. Lett. **17** 189 (1972).
5. Hu, C. and Whynnery, J.R. App. Opt. **12** (1973).
6. Sheldon, S.J.; Knight, L.V.; Thorne, J.M. Appl. Opt. **21** 1663 (1982).
7. Ishibashi, N., Higaishi, T., Imasaka, T., Anal.Chem.55, 1907(1983).
8. Shen, J.; Lowe, R.D.; Snook, R.D. Chem. Phys. **165** 385 (1992).
9. Shen, J.; Baesso, M.L. and Snook, R.D. J. Appl. Phys. **75** 3738 (1994).
10. Baesso, M.L.; Shen, J., Snook, R.D. J. Appl. Phys. **75** 3732 (1994).
11. Shen, J. Theoretical Modeling of Photo thermal Lens Spectroscopy and its Experimental Applications Thesis University of Manchester England (1993).
12. Baesso, M.L.; Bento, A.C.; Andrade, A.A.; Sampaio, J.A.; Pecoraro, E.; Nunes, L.A.O.; Catunda, T.; Gama, S. Phys. Rev. B **57** 10545 (1998).
13. Silva, C.J.da; Caracterização Termo-Óptica de Materiais Usando a Técnica de Lente Térmica; Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos- USP (2006).
14. Sampaio, J.A. Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras raras, Dissertação de Mestrado, IFGW-UNICAMP (1997).
15. Lima, S.M., Aplicações da técnica de lente térmica em materiais ópticos, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos-USP (1999).
16. Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., Chem.Phys.Lett, 197,225(1992).

17. Pedreira, P.R.B., Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá (2005).

# Capítulo V

## 5 - Materiais e métodos

### Introdução

Neste capítulo descreveremos os procedimentos relacionados com a preparação das amostras e os experimentos de absorção óptica, luminescência e de lente térmica.

### 5.1 - Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir da formulação do vidro base aluminossilicato de cálcio que vem sendo estudado em nosso grupo há vários anos, com a seguinte composição inicial de óxidos em massa: 47,4 % CaO, (41,5 – X) % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,1 % MgO, 7,0 % SiO<sub>2</sub> e X % (TR)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sendo X as diferentes concentrações dos dopantes terras raras (TR). Destes constituintes, o óxido de cálcio foi introduzido na forma de carbonato de cálcio, com a quantidade calculada de modo a se obter a massa da formulação inicial. A matéria prima utilizada foi produzida pela Alfa Aesar com grau de pureza da ordem de 99,999 % em massa. Para a medida da massa de cada constituinte para produzir o vidro foi utilizado uma balança analítica com precisão de 10<sup>-5</sup> g. A massa total de todos os constituintes foi calculada para se obter amostras do vidro com aproximadamente 6 g, que depois de misturados e acondicionado em frasco de vidro, foi homogeneizado em um moinho de bolas por doze horas. Em seguida, a

formulação foi transferida para um cadinho de grafite e levada ao forno para a fusão, resultando em vidros com tamanhos suficientes para as medidas planejadas.

A tabela 5.1 mostra a composição das amostras dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , enquanto as tabelas 5.2 e 5.3 mostram as formulações das amostras dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . **Os constituintes do vidro terão suas porcentagens especificadas em massa, sendo abreviado como (% de), ao longo da tese.**

Tabela 5.1: Amostras dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

<b>CaO (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>MgO (%)</b>	<b>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>
47,4	40,5	7,0	4,1	1,0
47,4	39,5	7,0	4,1	2,0
47,4	38,5	7,0	4,1	2,5
47,5	38,0	7,0	4,1	3,0
47,4	37,5	7,0	4,1	4,0
47,4	36,5	7,0	4,1	5,0

Tabela 5.2: Amostras dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Tm}_2\text{O}_3$

<b>CaO (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>MgO (%)</b>	<b>Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>
47,4	39,0	7,0	4,1	0,5	2,0
47,4	38,5	7,0	4,1	1,0	2,0
47,4	38,0	7,0	4,1	1,5	2,0
47,4	37,5	7,0	4,1	2,0	2,0
47,4	37,0	7,0	4,1	2,5	2,0

Tabela 5.3: Amostras dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Ho}_2\text{O}_3$ 

<b>CaO (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>MgO (%)</b>	<b>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>
47,4	39,0	7,0	4,1	2,0	0,5
47,4	38,5	7,0	4,1	2,0	1,0
47,4	38,0	7,0	4,1	2,0	1,5
47,4	37,5	7,0	4,1	2,0	2,0
47,4	37,0	7,0	4,1	2,0	2,5

Uma fonte de erro que pode ocorrer no processo de fusão é que componentes do vidro na forma de pó podem escapar do cadinho e alterar a estequiometria da composição desejada se não forem tomados os cuidados de evitar variações bruscas no nível de vácuo na câmara de fusão. Isto pode acontecer principalmente quando ocorre a liberação do dióxido de carbono presente no carbonato de cálcio utilizado para a obtenção do óxido de cálcio. Após retirar o vidro do forno determinou-se a massa final da amostra. A perda de massa relacionada com a evaporação foi da ordem de 2%, ao se comparar a massa inicial total dos componentes utilizados, ou seja, o controle de vácuo foi realizado com precaução suficiente para se evitar perda de constituintes do vidro.

O processo de fabricação do vidro LSCAS em atmosfera oxidante favorece a formação de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na sua estrutura, o que gera absorção óptica na região espectral do infravermelho médio nos comprimentos de onda entre 2,7 a 3,8  $\mu\text{m}$ . Para eliminar esta banda de absorção, a fusão do vidro foi realizada em atmosfera redutora controlada por um sistema de vácuo com a pressão da ordem de  $10^{-2}$  Torr na câmara de fusão. Isto permite eliminar os gases liberados pelos elementos constituintes durante todo o processo de aquecimento até que se atinja a temperatura de líquido ( $T_L$ ).

A Figura 5.1 mostra a eficiência da retirada da hidroxila de uma amostra fundida sob condição de vácuo em diferentes intervalos de tempo.

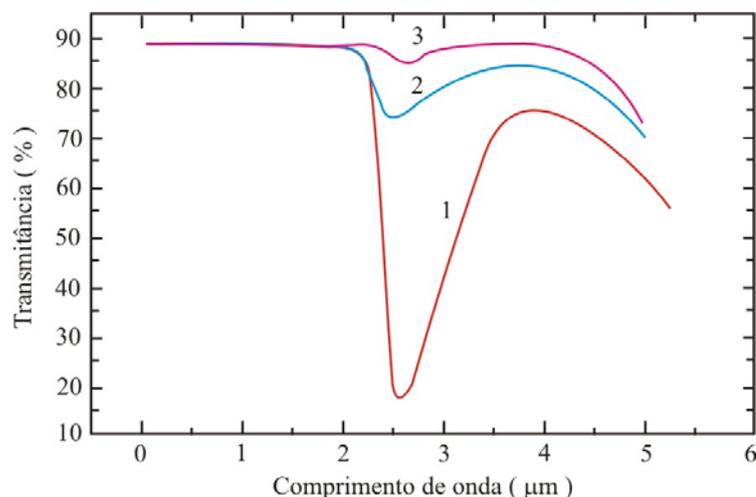


Figura 5.1. Etapas da remoção de  $\text{OH}^-$  de uma amostra de aluminossilicato de cálcio. A curva 1 representa o espectro de transmitância da amostra fundida em atmosfera ambiente; a curva 2 a mesma amostra refundida a vácuo por 3 minutos e finalmente a curva 3 mostra a amostra refundida a vácuo por 10 minutos<sup>1</sup>.

Após atingir a temperatura de líquido  $T_L$ , da ordem de 1550 °C, o sistema é mantido estabilizado por aproximadamente duas horas e então é procedido o choque térmico. O líquido é resfriado para uma temperatura abaixo de  $T_G$  ocorrendo a vitrificação. Isto é realizado deslocando o cadinho com a amostra da região de fusão do forno para a parte superior da câmara e simultaneamente o sistema de aquecimento é desligado. Após o choque térmico o cadinho com a amostra vitrificada é retornado para a câmara de fusão que ainda se encontra aquecida, para efetuar o recozimento para eliminar as tensões internas geradas durante o choque térmico. A Figura 5.2 mostra o diagrama esquemático do forno, a 5.3 a fotografia do sistema completo e as 5.4 e 5.5 de algumas amostras obtidas.

<sup>1</sup> . Sampaio, J.A., Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras raras, Dissertação de Mestrado, IFGW-Unicamp-(1997).

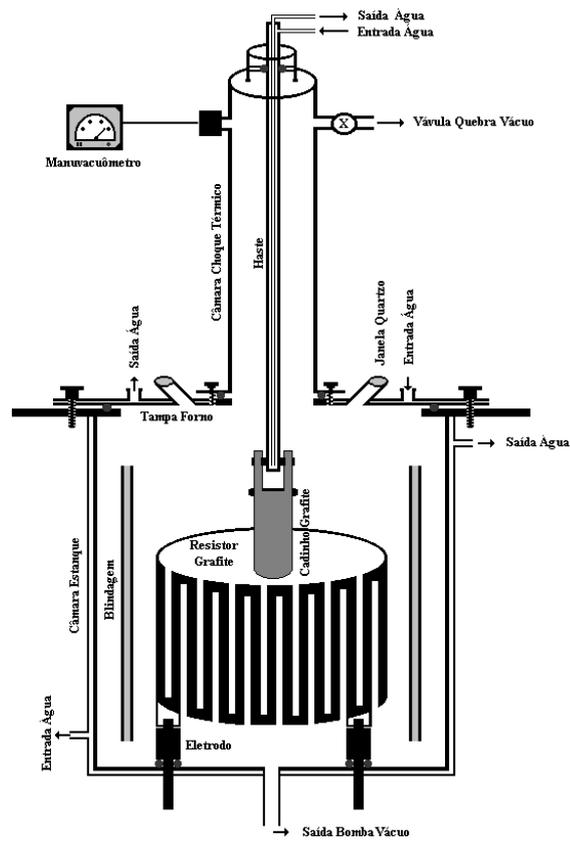


Figura 5.2. Diagrama esquemático da câmara de fusão do forno a vácuo.



Figura 5.3. Foto do forno utilizado para a produção das amostras a vácuo.



Figura 5.4. Amostras do vidro LSCAS co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ .



Figura 5.5 Amostras do vidro LSCAS co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ .

## 5.2 - Arranjo experimental da lente térmica

A Figura 5.6 mostra o arranjo experimental utilizado nos experimentos com a técnica espectroscopia de lente térmica no modo descasado.

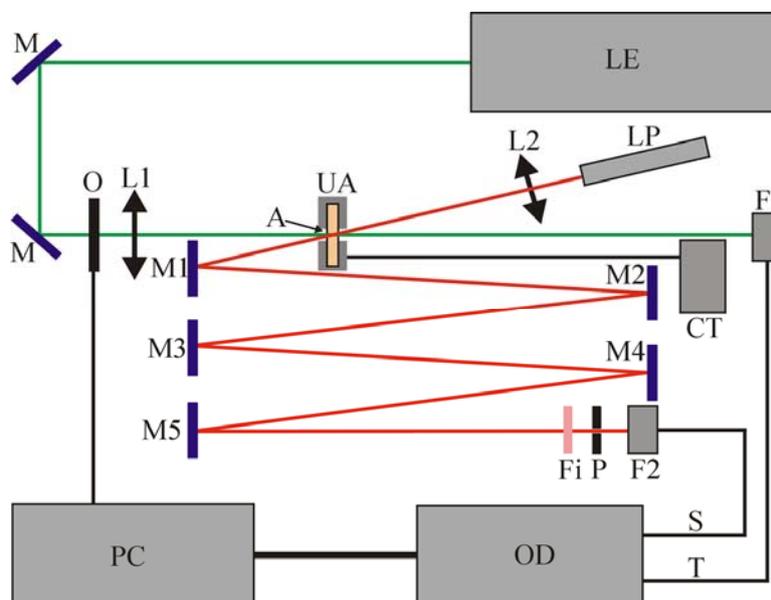


Figura 5.6. Configuração experimental. Em que: LE é o laser de excitação; LP é o laser de prova;  $M_i$  são espelhos; O é o obturador; L1 e L2 são lentes convergentes; A é a amostra; Fi é um filtro que permite a passagem da luz do laser de prova; P é um orifício com aproximadamente 2,0 mm de diâmetro; F1 e F2 são fotodiodos; S é o cabo do sinal de lente térmica; T é o cabo do sincronizador de sinal; OD é o osciloscópio; PC é um microcomputador; CT é o controlador de temperatura e UA a unidade de aquecimento.

Os lasers utilizados foram:

- Argônio, Coherent modelo Innova operando em  $\lambda=476$  nm;
- Laser de Ti - safira, operando em  $\lambda=976$  nm, bombeado pelo de argônio. Estes lasers foram utilizados como fontes de excitação;
- He-Ne, Coherent, operando em  $\lambda=632,8$  nm, utilizado como laser de prova.

Os fotodiodos utilizados possuem resposta linear para a variação de intensidade da luz e tempo de resposta na escala de micro segundos. O osciloscópio utilizado foi da marca Tektronix, modelo TDS 210, 60 MHz, equipado com memória para

armazenamento de dados. O fotodiodo  $F_1$  foi utilizado como gatilho para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação da lente térmica.

Os dois feixes laser são centralizados na amostra. As lentes L1 e L2 são montadas sobre sistemas de translação XY para permitir um perfeito casamento dos dois feixes. A incidência do feixe do laser de excitação na amostra foi controlada por um modulador mecânico da marca Stanford Research Systems Inc. O sistema de aquisição de dados utilizado via porta serial de comunicação, foi executado no ambiente gráfico Windows. O feixe do laser de prova, após passar pela amostra, foi direcionado por meio dos espelhos M3-M5 para o fotodiodo conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de 2,0 mm foi posicionado em frente ao fotodiodo possibilitando analisar somente a parte central do feixe do laser. Os feixes dos lasers de excitação e de prova são coplanares e propagam em sentidos opostos, porém não são colineares, com o feixe de prova fazendo um ângulo de inclinação de aproximadamente um grau em relação ao feixe de excitação no ponto de incidência na amostra. O filtro posicionado em frente do fotodiodo F2 foi utilizado para impedir que as entradas de luz ambiente e do laser de excitação interfiram na medida do sinal de lente térmica.

Para os experimentos são adotados os seguintes passos:

Inicialmente a amostra é posicionada na cintura do laser de excitação e a aproximadamente 10,0 cm da cintura do laser de prova. Em seguida, por meio do espelho M5 alinhamos o centro do feixe do laser de prova através do diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo F2. Maximiza-se então a intensidade do sinal no detector, por meio do ajuste do espelho M5. Durante este processo o laser de excitação fica interrompido por meio de um anteparo posicionado antes do espelho M1. O próximo passo a ser seguido é fazer com que o laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento a lente L1 é ajustada de modo

que o laser de excitação passe pelo centro do laser de prova. Nesta fase duas situações podem ocorrer: (a) Caso a amostra apresente  $ds/dT$  negativo, o feixe do laser de prova ao passar pela lente térmica da amostra torna-se mais divergente e, portanto, a intensidade do sinal no fotodiodo F2 diminui e (b) se  $ds/dT$  é positivo, o feixe do laser de prova ao passar pela lente térmica da amostra diminui a sua divergência e o sinal no detector aumenta. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar a intensidade do sinal do laser de prova após passar pela lente térmica, caso  $ds/dT$  seja negativo, ou maximizá-lo se  $ds/dT$  for positivo. Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente sincronizando o obturador do feixe de excitação. O sinal gerado no detector é coletado em função do tempo pelo osciloscópio, e assim uma curva transiente característica do tempo de formação da lente térmica é adquirida e depois transferida e armazenada em um computador para análise posterior.

### 5.3 - Arranjo experimental para a fotoluminescência

A Figura 5.7 mostra o arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência.

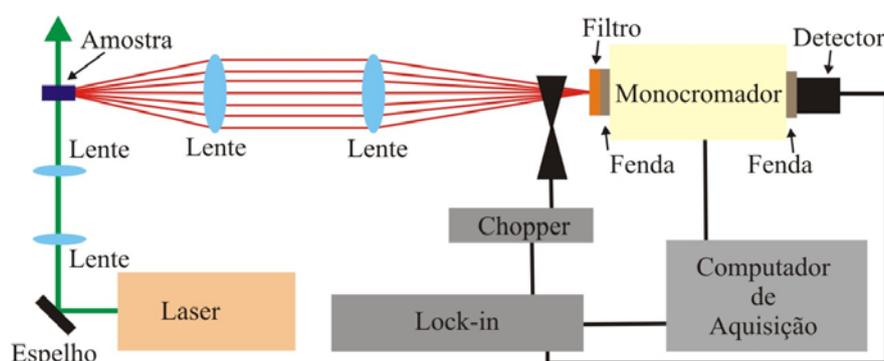


Figura 5.7. Arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência.

Para as medidas de fotoluminescência as amostras utilizadas tinham as faces com dimensões aproximadas de  $10 \times 15 \text{ mm}^2$  e espessura da ordem de 2 mm.

O feixe do laser de bombeio incide perpendicularmente na face da amostra e o sinal de fotoluminescência é coletado pela lateral da amostra, ortogonalmente a direção do feixe de bombeio. Com o auxílio de lentes o sinal é focalizado na entrada do monocromador, passa pelo monocromador e atinge o detector. O sinal do detector é enviado para um amplificador Lock-in e após, para um microcomputador que faz a aquisição dos dados.

Para as medidas de fotoluminescência do íon  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , foi utilizado o amplificador Lock-in da Stanford Research Systems modelo SRS 850; o modulador mecânico utilizado foi também da Stanford, modelo SR 540. O monocromador foi um Czerny-Turner de 0,25 m da Thermo Jarrel-Ash. Os detectores utilizados foram de germânio da Judson, modelo J12D, InAs, modelo J10D, e uma fotomultiplicadora de GaAs, RCA 31014.

Para as medidas de fotoluminescência do íon  $\text{Tm}^{3+}$ , foi utilizado um monocromador modelo 77250 da Oriel Instruments, grade modelo Oriel 77296 para o visível (180 a 900 nm) e 77299 para o infravermelho próximo (800 a 1600 nm). Para as luminescências em  $1,8 \mu\text{m}$  foi utilizado um monocromador de 0,6 m da McPherson 207 e o detector de germânio e PbS. Foi utilizado um modulador mecânico modelo SR 540 da Stanford Research Systems e também um Lock-in, modelo 5110, da EG & G Instruments. O laser de excitação utilizado foi o de titânio safira operando em 976 nm.

## 5.4 - Arranjo experimental para a medida do tempo de vida

A Figura 5.8 mostra o arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida de vida.

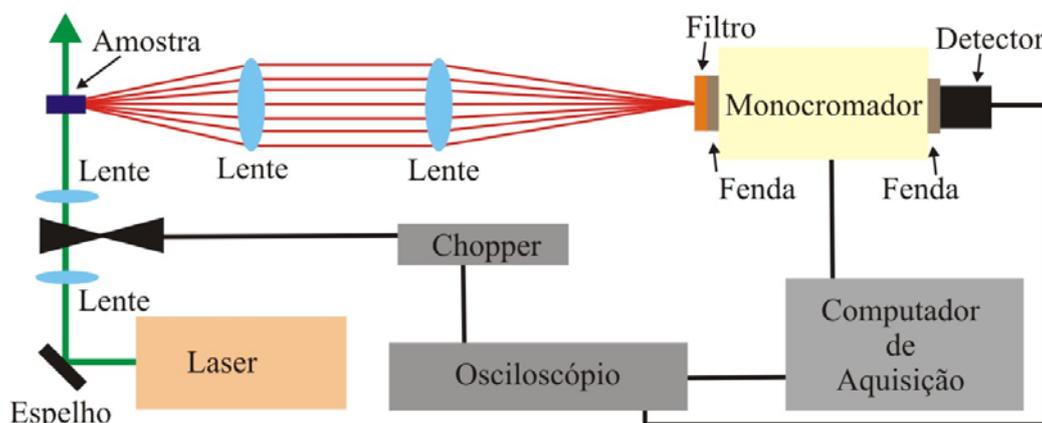


Figura 5.8 Arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida.

Neste experimento, o feixe de bombeio foi interceptado por um modulador mecânico ajustado para produzir pulsos de radiação com perfil temporal de uma onda quadrada. O modulador mecânico é posicionado entre duas lentes, no foco comum, de modo a minimizar o atraso na interrupção do feixe. O sinal de fotoluminescência da amostra é coletado pela lateral da mesma. Com o auxílio de lentes o sinal é focalizado na entrada do monocromador, passa por este e atinge o detector. O sinal de referência do modulador mecânico e o sinal do detector são enviados a um osciloscópio, e então transferidos para um microcomputador para posterior análise.

## 5.5 - Espectrofotometria

As medidas de transmissão/absorção óptica das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50.

# Capítulo VI

## 6 - Resultados e Discussões: Caracterização e Estudo da Estabilidade Térmica do Vidro LSCAS.

### Introdução

Neste capítulo apresentamos as medidas básicas e essenciais ao desenvolvimento de nosso trabalho, ou seja, os resultados de espectroscopia de absorção óptica das amostras que estabelecem as diretrizes para o estudo dos níveis de energia de cada íon ou sistema de íons estudados.

### 6.1 - Espectros de absorção e transmissão óptica

A Figura 6.1 mostra o espectro de transmissão do vidro base LSCAS evidenciando sua alta transmissão desde o ultravioleta até o infravermelho, com a banda de corte ocorrendo em torno de 5,0  $\mu\text{m}$ . Nota-se que o processo de fusão a vácuo resultou na ausência da banda de absorção óptica da hidroxila  $\text{OH}^-$ , prevista para ocorrer em torno de 2,8  $\mu\text{m}$ .

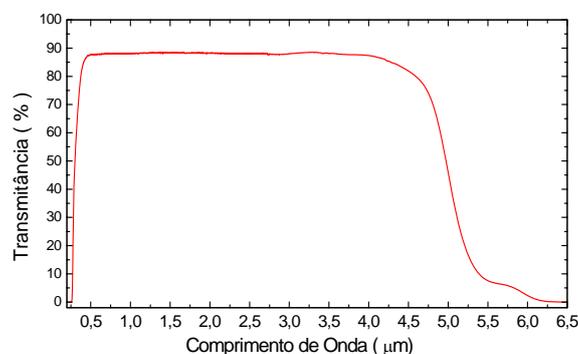


Figura 6.1. Espectro de transmissão da amostra base do vidro LSCAS.

A Figura 6.2 mostra o espectro de absorção óptica do vidro LSCAS dopado com 2% em massa de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . A banda de absorção entre  $\lambda = 900$  e  $\lambda = 1000$  nm é característica do  $\text{Yb}^{3+}$  e atribuída à transição  ${}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  mostrada no diagrama de níveis de energia para este íon.

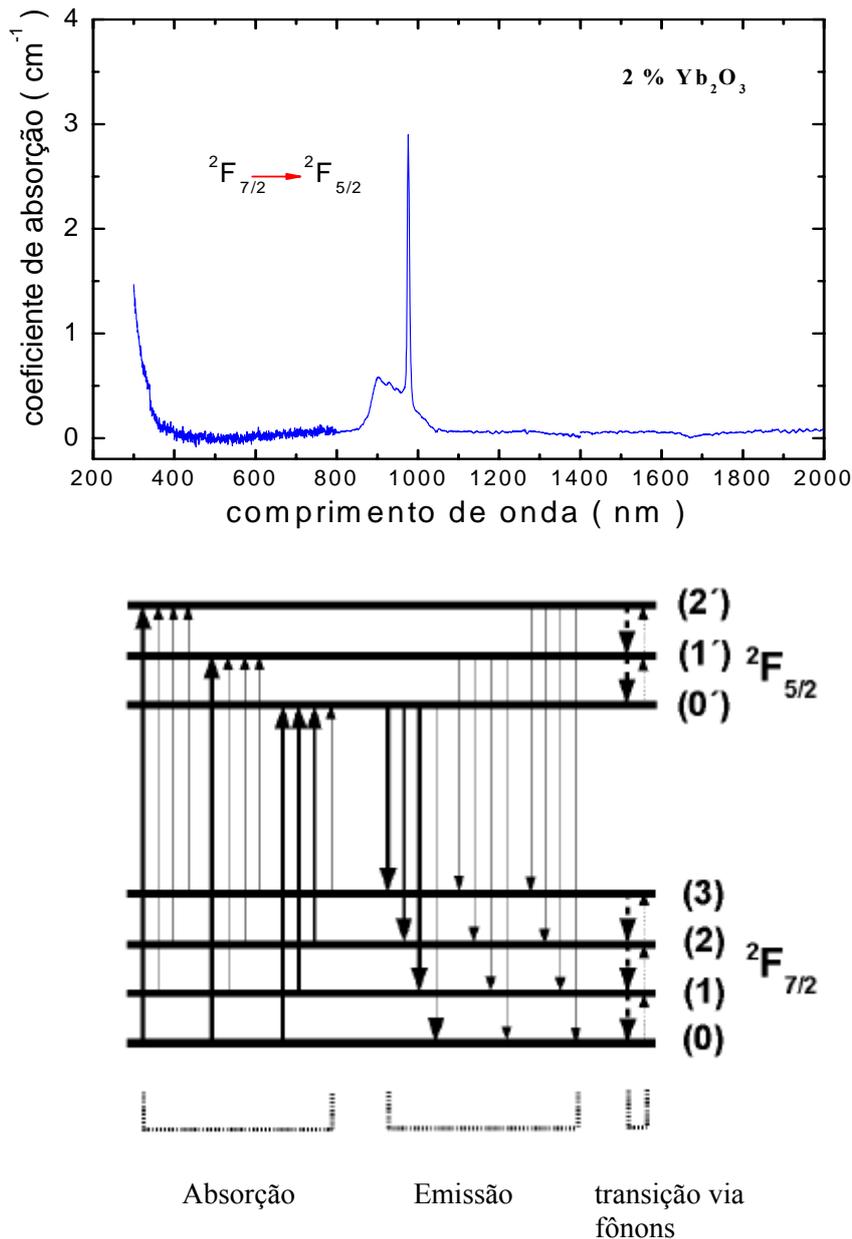


Figura 6.2. Espectro de absorção óptica da amostra dopada com 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e o diagrama de níveis de energia simplificado do íon  $\text{Yb}^{3+}$ .

A Figura 6.3 mostra o espectro de absorção do íon  $\text{Tm}^{3+}$ , a partir do nível fundamental  ${}^3H_6(\text{Tm}^{3+})$ , no vidro LSCAS dopado com 5% em massa de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e o

diagrama de níveis de energia simplificado do íon  $Tm^{3+}$ . As bandas de absorção observadas são devidas às transições eletrônicas, a partir do estado fundamental.

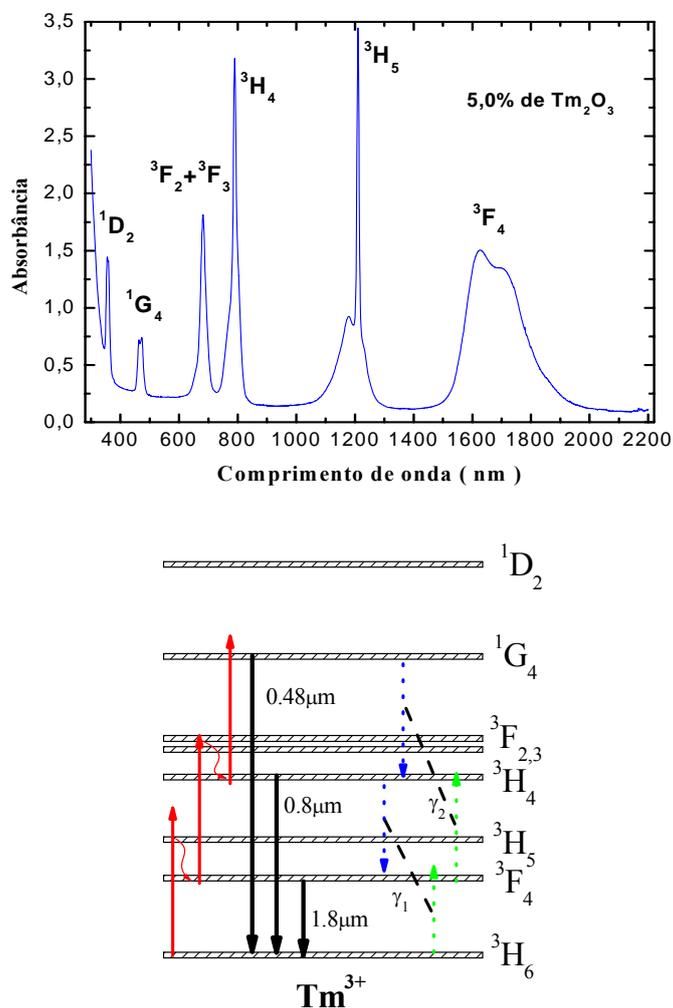


Figura 6.3. (a) Espectro de absorção óptica do vidro LSCAS dopado com 5,0 %  $Tm_2O_3$  e (b) Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon  $Tm^{3+}$ . As setas em vermelho mostram algumas linhas de absorção, as pretas de emissão e as em azul e verde o de relaxação cruzada.

A emissão no comprimento de onda de 480nm é devido à transição  ${}^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$ , em 0,8  $\mu m$  a transição  ${}^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$  e em 1,8  $\mu m$  a transição  ${}^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$ . As linhas vermelhas em ziguezague indicam as relaxações via fônons e as setas pontilhadas indicam os mecanismos de relaxação cruzada observados para este íon.

A Figura 6.4 mostra o espectro de absorção para o vidro LSCA dopado com 1,5%  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  com as respectivas bandas de absorções ópticas devidas ao íon  $\text{Ho}^{3+}$  e o correspondente diagrama simplificado de níveis de energia.

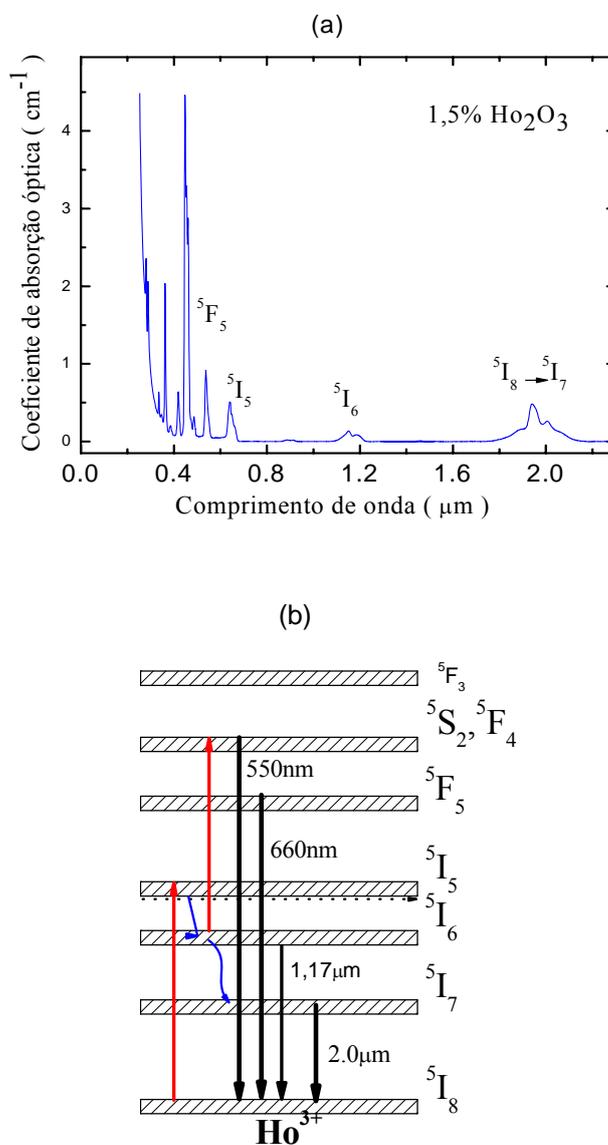


Figura 6.4. (a) Espectro de absorção do vidro LSCA dopado com 1,5%  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  e (b) Diagrama simplificado das transições eletrônicas dos níveis de energia do íon  $\text{Ho}^{3+}$ . As setas em vermelho mostram linhas de absorção e as pretas de emissão.

As figuras 6.5 e 6.6 mostram os espectros de absorção das amostras co-dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . A co-dopagem foi realizada com 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  variando-se as quantidades dos co-dopantes  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Observa-se nas duas

figuras, conforme o esperado, que as bandas de absorção do íon  $\text{Yb}^{3+}$  e as dos respectivos íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  estão presentes.

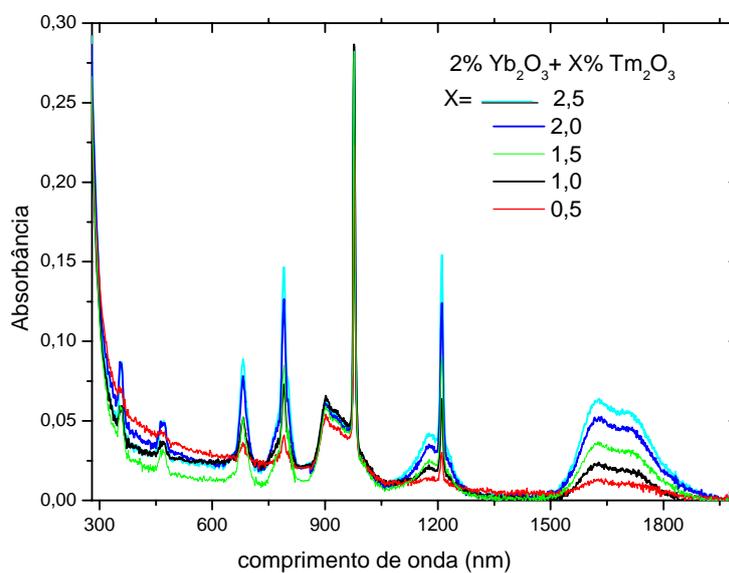


Figura 6.5 Espectro absorção das amostras com 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e com diferentes concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

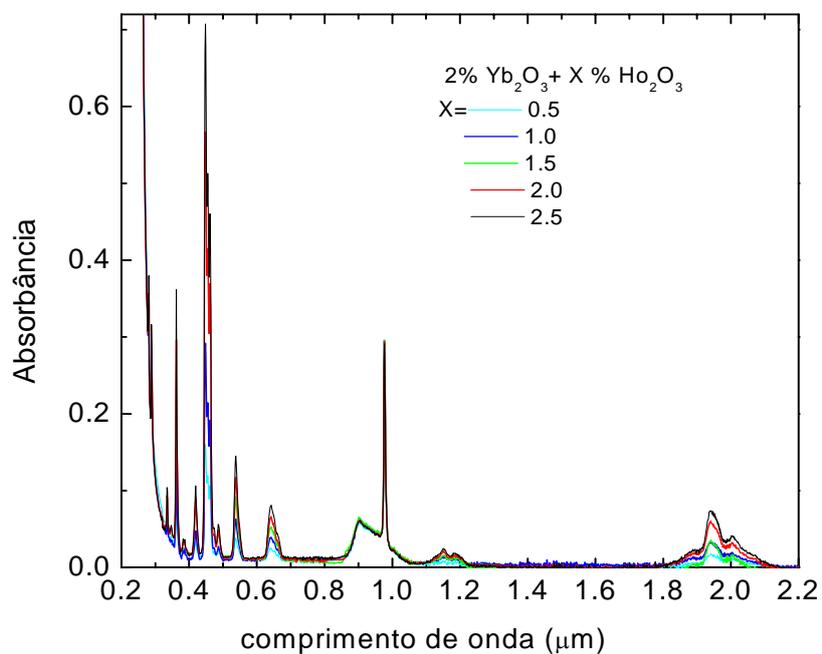


Figura 6.6. Espectro absorção das amostras com 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e com diferentes concentrações de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .

Para confirmar a incorporação dos íons na matriz mostramos nas Figuras 6.7 e 6.8 as intensidades das bandas de absorção dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  medidas em  $\lambda = 976$  e em  $\lambda = 476$  nm, respectivamente.

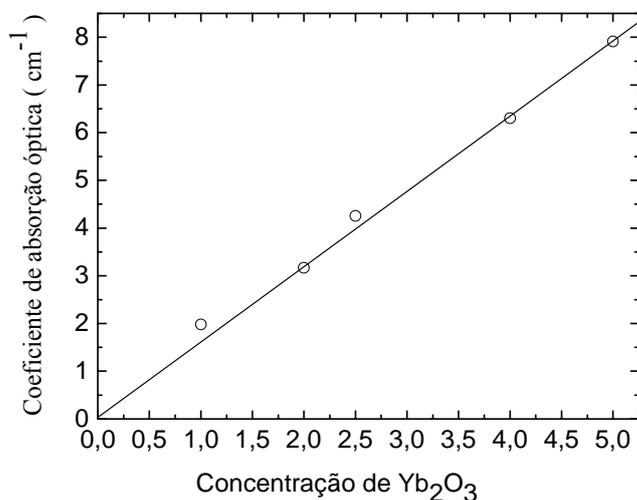


Figura 6.7. Coeficiente de absorção óptica das amostras de LSCAS em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , medidos em  $\lambda = 976$  nm.

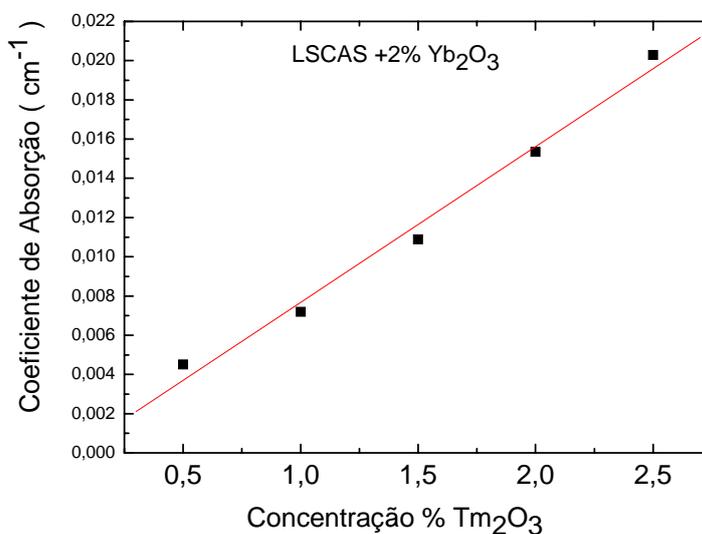


Figura 6.8. Coeficiente de absorção óptica das amostras de LSCAS dopadas com 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e diferentes concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , determinados em  $\lambda = 476$  nm.

As figuras de 6.2 a 6.6 mostram as bandas de absorção de cada íon e das co-dopagens realizadas neste trabalho. Os diagramas de níveis de energia que ilustram as possíveis transferências de energia entre íons nas amostras co-dopadas serão apresentados posteriormente em cada respectiva secção de resultados.

## 6.2 - Medidas de lente térmica nas amostras dopadas com $\text{Yb}_2\text{O}_3$ com excitação em 976 nm

A Figura 6.9 mostra um exemplo do transiente de lente térmica obtido com a amostra dopada com 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  a temperatura ambiente. A curva contínua representa o ajuste teórico realizado com a equação de  $I(t)$  (4.4). Através do ajuste dos dados experimentais obtivemos  $\theta = -(0,029 \pm 0,003)$  rad e  $t_c = (1,33 \pm 0,03)$  ms. A potência do laser de excitação foi  $P_e = 58,65$  mW.

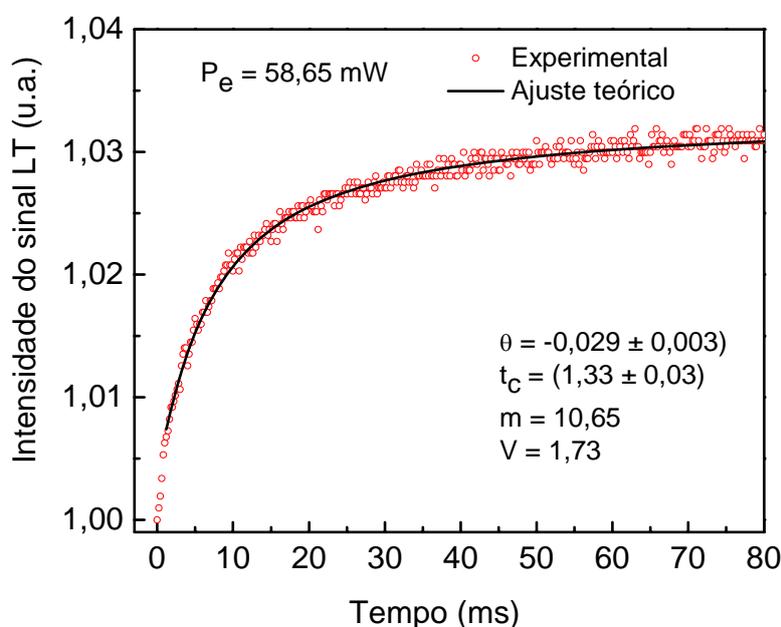


Figura 6.9: Transiente de LT para o vidro dopado com 2% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  determinado com a amostra em temperatura ambiente.  $P_e = 58,65$  mW e  $\lambda_{\text{ex}} = 976$  nm.

Transientes iguais a esse foram obtidos para diferentes potências do feixe de excitação para se obter uma melhor exatidão e precisão nos resultados. A Figura 6.10 mostra o comportamento linear do parâmetro  $\theta$  com a potência de excitação. A partir do ajuste linear obteve-se para esta amostra o valor médio de  $\frac{\theta}{P_e} = (-0,48 \pm 0,04) \text{ W}^{-1}$ .

Da mesma forma, o valor médio de  $t_c$  foi utilizado para calcular a difusividade térmica

desta amostra com o uso da equação  $D = \frac{w_e^2}{4 t_c}$ , resultando em

$$D = (5,4 \pm 0,2)10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}.$$

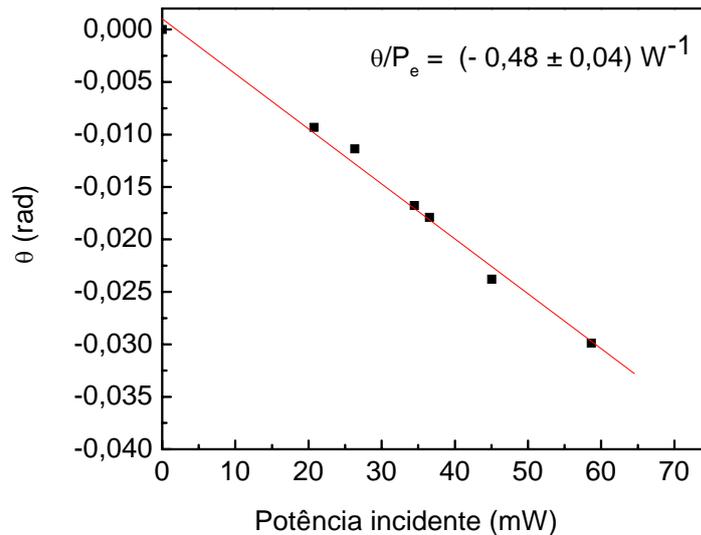


Figura 6.10. Valores do parâmetro  $\theta$  em função da potência do laser de excitação em  $\lambda=976$  nm para amostra de LSCAS dopada com 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Este procedimento realizado na amostra de 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  foi efetuado para todas as concentrações deste dopante estudado. A Figura 6.11 mostra o comportamento do parâmetro  $\theta$  normalizado pela potência absorvida  $P_{\text{abs}}$  ( $\Theta = -\theta/P_{\text{abs}}$ ) pela amostra em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . A potência de excitação absorvida pela amostra pode ser calculada da seguinte relação:

$$P_{\text{abs}} = P_e \frac{(1-R)(1-e^{-A_e L})}{(1-R e^{-A_e L})}, \text{ em que } A_e \text{ é o coeficiente de absorção linear no}$$

comprimento de onda do laser de excitação;  $L$  a espessura da amostra e  $R$  o coeficiente

de reflexão que pode ser obtido a partir da relação  $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ , sendo  $n$  o índice de

refração da amostra. Para amostras com  $n < 2$  e baixa absorção a expressão para a potência de excitação absorvida pode ser simplificada por  $P_{\text{abs}} = P_e [1 - \exp(-A_e L)]$ .

Nota-se que os valores do parâmetro  $\theta/P_{\text{abs}}$  variam muito pouco à medida que a concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  aumenta, podendo ser considerada que a taxa de conversão da radiação absorvida em calor para as amostras mais concentradas é quase constante. Note-se que  $\Theta$  das amostras dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  são muito menores do que o da amostra pura, o que reflete a luminescência das amostras dopadas, ou seja, parte significativa da energia absorvida é convertida em luminescência. A variação pequena do parâmetro  $\Theta$  das amostras dopadas com o aumento da concentração indica que a eficiência quântica de luminescência praticamente não varia para as concentrações mais altas, conforme confirmaremos mais adiante.

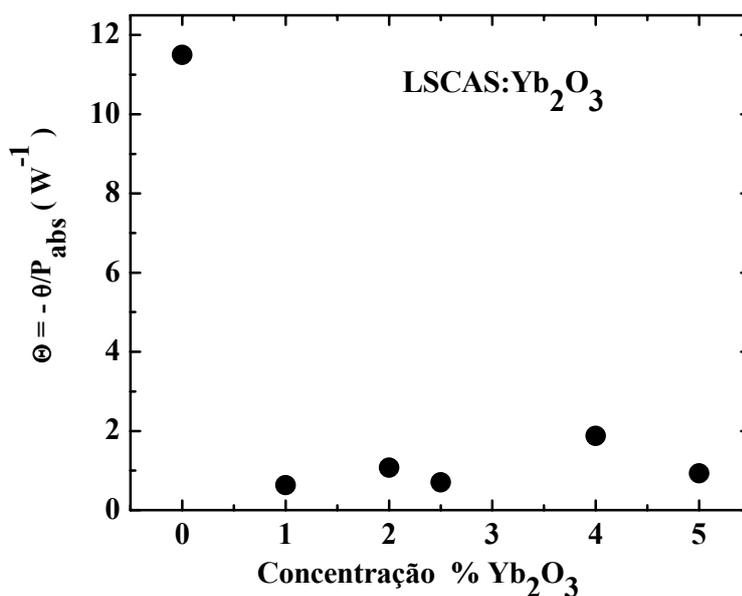


Figura 6.11: Parâmetro  $\Theta$  normalizado pela potência absorvida em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

A Figura 6.12 mostra a difusividade térmica destas amostras em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Este resultado é semelhante ao observado no estudo do efeito da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  neste vidro LSCAS feito anteriormente em nosso grupo, em que se obteve uma diminuição da ordem de 8% na difusividade térmica para as amostras

dopadas com concentrações maiores do que 2% em massa de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . A curva sólida representa o ajuste realizado com a função logística [1]:

$$D = D_s + \Delta D \left( \frac{1}{1 + e^{\frac{x-x_0}{\Delta x}}} \right) \quad 6.1$$

Em que  $x$  é a concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $D_s$  é a difusividade térmica de saturação em alta concentração e  $\Delta D$  é a variação observada, que foi da ordem de 11%.

Uma explicação para a diminuição deste parâmetro com o aumento da concentração de íons terras raras foi proposta considerando-se o maior raio iônico destes íons se comparados com os raios dos outros componentes da matriz. O aumento da quebra das pontes de oxigênio observadas como consequência do processo de dopagem também pode contribuir para esta redução de  $D$ [2,3]. Foi proposto que os íons terras raras atuariam como barreiras térmicas dentro da rede aleatória no vidro, induzindo, como consequência, a diminuição da difusividade térmica com o aumento da concentração do dopante. Os resultados neste estudo para o Itérbio e anteriormente para o Neodímio indicam que a mudança da difusividade térmica da amostra não dopada para aquelas dopadas no regime de saturação ocorre de forma contínua e suave.

Jacinto et al [4,5] observaram em vidros fosfatos dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  a diminuição da difusividade com a concentração e atribuíram este fato ao carácter modificador de rede dos íons terras raras. Em outro estudo, verificaram a influencia da hidroxila nas taxas de emissão não radiativa do  $\text{Yb}^{3+}$  em vidros fosfatos ao comparar dois conjuntos, sendo um fundido sob atmosfera controlada com nitrogênio e outro em atmosfera ambiente.

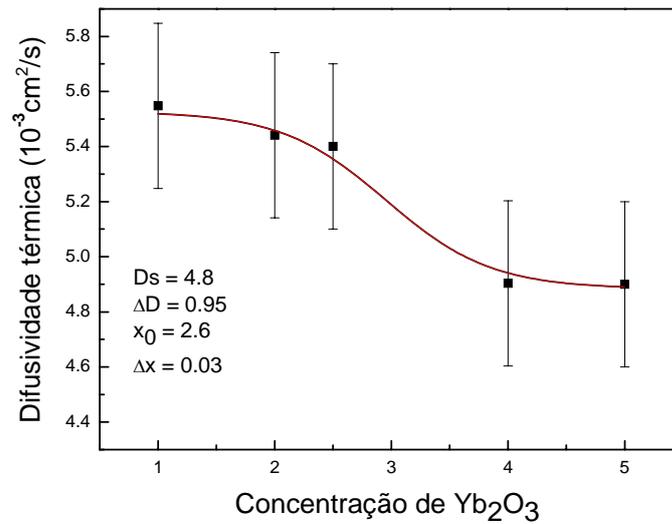


Figura 6. 12: Difusividade térmica em função da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Verificaram as amostras preparadas em atmosfera controlada de nitrogênio apresentava uma geração de calor três vezes menor que aquela preparada em atmosfera ambiente, devido à presença da hidroxila que possui uma banda de absorção estendendo de 2700 a 3700 cm<sup>-1</sup> que induz a transição não radiativa do Yb<sup>3+</sup> do nível <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> para o <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> por meio de três fônons devido ao OH<sup>-</sup>. A diminuição de apenas 11% na difusividade das amostras LSCAS dopadas com Yb<sup>3+</sup> mostra que o processo de fusão a vácuo eliminou a formação de OH<sup>-</sup>.

O próximo passo foi determinar a eficiência quântica de luminescência das amostras utilizando-se os dados das medidas de lente térmica. Para o cálculo, a equação para  $\theta$  deve ser modificada para a condição de materiais luminescentes a partir da introdução do fator de conversão de energia absorvida em calor, denominado de  $\varphi$ , ou

seja:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = \left( \frac{1}{\lambda_p K} \frac{ds}{dT} \right) \varphi \quad 6.2$$

Em que o parâmetro  $\varphi$  é a fração de energia absorvida que é convertida em calor, dado por:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad 6.3$$

Em que  $\eta$  é a eficiência quântica de luminescência,  $\lambda_{ex}$  é o comprimento de onda do laser de excitação e  $\langle \lambda_{em} \rangle$  é o comprimento de onda médio da emissão.

Para determinar a eficiência quântica em função da concentração a partir da equação 6.2 é necessário conhecer os valores de  $\frac{\theta}{P_{abs}}$  e dos coeficientes de absorção óptica das amostras dopadas e da base. Fazendo-se a razão da equação 6.2 entre os respectivos valores para as amostras dopadas e da base, e utilizando-se  $\lambda_{ex} = 976 \text{ nm}$  e  $\langle \lambda_{em} \rangle = 1020 \text{ nm}$  para a emissão do  $\text{Yb}^{3+}$  na equação 6.3, os valores da eficiência quântica  $\eta$  foram determinados, conforme mostra a Figura 6.13. O valor de  $\Theta_{base}$  da amostra base foi  $(-11,5 \pm 0,6) \text{ W}^{-1}$  [6]. Para comparação, mostramos na mesma figura os resultados obtidos a partir da razão dos tempos de vida,  $\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$ , onde  $\tau_{rad}$  foi calculado usando o método da reciprocidade [7].

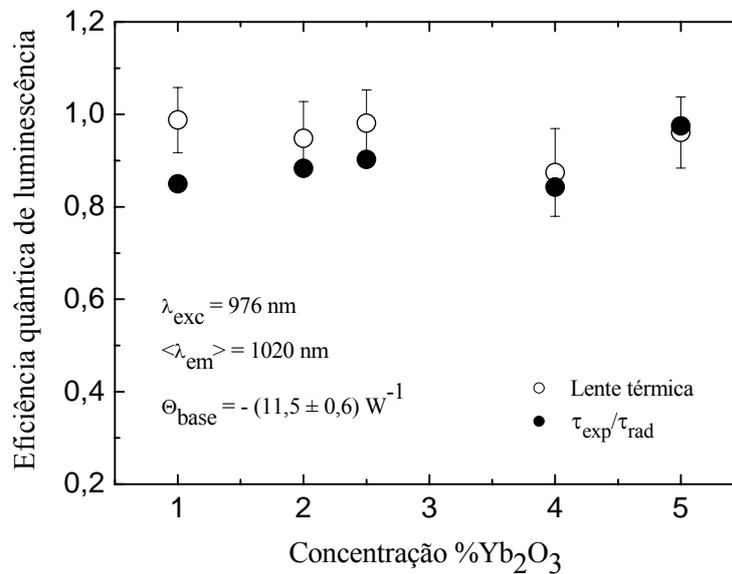


Figura 6.13. Eficiência quântica de luminescência obtida pela lente térmica e pelo método da reciprocidade.

Nota-se uma redução pequena, da ordem de 10% nos valores, até a concentração de 5% de dopante. Este resultado evidencia a importância da fusão a vácuo deste vidro que resultou na obtenção de alta taxa de emissão luminescente para concentrações até 5% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . É importante mencionar que Jacinto [8] mostrou a influência do  $\text{OH}^-$  na eficiência quântica e esse resultado próximo de 1 para a nossa amostra indica a sua ausência. O baixo valor do defeito quântico laser do íon  $\text{Yb}^{3+}$ , que é a razão entre o comprimento de onda de excitação e o comprimento de onda de emissão médio, é uma vantagem deste dopante quando se pretende obter alta taxa de emissão luminescente e baixa geração de calor. Isto é relevante quando se utiliza laser de diodos para excitação, os quais podem ser escolhidos para operarem em comprimentos de onda com casamento espectral com a banda de absorção do íon  $\text{Yb}^{3+}$ , na região de  $\lambda=976$  nm. Portanto, esta alta taxa de emissão neste vidro é um indicativo do grande potencial de utilização deste material para lasers.

### **6.3 - Medidas de lente térmica nas amostras dopadas com 2% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ e co-dopadas com $\text{Yb}_2\text{O}_3$ e $\text{Tm}_2\text{O}_3$ com excitação em 476 nm**

As medidas foram realizadas seguindo-se o procedimento adotado para as amostras dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . A partir dos valores obtidos para o parâmetro  $\Theta$  obtivemos o comportamento da fração da energia absorvida que foi convertida em calor,  $\phi$ , conforme mostrado na Figura 6.14. Neste caso, como se trata de um sistema com vários níveis de energia, não se pode obter diretamente a eficiência quântica de luminescência a partir da excitação em  $\lambda = 476$  nm. A Figura 6.15 ilustra as possíveis rotas de transferência de energia entre estes dois íons. Isto será discutido mais adiante neste texto. Por hora, é importante notar que ao se aumentar a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , nota-se uma redução da fração de energia que é convertida em calor. É uma

evidência da ocorrência de processos de transferência de energia com conseqüente emissão luminescente e não geração de calor.

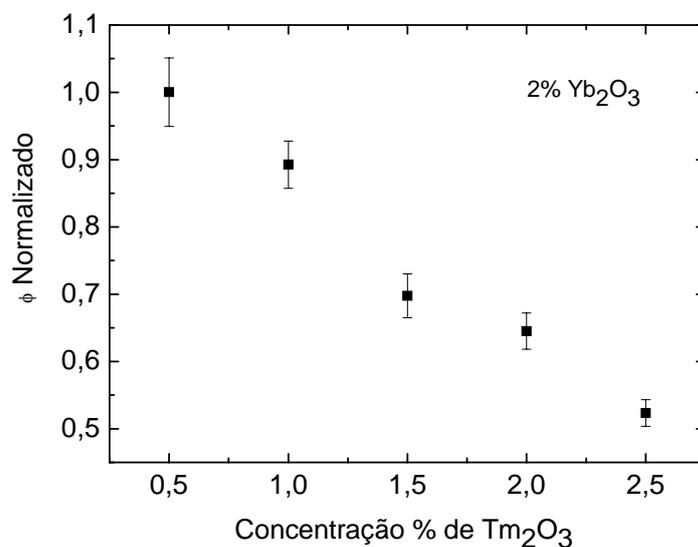


Figura 6.14. Fração de energia absorvida convertida em calor normalizada para as amostras dopadas com 2% de  $Yb_2O_3$  e diferentes concentrações de  $Tm_2O_3$ . O bombeio foi realizado em 476 nm.

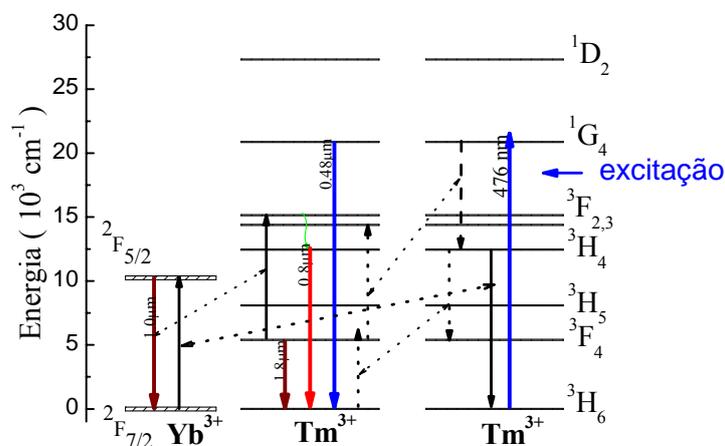


Figura 6.15. Diagrama simplificado de energia do sistema  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$ .

A figura 6.16 mostra o espectro de emissão destas amostras co-dopadas, ilustrando as emissões em torno de 650 e 800 nm, provenientes dos íons  $Tm^{3+}$ , e em 1000 nm do íon  $Yb^{3+}$ . A diminuição da emissão do íon  $Yb^{3+}$  em 1000 nm com o aumento da concentração de  $Tm^{3+}$  confirma a ocorrência de transferência de energia reversa do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ . A Figura 6.17 mostra que até 1,5% de  $Tm_2O_3$  ocorre um

aumento da intensidade de emissão do nível  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  do íon  $Tm^{3+}$  em 800 nm, com uma redução da intensidade desta emissão para concentrações maiores.

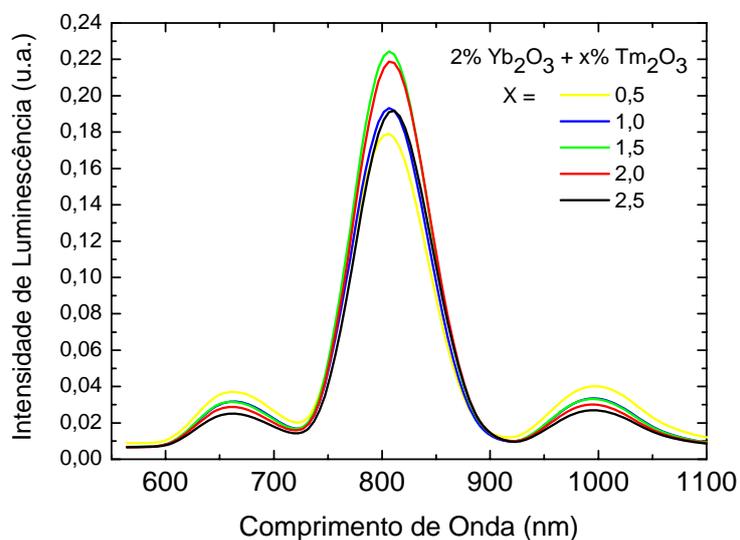


Figura 6.16. Intensidade de luminescência normalizada pela espessura das amostras co-dopadas com 2% de  $Yb_2O_3$  e diferentes concentrações de  $Tm_2O_3$  com excitação em 476 nm.

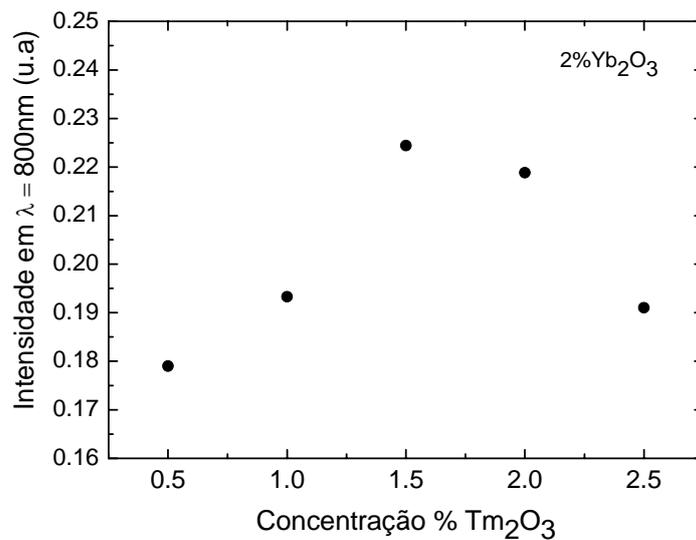


Figura 6.17. Intensidade de luminescência em  $\lambda=800nm$  normalizada pela espessura das amostras dopadas com 2%  $Yb_2O_3$  e diferentes concentrações de  $Tm_2O_3$ , excitado em 476 nm.

Estes resultados mostram a ocorrência de transferência de energia do  $Tm^{3+}$  para o  $Yb^{3+}$  e provavelmente entre íons de  $Tm^{3+}$ . Uma avaliação completa destes processos será realizada mais adiante a partir dos estudos com excitação em  $\lambda=976$  nm, pois o íon  $Yb^{3+}$  não absorve a excitação em 476 nm.

## **6.4 - Estudos da estabilidade das emissões dos íons $Tm^{3+}$ e $Yb^{3+}$ na matriz vítrea LSCAS, em função da temperatura com excitação em 476 nm**

### **6.4.1 - Luminescência e tempo de vida**

A estabilidade térmica é uma das propriedades importantes que um meio laser ativo deve apresentar. Sob condição de operação o meio ativo de um laser de estado sólido operando sob bombeio de alta potência pode atingir temperaturas ao redor de 200 C [9]. Para determinar o comportamento da matriz LSCAS em função da temperatura medimos a luminescência e o tempo de vida relativa à transição do nível excitado  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  para o nível fundamental  ${}^3H_6(Tm^{3+})$  do íon  $Tm^{3+}$  em função da temperatura de aquecimento, desde a ambiente até 200 C, em intervalos de 50 C. O bombeio foi efetuado por um laser de argônio no comprimento de onda de  $\lambda = 476$  nm, com casamento espectral com a banda de absorção do nível  ${}^1G_4(Tm^{3+})$  do íon  $Tm^{3+}$ . Para a aquisição dos dados, a amostra foi aquecida e a temperatura mantida estabilizado por um controlador de temperatura Lake Shore. O detector para coletar a emissão luminescente emitida pelo íon  $Tm^{3+}$  foi um fotodiodo de silício com tempo de resposta da ordem de 40 $\mu$ s.

A Figura 6.18 mostra o comportamento do tempo de vida da emissão das amostras dopadas apenas com  $Tm_2O_3$  e com  $Yb_2O_3$  e  $Tm_2O_3$  em função da temperatura.

Nota-se uma variação no tempo de vida deste nível excitado  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  da ordem de 10%.

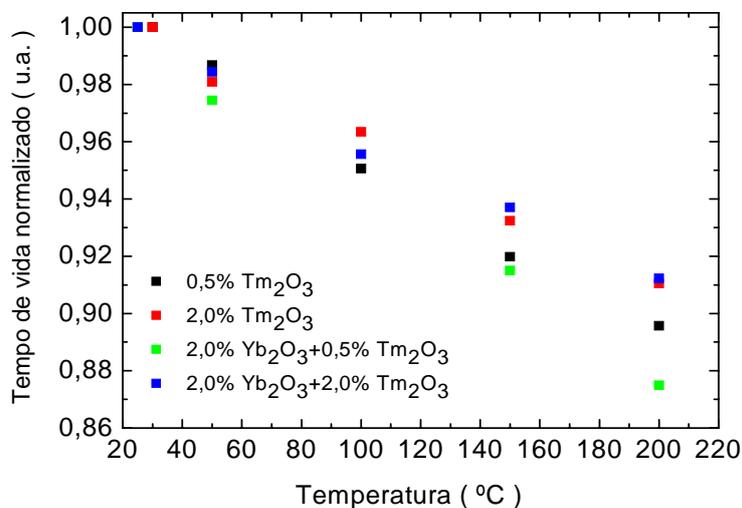


Figura 6.18. Tempo de vida normalizado em função da temperatura para as amostras dopadas apenas com Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O bombeio foi realizado em  $\lambda = 476 \text{ nm}$   ${}^1G_4(Tm^{3+})$  e a detecção feita a partir da emissão do nível  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  em  $\lambda = 800 \text{ nm}$ .

As figuras 6.19 até 6.22 mostram os espectros de emissão das amostras dopadas com 0,5% e 2% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e das amostras dopadas com 2 % Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com 0,5% e 2 % Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nota-se que a amostra dopada com 0,5% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta intensidade constante de emissão no intervalo de temperatura medido, entre 30 e 200 C, ao passo que a amostra com 2% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou um aumento na intensidade de emissão. Isto indica que devido ao aumento da temperatura houve aumento na densidade de fônons na matriz vítrea que favoreceu a relaxação cruzada assistida por fônons povoando o nível  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  a partir do nível excitado  ${}^3F(Tm^{3+})$ . O aumento menor das emissões em 800 nm com o aquecimento das amostras co-dopadas se comparadas com os resultados das figuras 6.19 e 6.20, podem ser atribuídos à transferência de energia do Tm<sup>3+</sup> para o Yb<sup>3+</sup> [10].

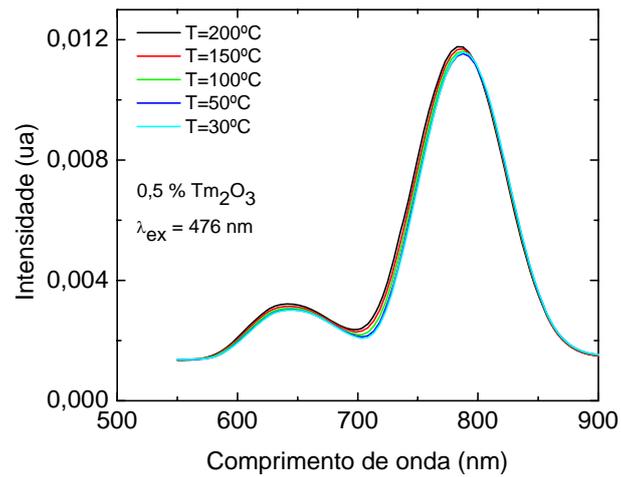


Figura 6.19. Espectro de emissão em função da temperatura da amostra dopada com 0,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com excitação em  $\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ nm}$ .

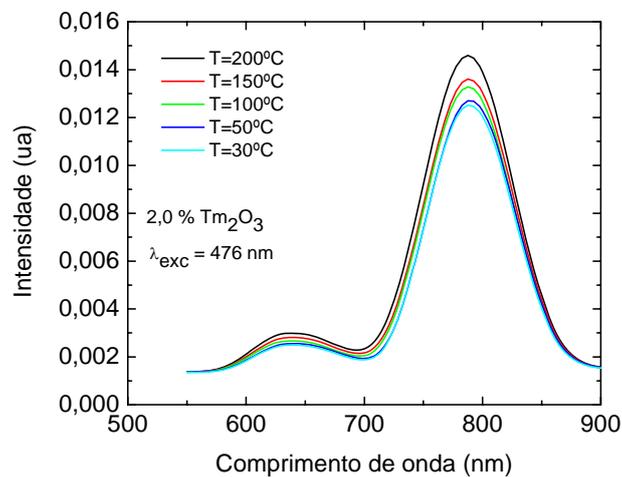


Figura 6.20. Espectro de emissão em função da temperatura da amostra dopada com 2,0% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com excitação em  $\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ nm}$ .

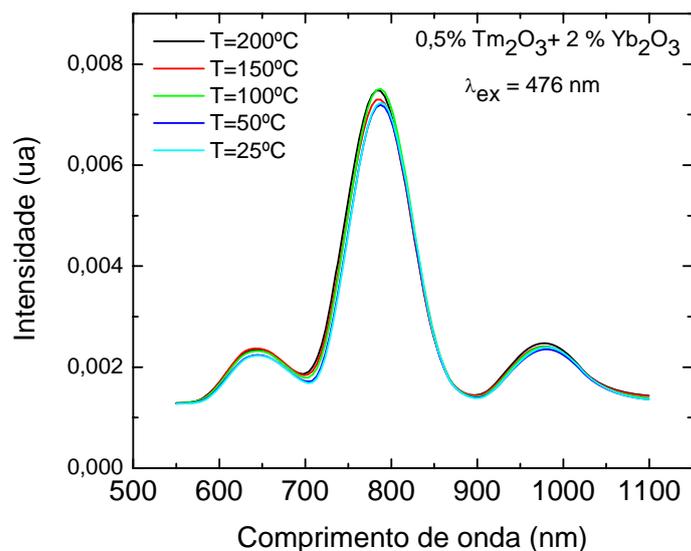


Figura 6.21. Espectro de emissão em função da temperatura da amostra dopada com 2% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e 0,5%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com excitação em  $\lambda_{\text{ex}} = 476$  nm.

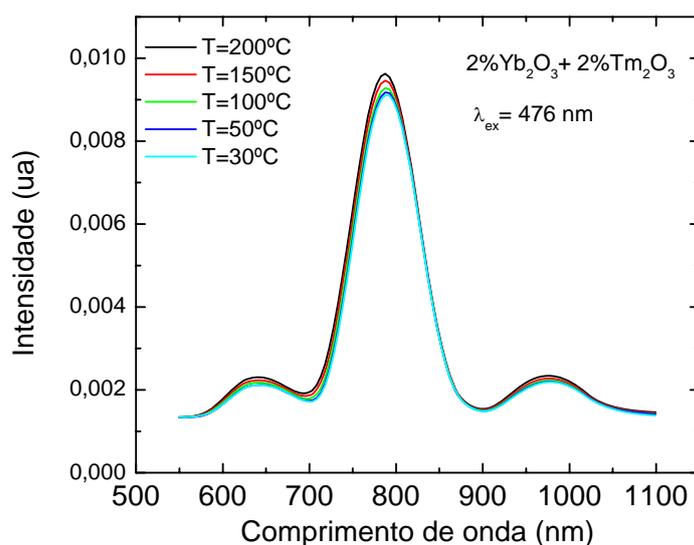


Figura 6.22. Espectro de emissão em função da temperatura da amostra dopada com 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e 2,0%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com excitação em  $\lambda_{\text{ex}} = 476$  nm.

Estes resultados mostram que o aquecimento das amostras induz mudanças nas taxas de emissão, porém, com variações pequenas, da ordem de 10%. Em seguida, foram realizadas medidas de espectrometria de lente térmica em função da temperatura e da concentração dos dopantes  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

### 6.4.2 - Lente térmica

As medidas de lente térmica em função da temperatura foram realizadas com uma taxa de aquecimento da amostra de 2 K/min, utilizando-se o comprimento de onda do laser de excitação em 476 nm. A Figura 6.23 mostra o comportamento da difusividade térmica para as amostras medidas, ou seja, com 0,5% e 2% de  $Tm_2O_3$  e as co-dopadas com 2% de  $Yb_2O_3$  e 0,5% e 2% de  $Tm_2O_3$ . O decréscimo da difusividade térmica com a temperatura foi da ordem de 12%.

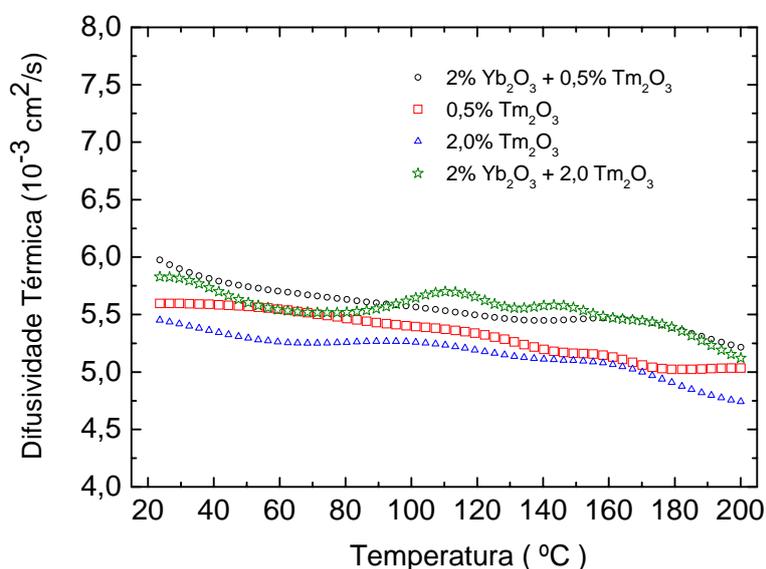


Figura 6.23. Difusividade térmica em função da temperatura

A Figura 6.24 mostra o comportamento da fração da energia absorvida que é convertida em calor em função da temperatura. Estes resultados foram normalizados em relação aos valores em temperatura ambiente. Nota-se que a menor inclinação ocorreu para a amostra com 2% de  $Yb_2O_3$  e 2% de  $Tm_2O_3$ , indicando que esta amostra co-dopada apresenta menor aumento da taxa de emissão não radiativa com a temperatura quando comparada com as outras dopagens. Note no gráfico 6.14 o menor valor de  $\phi$  para essa amostra mais dopada.

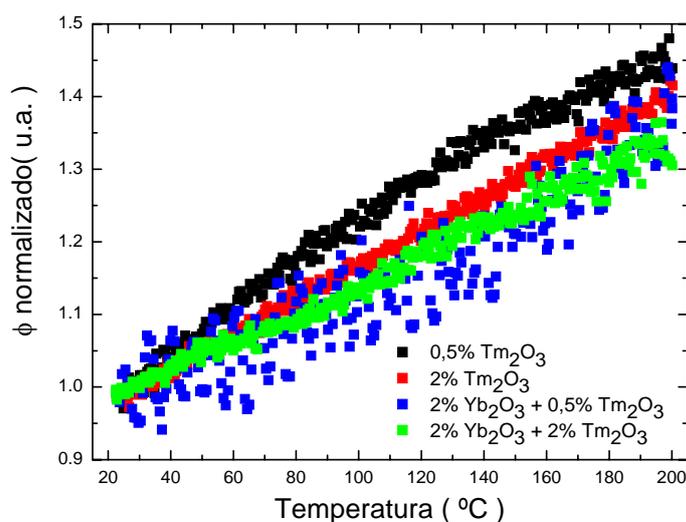


Figura 6.24. Parâmetro  $\phi$  normalizado em relação ao seu valor na temperatura ambiente para  $\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ nm}$

Estes resultados indicam que o processo de aquecimento resulta em menor intensidade para a lente térmica, na respectiva temperatura, quando as amostras co-dopadas e dopadas são comparadas. O aumento da ordem de 40% na taxa de geração de calor, da temperatura ambiente até quando se atinge a temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , é semelhante ao observado para os cristais de Nd: YAG [5].

## Conclusão

Neste capítulo caracterizamos as amostras LSCAS dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . A meta principal foi observar a estabilidade da intensidade das emissões luminescentes dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  em função da temperatura, considerando que em regime de operação laser o meio ativo atinge temperaturas da ordem de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Observamos que nossas amostras não apresentaram diminuição nas intensidades em  $650 \text{ nm}$  e  $800 \text{ nm}$  quando excitados por um laser de argônio em  $476 \text{ nm}$ , desde a temperatura ambiente até

200 C. Observamos uma redução na carga térmica com o aumento da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , que reflete no aumento da emissão em 650 e 800 nm, porém o decréscimo da difusividade térmica foi da ordem de 12%. Outro resultado importante foi à alta eficiência quântica, próxima de 1, das amostras dopadas apenas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  mostrando a ausência de  $\text{OH}^-$ .

## REFERÊNCIAS

1. Sampaio, J.A., Catunda, T., Gandra, F. C. G., Gama S., Bento, A. C., Miranda, L. C. M. and Baesso, M. L., *J. Non-Cryst. Solids* **247**, 196 (1999).
2. Sampaio, J.A., Gama, S., Baesso, M.L., Catunda, T., *J. Non-Cryst. Splids* **351**, 1594 (2005).
3. Baesso, M.L., Bento, A.C., Duarte, A.R., Medina Neto, A., Miranda, L.C.M., Sampaio, J.A., Catunda, T., Gama, S., Gandra, F.C.G., *J. Appl. Phys.* **85**, 8112 (1999).
4. Jacinto, C., Oliveira, S.L., Nunes, L.A.O., Catunda, T., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071911 (2005).
5. Jacinto, C., Feitosa, C.A.C., Mastelaro, V.R., Catunda, T., *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 3577 (2006).
6. Andrade, A.A., Lima, S.M., Pilla, V., Sampaio, J.A., Catunda, T., Baesso, M.L., *Sci. Inst.* **74**, 857 (2003).
7. Munoz, J.A., Tocho, J.O., Cusso, F., *Appl. Opt.* **37**, 7096 (1998).
8. Silva, C.J.da; *Caracterização Termo-Óptica de Materiais Usando a Técnica de Lente Térmica*; Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos –USP (2006).
9. Nunes, A.R., Rohling, J.H., Medina, A.N., Pereira, J.R.D., Bento, A.C., Baesso, M.L., Nunes, L.A.O., Catunda, T., *Applied Physics Letters*, **84**, 5183 (2004).
10. Rapaport, A., Milliez, J., Bass, M., Cassanho, A., Jenssen, H., *Optics Express*, **21**, 5215 (2004).

# Capítulo VII

## **7 - Resultados e discussões: Estudo da transferência de energia entre $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$ incorporados no vidro LSCAS pela técnica de espectrometria de lente térmica e luminescência.**

### **Introdução**

Os íons terras raras apresentam emissões luminescentes no espectro eletromagnético, desde o ultravioleta até o infravermelho. O resultado dos estudos da espectroscopia óptica apresenta as emissões luminescentes destes íons e permite selecionar as que são de interesse, para construção de dispositivos para aplicação específica com um máximo de otimização, isto é, desenvolver dispositivos feitos sob medida.

Em nosso trabalho desenvolvemos um provável meio ativo para laser a partir da matriz vítrea LSCAS isenta de  $\text{OH}^-$  dopada com íons terras raras  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  com emissões luminescentes nas regiões espectrais do visível em  $\lambda = 480$  nm, no infravermelho próximo em  $\lambda = 800$  nm e no infravermelho médio em  $\lambda = 1,8$   $\mu\text{m}$ .

A emissão no comprimento de onda de  $1,8$   $\mu\text{m}$  é fortemente absorvida pela água e tendo o corpo humano grande porcentagem na sua constituição, também apresenta forte absorção. Com isso, o laser emitindo nesta região espectral pode substituir os bisturis convencionais em procedimentos cirúrgicos. A emissão em  $\lambda = 800$  nm

apresenta baixa absorção pelo tecido humano sendo empregado para acelerar a recuperação dos tecidos pós-cirúrgicos através da termo-terapia aumentando a irrigação sanguínea dos tecidos lesionados. Também pode ser empregado na indústria da informação e em transmissão e armazenamento de dados. A emissão em  $\lambda=480$  nm pode ser empregada na produção do laser azul. Para se obter as emissões luminescentes o vidro LSCAS co-dopado com íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  foi bombeado por um laser de titânio safira de emissão contínua sintonizada no comprimento de onda de 976 nm. Os mecanismos principais envolvidos foram transferência de energia passo a passo do íon  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Tm}^{3+}$  resultando em conversão ascendente de energia e relaxações cruzadas entre os íons  $\text{Tm}^{3+}$ .

## 7.1 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no intervalo de 0,4  $\mu\text{m}$  até 2,0  $\mu\text{m}$  usando como fonte de excitação um laser de titânio-safira com emissão de onda contínua sintonizada no comprimento de onda de 976 nm. Estas medidas foram realizadas no laboratório de espectroscopia do Prof. Tomaz Catunda, no Instituto de Física da USP de São Carlos.

A Figura 7.1 mostra o espectro de luminescência das amostras dopadas com 2% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e com 0,5 e 2,5 % de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , com excitação em  $\lambda = 976$  nm.

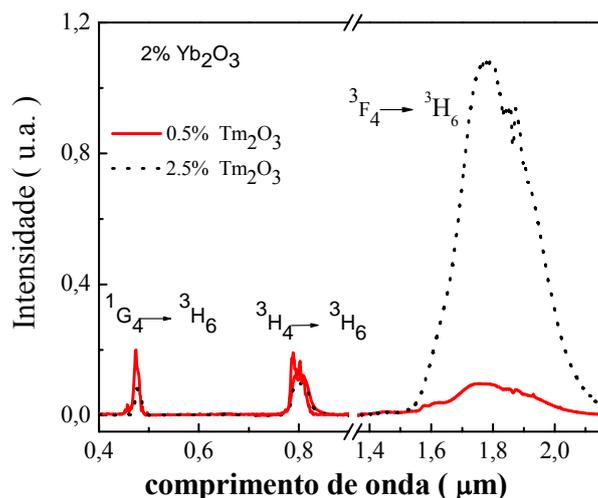


Figura 7.1, Espectro de luminescência das amostras dopadas com 2,0% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e com 0,5 e 2,5 % de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com excitação em  $\lambda = 976 \text{ nm}$ .

As emissões luminescentes do íon  $\text{Tm}^{3+}$  ocorreram nos comprimentos de onda de  $\lambda = 0,48$ ;  $0,8$  e  $1,8 \mu\text{m}$ . Com o aumento da concentração do íon  $\text{Tm}^{3+}$  tivemos um significativo aumento da emissão na região espectral do infravermelho no comprimento de onda  $1,8 \mu\text{m}$  em comparação com aquelas em  $0,48$  e  $0,8 \mu\text{m}$  conforme podemos visualizar na figura 7.1. A luminescência em  $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$  mostrou um pequeno crescimento na sua intensidade enquanto que em  $\lambda = 0,48 \mu\text{m}$  apresentou uma redução para a metade do valor quando comparada à amostra de menor concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Este comportamento pode ser compreendido com o auxílio do diagrama simplificado de níveis de energia para o sistema  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  mostrado na Figura 7.2.

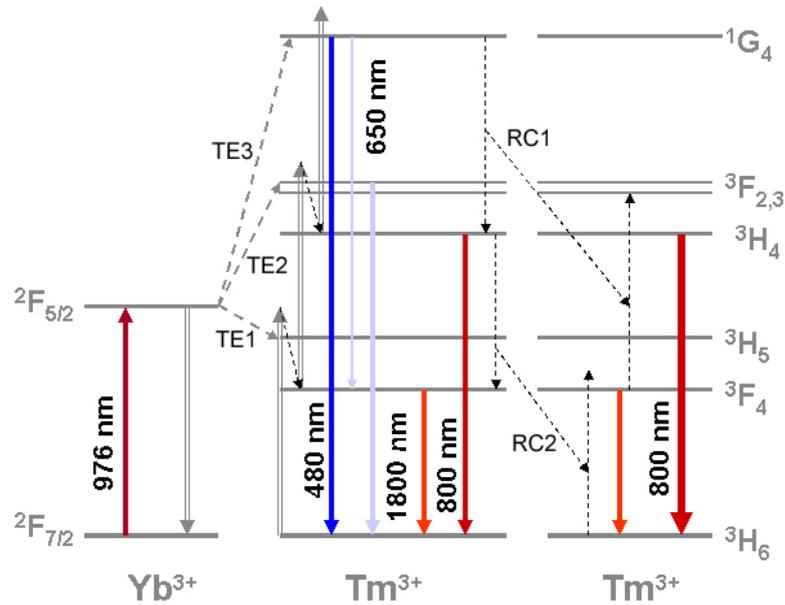
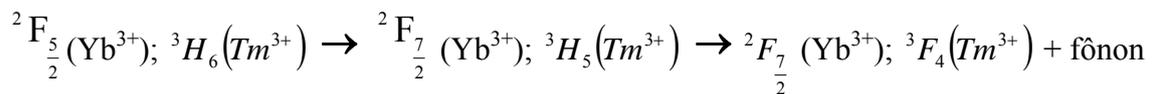


Figura 7.2 Diagrama simplificado de energia do sistema  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ .

Os mecanismos de povoar os níveis emissores do íon  $\text{Tm}^{3+}$   ${}^3F_4(\text{Tm}^{3+})$ ;  ${}^3H_4(\text{Tm}^{3+})$  e  ${}^1G_4(\text{Tm}^{3+})$  ocorrem por transferência de energia passo a passo do nível  ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  do  $\text{Yb}^{3+}$  agindo como doador de energia para o íon aceitador  $\text{Tm}^{3+}$ . Para povoar o nível  ${}^3F_4(\text{Tm}^{3+})$  ocorre transferência de energia de um íon  $\text{Yb}^{3+}$  no nível excitado  ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  para o íon  $\text{Tm}^{3+}$  no estado fundamental  ${}^3H_6(\text{Tm}^{3+})$ . A representação destes processos é indicada escrevendo os estados inicial e final dos níveis de energia dos íons envolvidos no processo como segue:



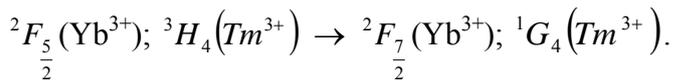
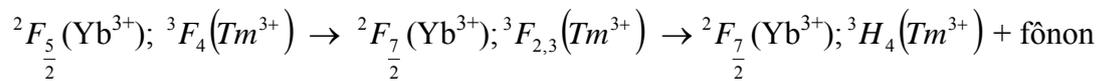
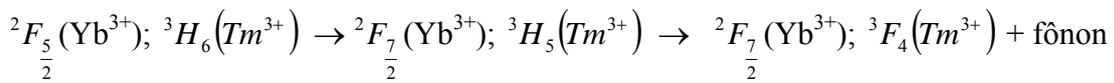
O íon  $\text{Yb}^{3+}$  transfere a energia decaindo para o nível fundamental  ${}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ .

Neste processo, a transição do nível  ${}^3F_4(\text{Tm}^{3+})$  quando decai radiativamente para o nível fundamental  ${}^3H_6(\text{Tm}^{3+})$  origina a emissão no comprimento de onda de 1,8  $\mu\text{m}$ , a qual é

menor que a energia de excitação. A diferença de energia entre os níveis  ${}^3H_5(Tm^{3+})$  e  ${}^3F_4(Tm^{3+})$  é transferida para a rede na forma de fônons.

O povoamento dos níveis  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  e  ${}^1G_4(Tm^{3+})$  requer a transferência de energia passo a passo do  $Yb^{3+}$  no nível excitado  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$  para o  $Tm^{3+}$ , com a absorção correspondente a dois e três fótons de bombeio respectivamente pelo  $Yb^{3+}$ .

As representações destes processos são:



O povoamento do nível  ${}^1G_4(Tm^{3+})$  não é eficiente, pois a transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$  é não ressonante com um descasamento em energia de  $1900 \text{ cm}^{-1}$  para a transição  ${}^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^1G_4(Tm^{3+})$ .

Devido às energias da radiação emitidas pelos níveis  ${}^1G_4(Tm^{3+})$  e  ${}^3H_4(Tm^{3+})$ , no decaimento para o estado fundamental, serem maiores que a energia de bombeio, este processo é denominado conversão ascendente de energia.

A transição  ${}^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$  da origem a emissão de comprimento de onda  $480 \text{ nm}$ ; a transição  ${}^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$  de  $800 \text{ nm}$  e a transição  ${}^3F_{2,3}(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$  de  $650 \text{ nm}$ , sendo esta última de intensidade baixa em relação às anteriores.

Outras transições que ocorrem entre dois níveis excitados são as que seguem:

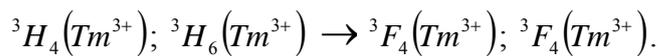
${}^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3F_4(Tm^{3+})$ , dando origem à emissão em 1,47 $\mu$ m, e a  ${}^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3F_4(Tm^{3+})$ , dando origem à emissão em 655 nm, ambos com baixas intensidades.

Todas as transições são fortemente dependentes da concentração do íon  $Tm^{3+}$  na amostra. A Tabela 7.1 mostra o número de íons  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  na amostra LSCAS.

Tabela 7.1. Número de íons  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  na amostra LSCAS dopada com 2,0% de  $Yb_2O_3$  e X % de  $Tm_2O_3$ , calculados a partir da fração parcial em massa da composição do vidro.

2% $Yb_2O_3$ + X% $Tm_2O_3$ (% em massa)	Nº. íons $Yb^{3+}/cm^3$	Nº. íons $Tm^{3+}/cm^3$	$r = \frac{N^\circ \text{ ions } Yb^{3+}}{N^\circ \text{ ions } Tm^{3+}}$
X=0,5	$2,24 \times 10^{20}$	$0,57 \times 10^{20}$	3,9
X=1,0	$2,26 \times 10^{20}$	$1,15 \times 10^{20}$	1,9
X=1,5	$2,27 \times 10^{20}$	$1,74 \times 10^{20}$	1,7
X=2,0	$2,28 \times 10^{20}$	$2,33 \times 10^{20}$	0,9
X=2,5	$2,29 \times 10^{20}$	$2,93 \times 10^{20}$	0,8

Quando a concentração de  $Tm^{3+}$  aumenta, beneficia a emissão no comprimento de onda de  $\lambda = 1,8 \mu$ m devido ao mecanismo de relaxação cruzada entre dois íons de  $Tm^{3+}$ .



Esta interação entre um íon  $Tm^{3+}$  no nível excitado  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  e outro no nível fundamental  ${}^3H_6(Tm^{3+})$  resulta em dois íons  $Tm^{3+}$  no nível excitado  ${}^3F_4(Tm^{3+})$ . Este mecanismo é muito importante para o laser que opera com transições entre estes dois níveis de energia,  ${}^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$  do íon  $Tm^{3+}$ .

A Figura 7.3 mostra o grande aumento da emissão em 1,8  $\mu$ m quando a concentração de  $Tm_2O_3$  foi elevada de 0,5 para 2,5%.

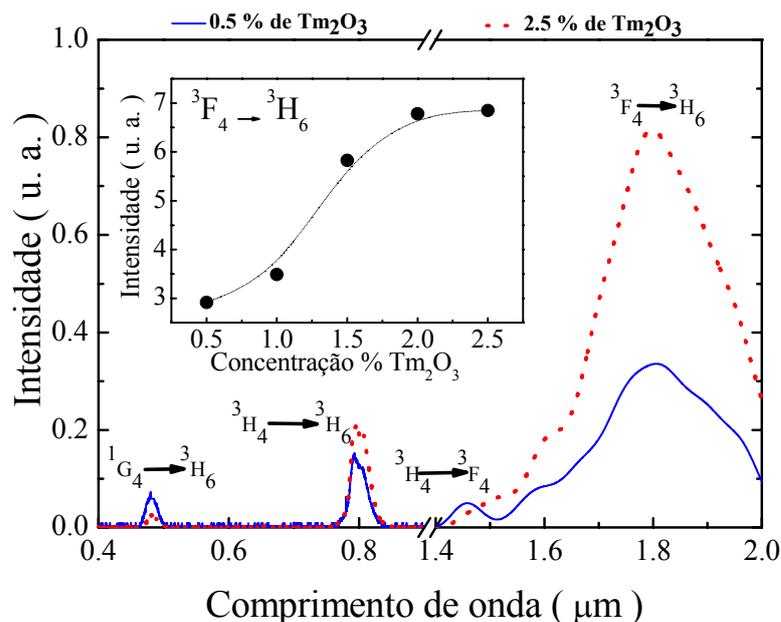


Figura 7.3 – espectro de emissão luminescente do íon  $Tm^{3+}$  nas amostras co-dopadas com 2% de  $Yb_2O_3$  e 0,5 e 2,5 % de  $Tm_2O_3$ . O bombeio foi em  $\lambda = 976$  nm e a intensidade de emissão no comprimento de onda de  $\lambda = 1,8$   $\mu m$ , devido à transição  ${}^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$ . O diagrama interno mostra o aumento dessa emissão em função da concentração  $Tm_2O_3$ .

A tabela 7.2 mostra os valores do tempo de vida de luminescência do nível  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$  do íon  $Yb^{3+}$  e dos níveis emissores  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  e  ${}^3F_4(Tm^{3+})$  do íon  $Tm^{3+}$ .

Tabela 7.2 – Tempo de vida radiativo e tempo de vida experimental dos níveis excitados dos íons  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ .

2% de $Yb_2O_3$ + X% de $Tm_2O_3$	Tempo de vida (ms) do nível ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$ $\tau_E$ (ms)	Tempo de vida (ms) do nível ${}^3F_4(Tm^{3+})$ $\tau_1$ (ms)	Tempo de vida (ms) do nível ${}^3H_4(Tm^{3+})$ $\tau_2$ (ms)
X = 0	1,237		
X = 0,5	0,726	3,80	0,522
X = 1,0	0,510	3,30	0,363
X = 1,5	0,421	3,18	0,294
X = 2,0	0,335	3,10	0,222
X = 2,5	0,267	2,75	0,193
$\tau_{Rad}$ (ms)	1,300	6,68	1,18

O valor do tempo de vida permite avaliar a eficiência do processo de transferência de energia. Quando a concentração de  $Tm^{3+}$  aumenta, o tempo de vida de luminescência do  $Yb^{3+}$  decresce rapidamente, indicando a ocorrência de transferência de energia muito eficiente do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ . A forte redução observada no valor do tempo de vida do nível  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  do  $Tm^{3+}$  é devido ao eficiente mecanismo de relaxação cruzada que ocorre entre íons de Túlio. Neste processo um íon  $Tm^{3+}$  no nível excitado  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  transfere parte de sua energia para outro íon  $Tm^{3+}$  no estado fundamental, resultando em dois íons no nível excitado  ${}^3F_4(Tm^{3+})$ .

O nível excitado  ${}^3F_4(Tm^{3+})$  do  $Tm^{3+}$  apresentou uma redução pouco acentuada no tempo de vida de luminescência com o aumento da concentração de  $Tm_2O_3$ . Isto se deve ao fato que este nível pode só decair para o nível fundamental ou absorver energia do  $Yb^{3+}$  por meio de transferência de energia para povoar o nível excitado  ${}^2F_{2,3}(Tm^{3+})$ , o qual por sua vez, através do processo de relaxação cruzada, pode voltar a povoar o nível excitado  ${}^3F_4(Tm^{3+})$ , ou seja, podemos afirmar que o provável e único mecanismo de perda eficiente do nível  ${}^3F_4(Tm^{3+})$  é decaimento por multifonons.

A Figura 7.4 mostra a taxa de relaxação por multifonons de níveis excitados de íons terras raras em matrizes vítreas em função do intervalo dos níveis de energia. A respectiva taxa de relaxação para o vidro LSCAS estudado está localizada entre os vidros silicato (linha 3) e o telureto (linha 4), ou seja, dentre os vidros óxidos o LSCAS apresenta uma das menores taxas de relaxação por multifonons.

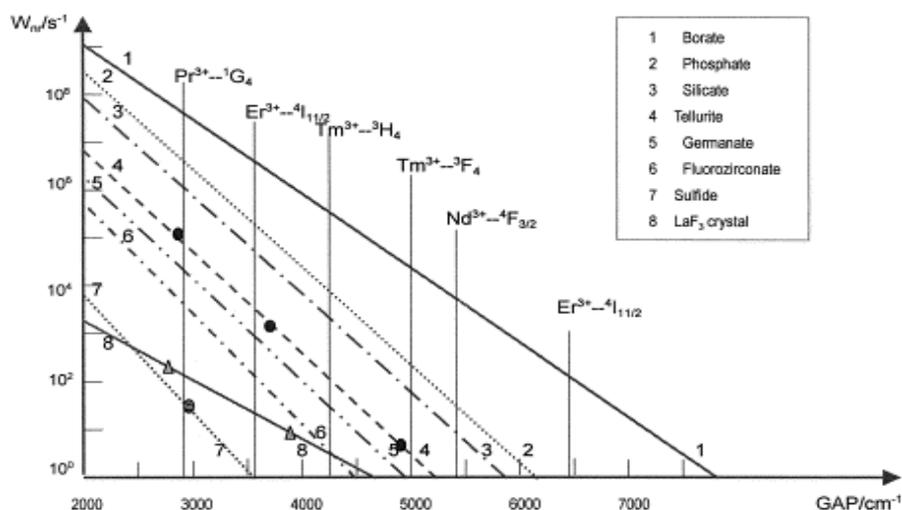


Figura 7.4. Taxa de relaxação por multifonons de níveis excitados de íons terras raras em várias matrizes vítreas em função do intervalo dos níveis de energia [1].

## 7.2 - Medidas de lente térmica

A espectrometria de lente térmica foi empregada para quantificar a geração de calor no processo de transferência de energia  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  em função da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ . Com o descrito anteriormente, o efeito de lente térmica é causado pela geração de calor por meio de processos de decaimentos não radiativos após a absorção da energia do feixe de excitação do laser pelo íon / matriz, ou seja, o efeito de lente térmica reflete a parte complementar da energia absorvida que não foi transformada em emissão luminescente. Novamente, utilizaremos a equação de  $\Theta$  para determinar a taxa de conversão da energia absorvida em calor reescrita aqui por conveniência como:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = \left( \frac{1}{\lambda_p K} \frac{ds}{dT} \right) \phi \quad 7.1$$

A Figura 7.5 mostra os resultados dos parâmetros  $\phi$  e  $\Theta$  em função da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

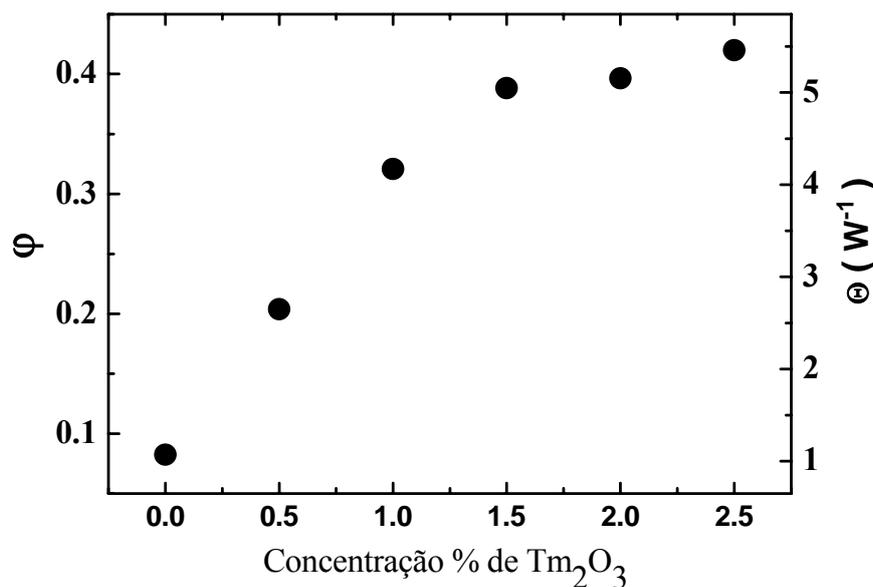


Figura 7.5 Carga térmica  $\phi$  experimental

Nota-se um crescimento quase linear com a concentração até valores de 1,5% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partir desse valor, ocorre um comportamento de saturação apresentando uma pequena variação até a concentração de 2,5% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O valor de  $\phi$  para altas concentrações é aproximadamente 0,4. Em trabalho publicado anteriormente [2] em amostras de LSCAS dopadas apenas com Tm<sup>3+</sup>, obteve-se o valor de  $\phi = 0,82$  com excitação nos comprimentos de onda de  $\lambda = 0,79$  e  $\lambda = 1,09$   $\mu\text{m}$ , aproximadamente duas vezes maior que o resultado deste trabalho. Portanto, a co-dopagem com íons Itérbio reduziu a geração de calor na amostra.. A eficiente transferência de energia do Yb<sup>3+</sup> para o Tm<sup>3+</sup>, além do processo de relaxação cruzada de energia entre os íons de Tm<sup>3+</sup>, contribuiu para a alta taxa de emissão luminescente dos níveis metaestáveis dos Tm<sup>3+</sup>. Isto ocorreu porque o bombeio no comprimento de onda de  $\lambda = 976$  nm é ressonante com a banda de absorção do íon Yb<sup>3+</sup>, transição  ${}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ . Devido ao bom casamento em energia entre os níveis de energia envolvidos, a geração de fônons para a

rede é bastante diminuída quando comparado com as amostras que não contém o íon Itérbio na sua composição.

Esta redução na geração de calor faz a matriz vítrea LSCAS co-dopada com íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  ser um sistema com potencial para desenvolvimento de laser de estado sólido para operar na região espectral do infravermelho médio com banda de emissão centrada no comprimento de onda de  $\lambda = 1,8 \mu\text{m}$ , bombeados por laser de diodo de alta potência. Esta escolha parece ser importante porque minimiza a geração de calor, que é um fator limitante que pode comprometer a eficiência do sistema laser pretendido.

Para uma melhor compreensão do comportamento deste sistema, vamos analisar, no modo estacionário, as equações de taxa dos níveis de energia envolvidos em consideração.

Conforme mostrado na Figura 7.3 e esquematizado na 7.6, o aumento da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  resulta em um significativo aumento na luminescência no comprimento de onda de  $1,8 \mu\text{m}$ , quando comparado com as emissões em 800 e 480 nm. A emissão fluorescente em 800 nm apresenta uma pequena redução enquanto a emissão em 480 nm reduz para a metade do seu valor medido para a amostra de menor concentração. Em decorrência destes dados, a contribuição da transição do nível  ${}^1G_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(\text{Tm}^{3+})$  não será considerada.

A partir das Figuras 7.2, 7.3 e 7.6, considerando que a população dos níveis excitados  ${}^3F_{2,3}(\text{Tm}^{3+})$  decai para o metaestável  ${}^3H_4(\text{Tm}^{3+})$  e a do nível  ${}^3H_5(\text{Tm}^{3+})$  para o  ${}^3F_4(\text{Tm}^{3+})$ , ambos por multifonons, consideraremos os níveis de energia 1 e 1', 2 e 2' do íon  $\text{Tm}^{3+}$  envolvidos no processo de geração de calor na amostra como sendo apenas os níveis 1 e 2, respectivamente.

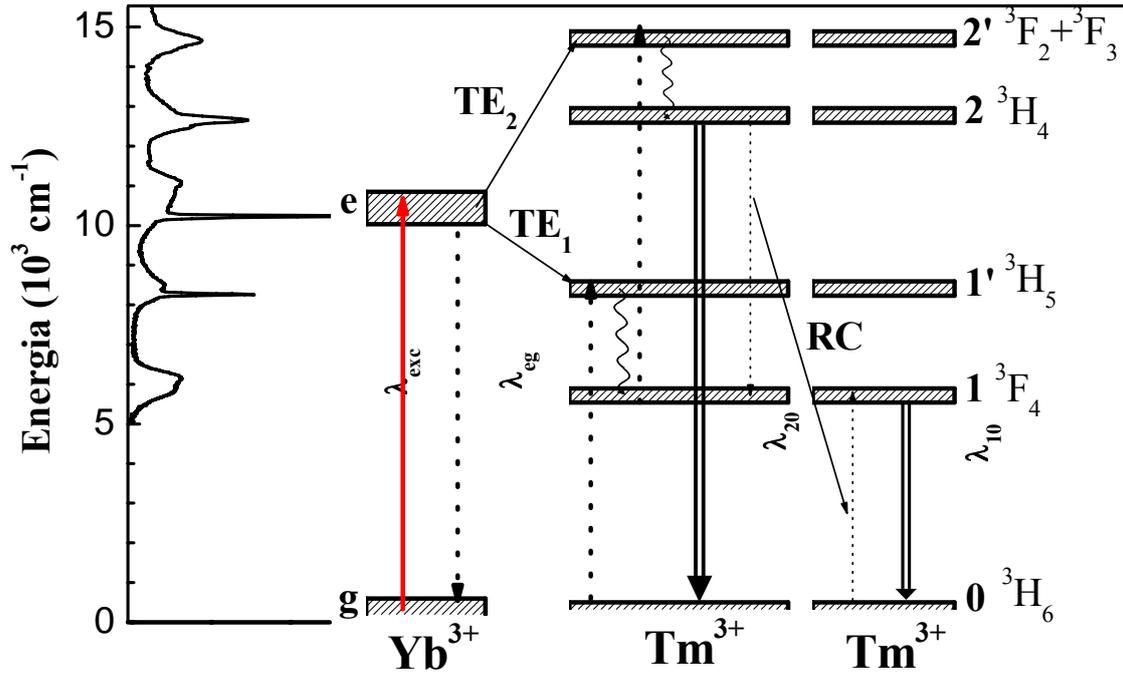


Figura 7. 6 diagrama de níveis de energia simplificado do sistema  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

Assim, as equações de taxa que representam as populações dos estados excitados do  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  são:

$$\dot{n}_e = R_p n_g - n_e / \tau_e$$

$$\dot{n}_1 = k_1 n_e - k_2 n_1 + 2n_2 n_o \gamma_{CR} + W_{21}^{mp} n_2 - n_1 / \tau_1$$

$$\dot{n}_2 = k_2 n_1 - n_2 / \tau_2$$

No estado estacionário, temos:

$$n_e = R_p n_g \tau_e$$

$$n_1 = R_p n_g \tau_e \tau_1 (\kappa_1 - \kappa_2 + 2\kappa_1 \kappa_2 \tau_2 + W_{21}^m \kappa_2 \tau_2)$$

$$n_2 = R_p n_g \tau_e \kappa_2 \tau_2$$

Os parâmetros são definidos como segue:

$\tau_e^{-1} = W_e^{rad} + k_1 + k_2$  é a taxa de decaimento radiativo do nível  ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ . A taxa de

decaimento por multifonons  $W_e^{mp}$  não será considerada devido ao grande intervalo de energia entre os níveis fundamental e excitado do íon  $\text{Yb}^{3+}$ , da ordem de  $10.000 \text{ cm}^{-1}$ .

$\tau_2^{-1} = W_2^{rad} + W_2^{mp} + W_2^{CR}$ , é a taxa de decaimento radiativo do nível 2,  ${}^3H_4(Tm^{3+})$ .

$\tau_1^{-1} = W_1^{rad} + W_1^{mp}$ , é a taxa de decaimento radiativo do nível 1,  ${}^3F_4(Tm^{3+})$ .

$k_1 = \gamma_1 n_o$ ,  $k_2 = \gamma_2 n_1$  e  $k_{RC} = \gamma_{RC} n_o$ , sendo  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  as probabilidades de transferência de energia para os passos 1, 2 e relaxação cruzada (RC), respectivamente, e  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  e  $\gamma_{RC}$  seus respectivos parâmetros de transferência de energia; e  $R_p$  a taxa de bombeio. Nestas considerações, transferências de energia reverso do  $Tm^{3+}$  para os  $Yb^{3+}$  não foram consideradas, pois apenas o nível  ${}^3H_5(Tm^{3+})$  pode transferir e é um processo anti-Stokes, com absorção de fônons da rede. As populações dos níveis  ${}^3H_5(Tm^{3+})$ , designado por 1', e  ${}^3F_3(Tm^{3+})$  e  ${}^3F_2(Tm^{3+})$  designado por 2' também não foram considerados, pois como já comentado, decaem rapidamente por multifonons para os níveis metaestáveis 1 e 2, respectivamente.

O calor gerado por unidade de tempo e unidade de volume é dado por:

$$Q = R_p n_g (E_{exc} - E_{eg}) + k_1 n_e (E_{eg} - E_{1o}) + k_2 n_e (E_{eg} - E_{21}) + W_{21}^{mp} E_{21} n_2 + W_{1o}^{mp} E_{1o} n_1 + W_{eg}^{mp} E_{eg} n_e + k_{RC} n_2 (E_{21} - E_{1o}) \quad 7.2$$

Nesta equação os parâmetros são definidos como segue:

$n_i$  é a população do nível  $i$ ;  $E_{exc}$  é a energia de bombeio,  $E_{ij}$  é a energia da transição entre os níveis  $i$  e  $j$ ;  $k_i$  é a probabilidade de transferência de energia do nível  $i$  e  $W_{ij}^{mp}$  é a taxa de relaxação por multifonons entre os níveis  $i$  e  $j$ . Na equação (1) a taxa de relaxação por multifonons  $W_{eg}^{mp}$  do nível  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$  não será considerada devido ao grande intervalo de energia para o nível fundamental, como já comentado. O parâmetro que expressa a geração de calor  $\varphi$  será avaliado a partir da equação 1 através da relação

$$\varphi = \frac{Q}{R_p n_g E_{exc}} \quad 7.3$$

A equação resultante para  $\varphi$  é:

$$\varphi = \left(1 - \eta_e \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{eg}}\right) - \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{10}} \left\{ \eta_{ET1} [(1 - \eta_1)(\eta_{CR} - \eta_2) + \eta_1] + \eta_{ET} (1 - \eta_1)(\eta_2 - \eta_{CR}) + \eta_{CR} (\eta_{ET} - \eta_{ET1}) \right\} - \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{21}} \eta_2 (\eta_{ET} - \eta_{ET1}) \quad 7.4$$

Sendo os parâmetros definidos como segue:

$\lambda_{exc} = 0,976 \mu\text{m}$  é o comprimento de onda de bombeio;

$\lambda_{eg} = 1,020 \mu\text{m}$  é o comprimento de onda de emissão médio da transição

${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+})$  do  $Yb^{3+}$ ;

$\lambda_{10} = 1,8 \mu\text{m}$  é o comprimento de onda de emissão da transição  ${}^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$  do  $Tm^{3+}$ .

$\lambda_{21} = 1,47 \mu\text{m}$  é o comprimento de onda de emissão da transição  ${}^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3F_6(Tm^{3+})$  do  $Tm^{3+}$ .

$\eta_{TE}$  e  $\eta_{RC}$  são as eficiências quânticas de transferência de energia e de relaxação cruzada.  $\eta_e$ ,  $\eta_1$ , e  $\eta_2$  são as eficiências quânticas de luminescência dos níveis e, 1 e 2 respectivamente.  $\eta_{ET1}$  é a eficiência quântica do primeiro passo de transferência de energia  $TE_1$ , o qual é dependente da concentração de  $Tm^{3+}$  ( $\eta_{TE} = \eta_{TE1} + \eta_{TE2}$ ). A eficiência quântica de fluorescência do nível i pode ser avaliada por  $\eta_i = \tau_{exp,i} / \tau_{rad,i}$

onde  $\tau_{exp,i}$  e  $\tau_{rad,i}$  são respectivamente os valores do tempo de vida experimental e radiativo do nível i. Caso  $\eta_{TE} = 0$ , a equação 1 se reduz a expressão básica de  $\varphi$  de um

sistema com somente um nível emissor,  $\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{em}}$ , no qual  $\lambda_{em}$  é o comprimento de

onda de emissão médio [3]. A eficiência de transferência de energia no mecanismo de relaxação cruzada é dada por:

$\eta_{RC} = 1 - \frac{\tau_{exp,2}}{\tau_{0,2}}$ , sendo  $\tau_{exp,2}$  o tempo de vida experimental do nível 2,  ${}^3H_4(Tm^{3+})$ , o qual

depende da concentração de  $Tm^{3+}$  na amostra, e  $\tau_{0,2}$  é o valor do tempo de vida no limite

de baixa concentração de  $Tm^{3+}$ , para o qual o processo de relaxação cruzada é insignificante. A eficiência da transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$  pode ser

avaliada por  $\eta_{TE} = 1 - \frac{\tau_{exp,e}}{\tau_{0,e}}$ . Todos esses parâmetros foram determinados usando os

valores medidos dos tempos de vida apresentados na tabela 7.2. Portanto, a carga térmica  $\phi$  pode ser calculada a partir da equação 4 tendo apenas como parâmetro

ajustável  $\eta_{TE1}(Tm^{3+})$ . A equação  $\theta = -\frac{P_e A_e L}{K \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right) \phi$  pode ser escrita como:

$-\frac{\theta}{P_e A_e L} = \frac{1}{K \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right) \phi = \Theta$ . O valor de  $\frac{1}{K \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right) = 13 \text{ W}^{-1}$  da amostra base foi

obtido da referência [4] e com os valores de  $\Theta$  calculamos o valor de  $\phi$ . A Figura 7.7

apresenta os valores da carga térmica experimental e teórica e os valores calculados de

$\eta_{ET1}$  em função da concentração de  $Tm_2O_3$ .

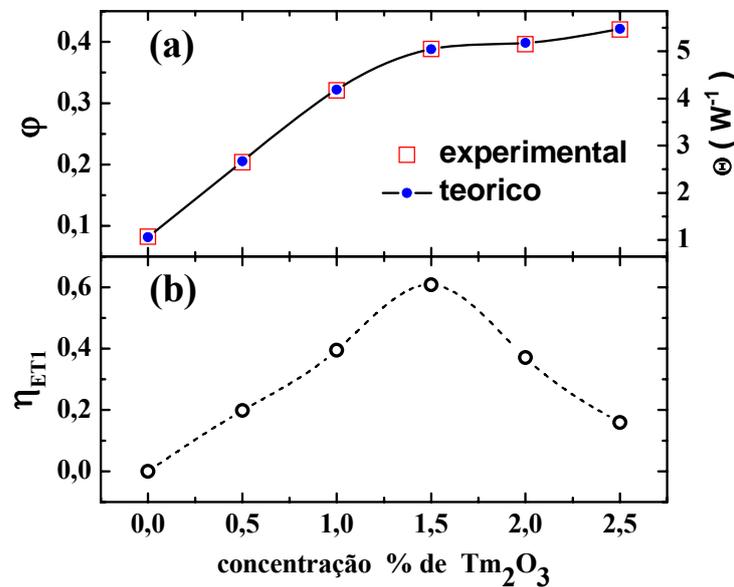


Figura 7.7 (a) Carga térmica  $\phi$  experimental  $\square$  e teórico  $\circ$  (b) eficiência quântica do primeiro passo de transferência de energia ( $\eta_{ET1}$ ) versus concentração de  $Tm_2O_3$ . O comprimento de onda

de excitação foi  $\lambda = 976 \text{ nm}$  e usado  $\frac{1}{\lambda_{exc} \kappa} \frac{ds}{dT} = 13 \text{ W}^{-1}$  para a amostra base.

A Figura 7.7 mostra o crescimento rápido de  $\eta_{TE1}$  em função da concentração de  $Tm_2O_3$  até o valor de 1,5% em massa, onde atinge o valor máximo, e depois apresenta um comportamento decrescente. Isto indica que o nível  ${}^3F_4(Tm^{3+})$  emitindo no comprimento de onda de  $\lambda = 1,8 \mu m$  é eficientemente excitado por transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$  quando a concentração de  $Tm_2O_3$  se aproxima de 1,5%, isso para a concentração de 2,0% de  $Yb_2O_3$ .

Este processo de transferência de energia altamente eficiente pode ser também confirmado observando a figura 7.8. Nesta figura nota-se que a intensidade de emissão em 0,8  $\mu m$  em função da potência de bombeio apresenta redução da relação quadrática com três regimes bem distintos. A inclinação deste gráfico reflete o número de fótons de bombeio necessários para a observada emissão. Esta emissão em 800 nm é devido ao processo de conversão ascendente de energia, ocorrem duas transferências de energia sucessivas do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$  povoando o nível  ${}^3H_4(Tm^{3+})$ . Deste, mesmo para baixas potências de bombeio, da ordem de 10 mW a inclinação já é próxima de 1. Isto indica que o íon  $Yb^{3+}$  transfere energia muito eficientemente para o  $Tm^{3+}$  e que este emite também com muita eficiência.

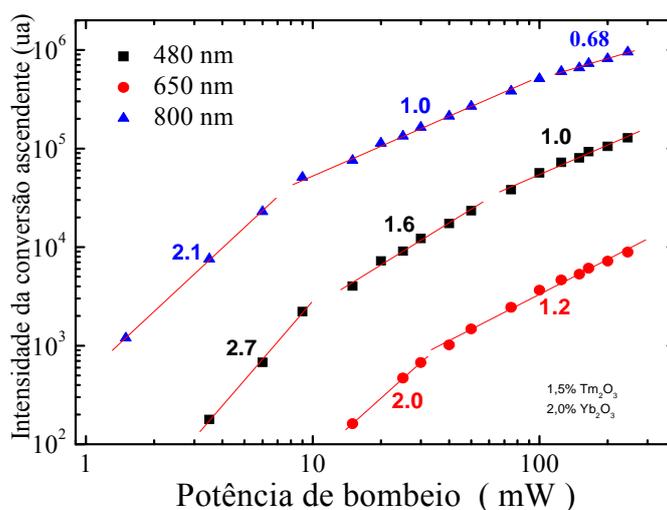


Figura 7.8 Intensidade da emissão em função da potência de bombeio em  $\lambda_{ex} = 976 \text{ nm}$  para a amostra com 2%  $Yb_2O_3$  + 1,5%  $Tm_2O_3$ .

Em concentrações acima de 1,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  o nível  ${}^3F_4(\text{Tm}^{3+})$  é eficientemente povoado por relaxação cruzada, provocando a sua saturação e conseqüentemente à redução de  $\eta_{\text{ET1}}$ .

Portanto, para a matriz vítrea LSCAS dopada com 2,0% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , a quantidade ótima de dopante  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  é de 1,5% para emissões no comprimento de onda de 1,8  $\mu\text{m}$ , com bombeio em 0,976  $\mu\text{m}$ . Outro fato importante a ser destacado é que mesmo para concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  acima de 1,5%, os valores do tempo de vida de luminescência e conseqüentemente a eficiência quântica do nível emissor em  $\lambda = 1,8 \mu\text{m}$  apresentam valores elevados iguais a 0,56 e 0,41 para as amostras dopadas com 0,5% e 2,5% respectivamente, quando comparadas com amostras de outros vidros dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  como o silicato, por exemplo, cujos valores variam de 0,06 a 0,15 [5,6].

Os resultados deste estudo mostraram que o sistema vítreo aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e isentos de hidroxila, dopados com os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  para emissão no comprimento de onda de 1,8  $\mu\text{m}$ , bombeados em 0,976  $\mu\text{m}$  apresentam vantagens sobre os sistemas que são bombeados nos comprimentos de onda de 0,8  $\mu\text{m}$  ou 1,09  $\mu\text{m}$ , especialmente para laser de alta potência, pois o calor gerado é fortemente reduzido e o nível emissor  ${}^3F_4(\text{Tm}^{3+})$  é eficientemente povoado por transferência de energia e relaxação cruzada.

## **Conclusão**

Os resultados deste estudo mostraram que a matriz vítrea LSCAS dopada com os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  apresenta uma baixa carga térmica devido a eficiente transferência de energia do íon doador  $\text{Yb}^{3+}$  para o íon aceitador  $\text{Tm}^{3+}$  especialmente para altas concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  quando comparados com sistemas dopados apenas com  $\text{Tm}^{3+}$ . O

calor gerado é fortemente diminuído e o nível emissor  ${}^3F_4(Tm^{3+})$  em  $\lambda = 1,8 \mu\text{m}$  é eficientemente povoado por transferência de energia e relaxação cruzada, que aumentam rapidamente com a concentração de íons  $Tm^{3+}$ .

A equação que descreve a lente térmica e os dados da luminescência permitiu a determinação dos valores absolutos da eficiência quântica específica da primeira transferência de energia  $\eta_{ET1}$  das amostras dopadas com os íons  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  em um processo que leva em conta os mecanismos principais para a geração de calor.

Finalmente, os resultados mostraram que das amostras estudadas, aquela dopada com 2,0% de  $Yb_2O_3$  e 1,5% de  $Tm_2O_3$  foi a melhor combinação de concentrações para emissão em  $\lambda = 1,8 \mu\text{m}$  com bombeio no comprimento de onda de  $0,976 \mu\text{m}$ , pois nesta combinação de concentrações o nível emissor  ${}^3F_4(Tm^{3+})$  é eficientemente povoado por transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$  e por relaxação cruzada entre os níveis do  $Tm^{3+}$ .

Estes resultados mostram o potencial de aplicação tecnológica do vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e isentos de  $OH^-$ , dopados com íons  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  no desenvolvimento de equipamentos passivos e ativos, principalmente na região espectral do infravermelho médio onde tem aplicação na área médica.

**REFERÊNCIAS**

1. M.J.F. Digonnet, Rare earth doped fiber lasers and amplifiers, Marcel Dekker, Inc. (1993)
2. Oliveira SL, Lima SM, Catunda T, Nunes LAO, Rohling JH, Bento AC, Baesso ML Appl. Phys. Lett. **84** 359 (2004).
3. Rohling, J.H., Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá-2004.
4. Jacinto, C., Messias, D. N., Andrade, A. A., Lima, S. M., Baesso, M. L., Catunda, T., J. Non-Cryst. Solids **352** 3582 (2006).
5. Jacinto C, Oliveira SL, Nunes LAO, Catunda T, Bell MJV Appl. Phys. Lett. **86** 071911 (2005).
6. Jacinto C, Oliveira SL, Catunda T, Andrade AA, Myers JD, Myers MJ, Opt. Express **13** 2040 (2005).

# Capítulo VIII

## 8 - Resultados e discussões: Estudo da comutação das intensidades luminescentes dos níveis $^1G_4$ e $^3H_4$ do $Tm^{3+}$ na matriz vítrea LSCAS

### Introdução

No estudo do vidro LSCAS isentos de  $OH^-$  e codopados com os sesquióxidos  $Yb_2O_3$  e  $Tm_2O_3$  observamos a temperatura ambiente, uma comutação das intensidades luminescentes dos níveis  $^1G_4(Tm^{3+})$  e  $^3H_4(Tm^{3+})$  do  $Tm^{3+}$ , em função da potência de bombeio. As amostras foram excitadas por um laser de titânio-safira de emissão contínua sintonizado no comprimento de onda de 976 nm e através do mecanismo de conversão ascendente de energia [1,2] os estados  $^1G_4(Tm^{3+})$  e  $^3H_4(Tm^{3+})$  do íon  $Tm^{3+}$  eram povoados e decaíam para o estado fundamental  $^3H_6(Tm^{3+})$ , com emissão radiativa. Foi observado que aumentando a potência de bombeio, a razão das intensidades luminescentes emitidas  $[\frac{\lambda = 800 \text{ nm}}{\lambda = 480 \text{ nm}}]$  apresentava uma variação de uma ordem de grandeza, caracterizando uma comutação entre as intensidades das emissões luminescentes.

Este efeito de conversão não linear de frequência tem aplicação em comutadores ópticos para comunicações e na área da computação digital óptica emergindo como alternativa no desenvolvimento de tecnologia de redes ópticas [3]. Um outro exemplo de conversão não linear de frequência é a emissão azul baseado nos processos de conversão ascendente [4]. O laser de estado sólido compacto emitindo no azul tem sido objeto de intensa pesquisa na última década, para várias aplicações tais como impressão de alta resolução, comunicação submarina, diagnóstico médico, sensores etc [5]. O mecanismo da comutação de luminescência observado em nossos estudos é diferente daquele que ocorre no cristal estequiométrico  $\text{Nd}_3\text{BWO}_9$  dopado com  $\text{Yb}^{3+}$ , o qual explora a transferência de energia direta e reversa do íon  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Nd}^{3+}$  e a sua dependência com a carga térmica induzida pelo bombeio [3,6].

## Parte Experimental

As medidas de fotoluminescências foram efetuadas no intervalo espectral de comprimento de onda de 400 a 900 nm. O bombeio da amostra LSCAS:  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  foi efetuado por um laser de titânio-safira de emissão contínua sintonizado em 976 nm e o feixe do laser focalizado sobre a amostra por uma objetiva de microscópio 5x, tendo o raio da cintura do feixe 11  $\mu\text{m}$ . Os valores do tempo de vida obtidos foram a partir do primeiro decaimento ( $e^{-1}$ ) da curva experimental e também usando a relação

$$\tau_{eff} = \frac{\int I_{lum}(t)dt}{I_{lum}(0)}, \text{ sendo } I_{lum}(t) \text{ o decaimento da intensidade em função do tempo [7].}$$

A figura 8.1 mostra os espectros de emissão contínua do vidro LSCAS codopados com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  para três concentrações (a), (b) e (c) e duas potências de bombeio  $P_e$ . Os espectros exibem três bandas de emissão centradas nos comprimentos de onda de 480, 650 e 800 nm, características do  $\text{Tm}^{3+}$  na matriz vítrea LSCAS. Estas bandas são

previstas pela teoria na aproximação de Russell-Sanders ou acoplamento LS e são mostradas na figura 8.2.

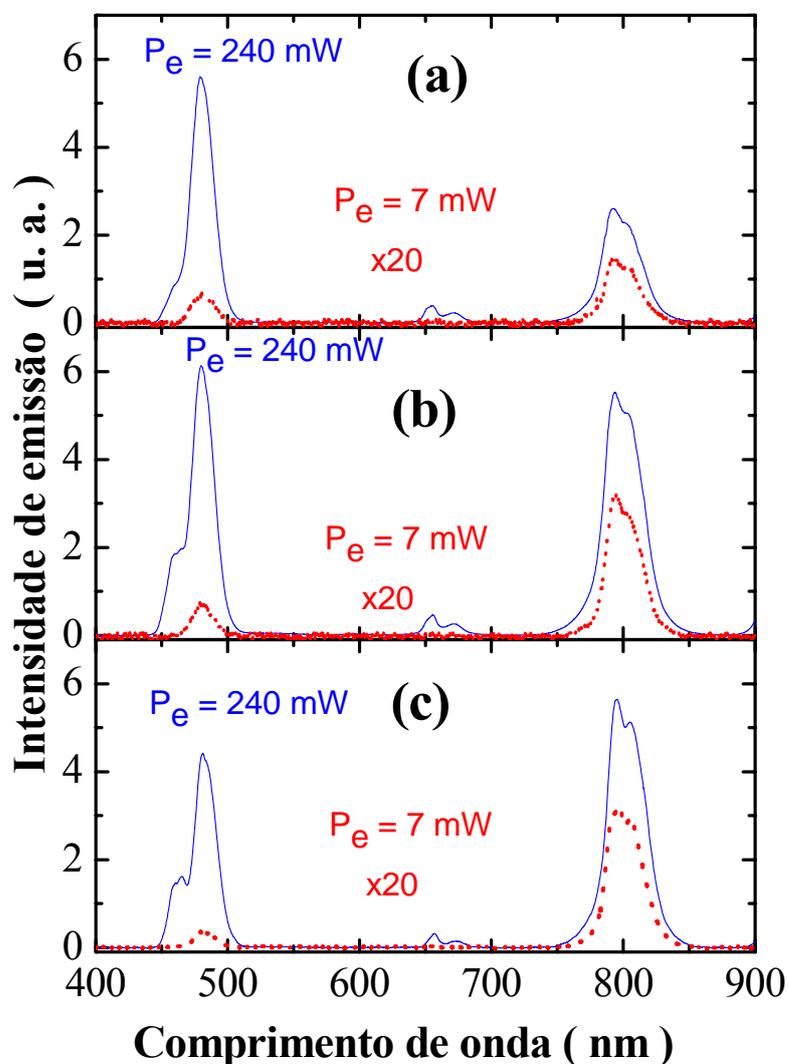


Figura 8.1: Espectros de emissão obtidos para potências de bombeio de 7mW e 240mW em amostras de LSCAS dopada com 2,0%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e [(a)=0,5; (b) =1,5 e (c) =2,5] % de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O esquema de níveis de energia do íon Yb<sup>3+</sup> é o mais simples dentre todos os elementos terras-raras, apresentando apenas dois estados eletrônicos com suas degenerescências, separados em energia por aproximadamente 10.000 cm<sup>-1</sup>. O íon Yb<sup>3+</sup> não apresenta absorção de estado excitado, relaxação cruzada e nem decaimento por

multifonons devido o grande intervalo de energia entre o estado excitado e o fundamental. Em princípio, sua eficiência quântica de fluorescência seria em torno de 100%. Estas características tornam-no ideais como doador de energia para outro íon, chamado aceitador, que apresente níveis de energia próximos ou ressonantes ao da transição eletrônica do íon  $\text{Yb}^{3+}$  [8,9].

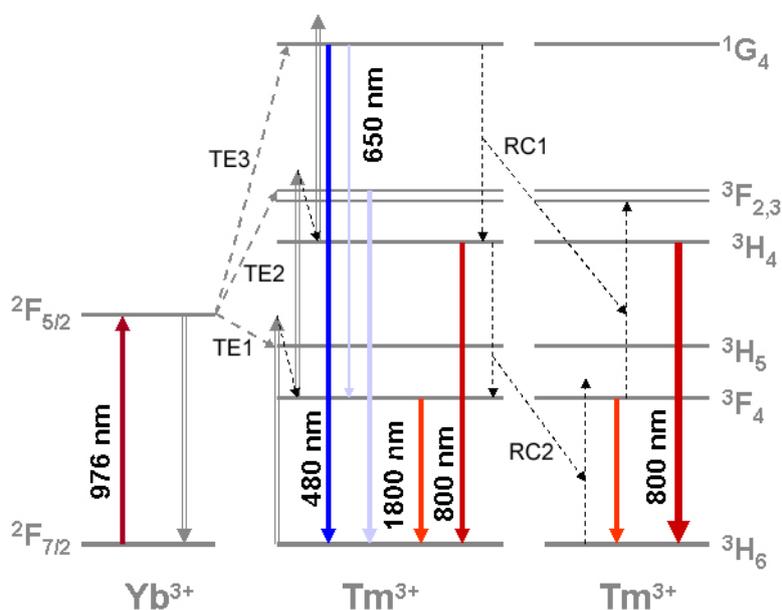


Figura 8.2. Diagrama de níveis simplificado para o sistema  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  mostrando o processo de transferência de energia, as emissões e o processo de relaxação cruzada de energia, com bombeio no comprimento de onda de 976 nm.

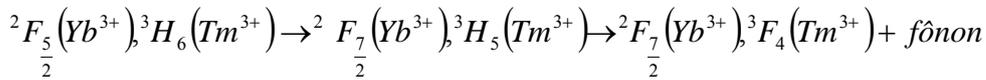
Em nossos estudos, o íon  $\text{Yb}^{3+}$  foi bombeado e transferiu a sua energia para o íon  $\text{Tm}^{3+}$  passo a passo, no processo denominado conversão ascendente de energia, comprovando a sua eficiência como doador de energia, pois o íon  $\text{Tm}^{3+}$  não possui nenhum nível que absorve o comprimento de onda de 976 nm do laser de bombeio.

As emissões do íon  $\text{Tm}^{3+}$  centradas no comprimento de onda de 480 e 800 nm são devidas às transições eletrônicas entre os níveis  ${}^1G_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(\text{Tm}^{3+})$  e

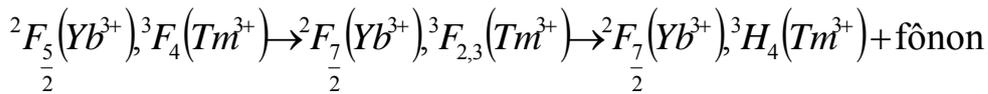
${}^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$  respectivamente. A emissão em 650 nm é devida às transições  ${}^2F_{2,3}(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$  e  ${}^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3F_4(Tm^{3+})$ .

Através do mecanismo de conversão ascendente de energia um íon  $Tm^{3+}$  absorve energia do  $Yb^{3+}$  no nível excitado  ${}^2F_{\frac{5}{2}}(Yb^{3+})$  e atinge os níveis excitados  ${}^1G_4(Tm^{3+})$  e  ${}^2F_{2,3}(Tm^{3+})$  exigindo três e dois fótons de bombeio, respectivamente. Os níveis  ${}^2F_{2,3}(Tm^{3+})$  relaxam em seguida para o nível  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  com emissão de fônons.

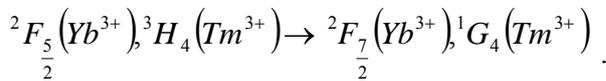
O primeiro estágio da transferência de energia, ET<sub>1</sub> do  $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  é representado por:



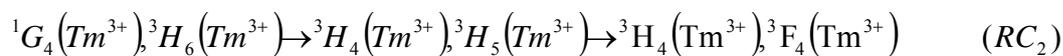
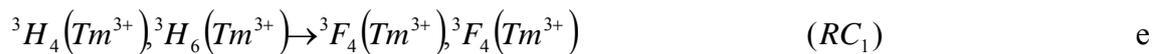
O segundo estágio, ET<sub>2</sub>:



O terceiro estágio, ET<sub>3</sub>:



O processo de conversão ascendente de energia mostrou ser altamente eficaz, permitindo visualização da emissão azul em  $\lambda = 480$  nm a olho nu, mesmo com potência de bombeio da ordem de 1,0 mW (Em nossas medidas, 1 mW corresponde a 0,526 kW/cm<sup>2</sup>). Esta observação é um indicativo da alta eficiência do processo de conversão ascendente neste vidro. A figura 8.2 apresenta o diagrama esquemático mostrando as relaxações cruzadas, RC<sub>1</sub> e RC<sub>2</sub>, que ocorrem entre os níveis de energia dos íons  $Tm^{3+}$ :



Estas rotas de relaxação cruzada são as principais responsáveis pelo despovoamento do nível  ${}^1G_4(Tm^{3+})$ . Como consequência, a intensidade da emissão azul

em 480 nm decresce com o aumento da concentração de  $Tm^{3+}$  como pode ser visto na figura 8.1, quando comparamos as emissões em 480 e 800 nm de duas concentrações distintas de  $Tm^{3+}$  sob condições similares de bombeio  $P_e$ .

O aspecto mais importante estudado no processo de conversão ascendente foi à dependência das intensidades luminescentes em 480 e 800 nm com a potência de bombeio para cada concentração de  $Tm^{3+}$ . Para potência de bombeio de 7 mW, a principal banda de emissão é em 800 nm para a menor concentração de  $Tm_2O_3$ , isto é, 0,5% em massa. Por outro lado, ao aumentarmos a potência de bombeio para 240 mW, esta amostra apresenta como banda principal a emissão em 480 nm. A figura 8.1 mostra as bandas de emissão e o deslocamento do máximo de intensidade de emissão em 320 nm, passando de  $\lambda = 800$  nm para  $\lambda = 480$  nm quando a potência de excitação é aumentada de 7mW para 240 mW.

Assim podemos observar que o sistema LSCAS dopado com  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  é capaz de comutar o comprimento de onda de luminescência aumentando ou diminuindo a potência de bombeio. A figura 8.3 mostra o comportamento da emissão luminescente devido à conversão ascendente para a amostra do vidro LSCAS dopada com 2,0% $Yb_2O_3$  e 0,5% $Tm_2O_3$  em função da potência de bombeio.

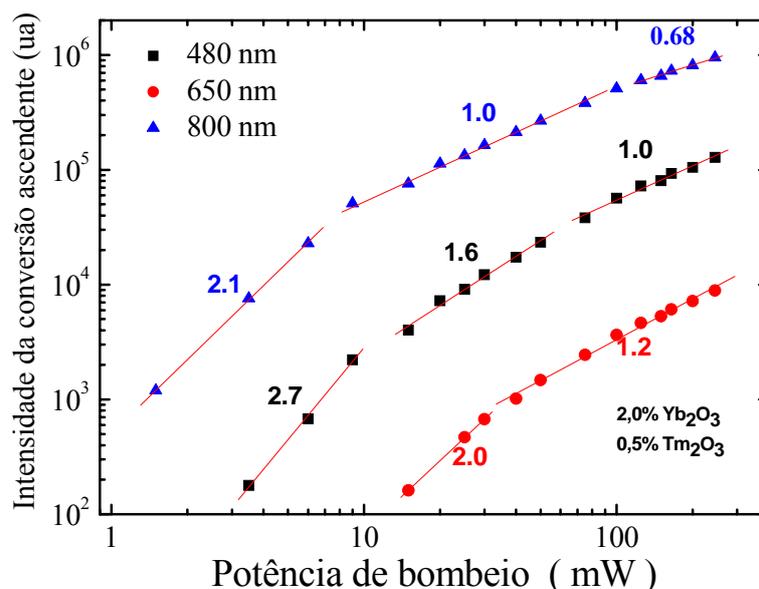


Figura 8.3-intensidades luminescentes em  $\lambda = 480, 650$  e  $800$  nm em função da potência de bombeio em  $\lambda = 976$  nm para a amostra de LSCAS dopada com  $2,0\% \text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $0,5\% \text{Tm}_2\text{O}_3$ .

As intensidades luminescentes devido à conversão ascendente indicam a transferência de energia do íon doador  $\text{Yb}^{3+}$  para o íon aceitador  $\text{Tm}^{3+}$ . Para atingir o nível metaestável  $^1G_4(\text{Tm}^{3+})$ , o íon  $\text{Tm}^{3+}$  absorve energia do  $\text{Yb}^{3+}$  devido à de três fótons de bombeio do  $\text{Yb}^{3+}$ , passo a passo. Então pode desexcitar radiativamente para os níveis  $^3F_4(\text{Tm}^{3+})$  e  $^3H_6(\text{Tm}^{3+})$  com emissões nos comprimentos de onda de  $650$  nm e  $480$  nm, respectivamente. O íon  $\text{Tm}^{3+}$  no estado excitado  $^3F_4(\text{Tm}^{3+})$  pode retornar ao estado fundamental  $^3H_6(\text{Tm}^{3+})$  com emissão de um fóton em  $1,8 \mu\text{m}$  ou absorver energia do íon doador  $\text{Yb}^{3+}$  e atingir o nível excitado  $^3F_{2,3}(\text{Tm}^{3+})$  através do mecanismo de conversão ascendente. A partir deste nível pode desexcitar radiativamente para o nível fundamental  $^3H_6(\text{Tm}^{3+})$  com emissão de um fóton de comprimento de onda de  $650$  nm ou relaxar não radiativamente para o nível excitado metaestável  $^3H_4(\text{Tm}^{3+})$ , com emissão de fônon Stokes para a matriz vítrea. Ao desexcitar radiativamente do nível  $^3H_4(\text{Tm}^{3+})$  para o nível fundamental  $^3H_6(\text{Tm}^{3+})$  ocorre a emissão de um fóton em  $800$  nm. Ambos os

processos são devidos à absorção de energia devido a dois fótons de bombeio. A concentração de  $Tm^{3+}$  é determinante para o processo de relaxação cruzada, em que um íon de  $Tm^{3+}$  no nível excitado  ${}^1G_4(Tm^{3+})$  relaxa para o nível  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  e transfere parte de sua energia para um íon no estado fundamental  ${}^3H_6(Tm^{3+})$  excitando-o para o nível  ${}^3H_5(Tm^{3+})$ . Outra transferência de energia por este mecanismo ocorre entre o nível  ${}^3H_4(Tm^{3+})$  que decai para o nível  ${}^3F_4(Tm^{3+})$  promovendo um íon do estado fundamental para o nível excitado  ${}^3H_5(Tm^{3+})$ . Porém o nível excitado  ${}^3H_5(Tm^{3+})$  não é um estado metaestável e relaxa para o estado metaestável  ${}^3F_4(Tm^{3+})$  com emissão de fônons para a matriz vítrea.

A observação experimental do processo de conversão ascendente dado pela figura 8.3 mostra a dependência das intensidades das emissões devido à conversão ascendente em função das potências de bombeio. Este mecanismo é linear para baixa potência de bombeio onde não ocorre a saturação da conversão ascendente e o processo de relaxação cruzada entre os íons  $Tm^{3+}$  ainda que ocorra é insignificante. Assim as intensidades das emissões são proporcionais a  $I_{in}^n$ , sendo  $I_{in}$  a intensidade da luz de excitação e  $n$  o número de fótons absorvidos por fóton emitido pelo íon  $Tm^{3+}$  devido à conversão ascendente. Vemos da figura 8.3 que a emissão no comprimento de onda de 800 nm é o resultado da conversão ascendente com absorção de energia devido a dois fótons de bombeio, com coeficiente angular igual a 2,1 e em 480 nm com coeficiente angular igual a 2,7 indicando a absorção de energia devido a três fótons de bombeio. A emissão em 650 nm só foi detectada para potências de bombeio acima de 10,0 mW, apresentando uma emissão devido à conversão ascendente pela absorção de energia devido a dois fótons de bombeio ou pela relaxação cruzada entre os níveis do íon  $Tm^{3+}$ , com coeficiente angular igual a 2,0 até a potência de 50,0 mW. Neste mesmo intervalo de

potência de bombeio as emissões em 480 nm e 800 nm apresentam uma diminuição no coeficiente angular para 1,6 e 1,0 respectivamente. Esta redução tem sido atribuída à saturação da absorção pelo  $\text{Yb}^{3+}$  no comprimento de onda de excitação [10].

Para potências acima de 50,0 mW ocorre à segunda redução com os coeficientes angulares iguais a 1,0 e 0,68 para as emissões em  $\lambda = 480$  nm e  $\lambda = 800$  nm respectivamente, os quais estão relacionados com a saturação da população do primeiro nível excitado  ${}^3F_4(\text{Tm}^{3+})$  pelo esvaziamento da população do estado fundamental  ${}^3H_6(\text{Tm}^{3+})$  do íon  $\text{Tm}^{3+}$  devido ao eficiente processo de transferência de energia do íon  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ . Da tabela 7.1, vemos para a amostra contendo 2,0% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , a razão entre o número de íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  é da ordem de 3,9 o que favorece a conversão ascendente devido transferência de energia  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ . Para a validação destas suposições, efetuamos as medidas de transmitância em função da potência de bombeio no comprimento de onda 976 nm e do tempo de vida do nível  ${}^3H_4(\text{Tm}^{3+})$  emitindo em 800 nm para a amostra dopada com 0,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , mostrado na figura 8.4.

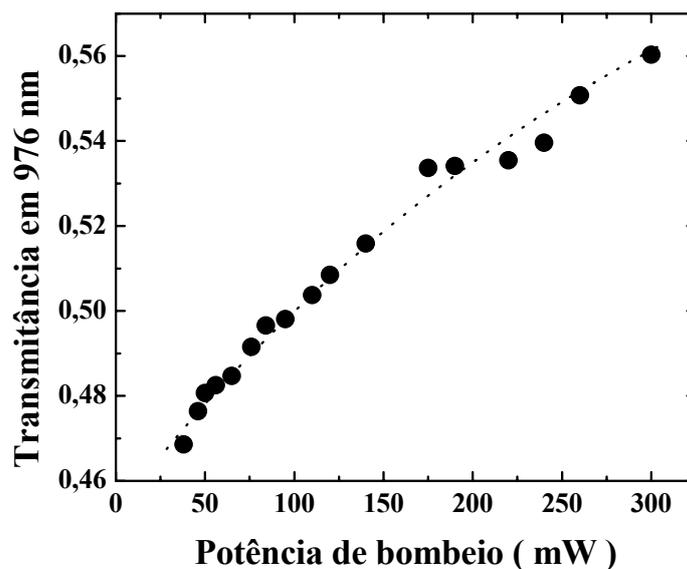


Figura 8.4 : Transmitância em função da potência de bombeio para a amostra co-dopada com 2% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

A Figura 8.5 mostra os valores do tempo de vida em função da potência de bombeio.

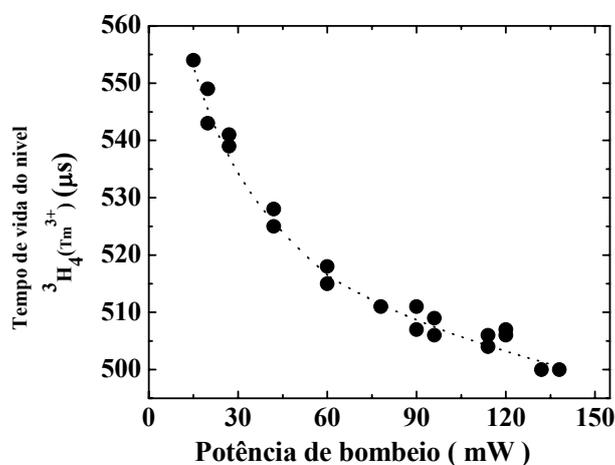


Figura 8.5 Tempos de vida do nível  ${}^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$  em função da potência de bombeio.

Assim, nas figuras 8.4 e 8.5, os efeitos da saturação da absorção são claramente observados através da variação da transmitância e dos valores dos tempos de vida em função da potência de bombeio. Comportamentos similares foram obtidos para as amostras co-dopadas com 2% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e 1,5 e 2,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , conforme mostra a figura 7.8. Examinando os resultados apresentados nas figuras 8.1, 8.3, 8.4 e 8.5, podemos tirar vantagem destas eficientes emissões luminescentes devido à conversão ascendente de energia da região do infravermelho para a visível e os efeitos da saturação para controlar as emissões nos comprimentos de onda de 480 e 800 nm por meio da potência de bombeio no comprimento de onda de  $\lambda = 976$  nm.

Isto pode ser feito levando-se em consideração que a intensidade relativa das emissões, no visível e no infravermelho, devido à conversão ascendente, em função da potência de excitação, pode ser obtida simultaneamente, registrando os espectros de emissão no intervalo espectral de comprimentos de onda de 400 a 900 nm, nas diferentes potências de excitação.

A figura 8.6 mostra a razão das intensidades emitidas em função da potência de bombeio no comprimento de onda de 976 nm para três concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . R foi definido como a razão da intensidade luminescente integrada centrada no comprimento de onda de 800 nm pela em 480 nm, isto é,  $R = \frac{I(800 \text{ nm})}{I(480 \text{ nm})}$ .

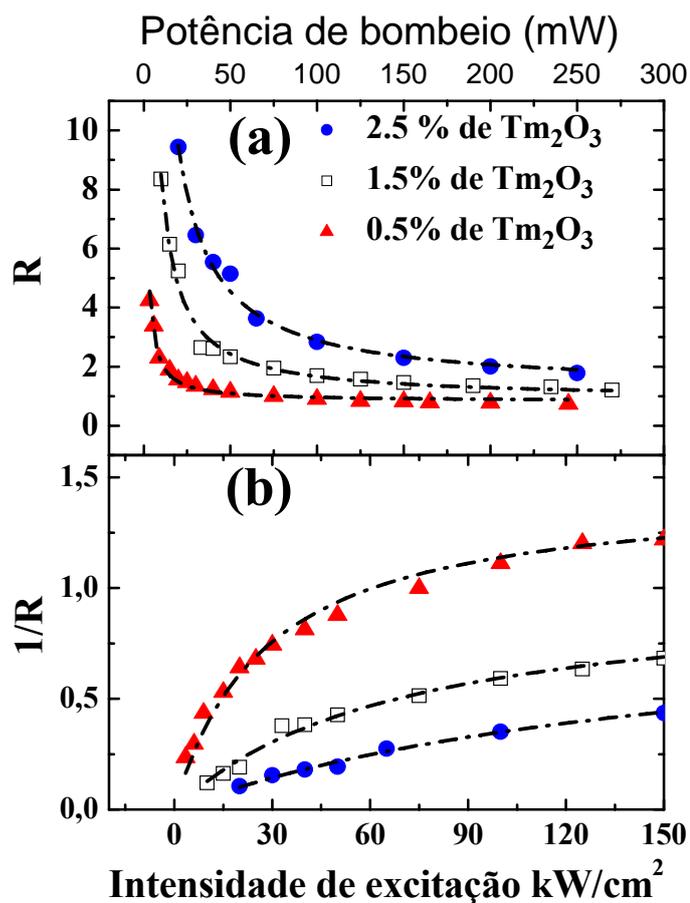


Figura 8.6 - Razão das emissões devido à conversão ascendente de energia. (a)  $R = \frac{I(800\text{nm})}{I(480\text{nm})}$  e (b)  $\frac{1}{R}$ , ambos em função da potência de bombeio.

Os resultados mostram que  $R$  é fortemente dependente da potência de bombeio  $P_e$ , porém para altas concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  a dependência é menos pronunciada. Este fato é devido ao processo de relaxação cruzada que ocorre entre os íons  $\text{Tm}^{3+}$  e ao

eficiente processo de transferência de energia  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ , quando a concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  é alta.

Dos valores da tabela 7.1 podemos observar que a amostra com 2,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  apresenta uma densidade de íons  $\text{Tm}^{3+}/\text{cm}^3$  da ordem de cinco vezes maior que a amostra com 0,5%, o que favorece o processo da relaxação cruzada entre os íons  $\text{Tm}^{3+}$  quando a concentração é alta, levando a uma atenuação da fluorescência nos comprimentos de onda de 480 e 800 nm e aumentando a emissão em 1,8  $\mu\text{m}$ .

Outro fato que podemos observar para amostras com altas concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  é que a densidade de íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  tornam-se quase iguais, favorecendo a transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Tm}^{3+}$  diminuindo a população de íons  $\text{Yb}^{3+}$  no estado excitado e, portanto reduzindo o efeito de saturação mostrado na figura 8.6, porém aumentando as taxas de relaxação cruzada de energia conforme podemos observar pela redução das emissões luminescentes nos comprimentos de onda de 480 e 800 nm.

Para as amostras com 0,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  temos uma população de íons  $\text{Yb}^{3+}$  da ordem de quatro vezes maior do que de íons  $\text{Tm}^{3+}$ , o que favorece a conversão ascendente, devida à fraca relaxação cruzada.

Na figura 8.6 temos a dependência de R em função da potência de bombeio. Efetuando a derivada de R em relação à potência, observamos que para baixas potências de excitação ( $< 60$  mW), a variação de 1 mW na potência de bombeio representa uma variação em R de  $\Delta R \cong 0,5$ . Esta grande sensibilidade na variação de R permite através de um sistema de medida de alta precisão, detectar variações da ordem de microwatt na potência de bombeio.

Para potências de bombeio acima de 60 mW, a variação de 1 mW na potência de bombeio corresponde a uma variação em  $\Delta R \cong 0,001$ , o que significa que para o mesmo sistema de medida podemos detectar apenas variações da ordem de décimo de

miliwatt na potência de bombeio. As amostras LSCAS dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  apresentaram a comutação das intensidades luminescentes à temperatura ambiente, o que dispensa sistemas complementares, ou de aquecimento ou de resfriamento, muitas vezes sofisticados e dispendiosos, é a grande vantagem que este material apresenta..

A figura (8.6)-b mostra a dependência de  $1/R$  em função da intensidade de excitação na qual uma melhor visualização é obtida para a menor concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  quando comparada ao gráfico de  $R$  versus  $P_e$ . Este processo de comutação depende das concentrações dos íons luminescentes  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  e da eficiência do nível emissor do  $\text{Tm}^{3+}$ .

Analisando a figura 8.6-b, a única amostra que atinge o valor  $R < 1$  é aquela co-dopada com 2,0% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Assim, o efeito da comutação entre as emissões luminescentes ocorre mais precisamente nessa amostra. A potência de bombeio para  $R=1$  é 75 mW, o que corresponde a  $39,4 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ .

## Conclusão

O processo de comutação das emissões luminescentes dos comprimentos de onda de 480 e 800 nm é dependente da relação entre as concentrações dos dopantes, os sesquióxidos  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  na matriz vítrea LSCAS, e da eficiência quântica dos níveis emissores do íon  $\text{Tm}^{3+}$ . Para que ocorra comutação de luminescência de comprimento de onda de emissão os resultados apresentados sugerem alguns procedimentos, a seguir:

Em sistemas co-dopados onde o processo de transferência de energia é devido à excitação do íon doador  $\text{Yb}^{3+}$ , é necessário que a energia dos níveis do íon aceitador seja

ressonante ou quase ressonante com a do íon doador para que a transferência de energia seja eficiente;

A luminescência do íon doador não pode ser completamente atenuada, pois a transferência de energia do íon doador para o íon aceitador deve ser dependente da potência de bombeio  $P_{in}$ , por meio do efeito de saturação da absorção dos íons  $Yb^{3+}$  no comprimento de onda de bombeio;

As concentrações dos íons  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  não podem ser suficientemente altas, pois os efeitos da saturação estão sempre presentes (independente de concentração) e ela deve ser dependente da potência de excitação.

Obtivemos um resultado notável que foi a comutação das intensidades luminescentes das emissões nos comprimentos de onda de 480 e 800 nm dos níveis de energia  $^1G_4(Tm^{3+})$  e  $^3H_4(Tm^{3+})$  do íon  $Tm^{3+}$  respectivamente, através do controle da potência de bombeio e da concentração dos íons dopantes  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ .

Estes resultados abrem as possibilidades do uso da matriz vítrea LSCAS dopados com íons terras raras para o desenvolvimento de meios ativos e ou passivos, de sistemas comutadores de comprimentos de onda em um grande intervalo da região espectral para aplicações tecnológicas, por exemplo, no desenvolvimento de sensores ópticos e na indústria de comunicação e informação.

Os resultados destes estudos também mostraram a geração de uma intensa emissão luminescente azul, no comprimento de onda de 480 nm através do mecanismo de conversão ascendente de energia na matriz vítrea LSCAS, isentos de  $OH^-$  e dopados com íons  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  cujo potencial de aplicação tecnológica é o desenvolvimento do laser azul.



Figura 8.7 - Fotografia da amostra co-dopada com 2% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

A Figura 8.7 mostra a emissão azul da amostra dopada que contém 2,0% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e 0,5% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , bombeada por um laser de Nd: YAG no comprimento de onda de  $1,064 \mu\text{m}$ .

## REFERÊNCIAS

1. N. Rakov, G.S. Maciel, M.L. Sundheimer, S.L.D. Menezes, A.S.L. Gomes, Y. Messaddeq, F.C.Cassanjes, G. Poirier, and S.J.L. Ribeiro, *J. Appl.Phys.* **92**, 6337(2002).
2. P.V. Santos, M.V.D. Vermelho, E.A. Gouveia, M.T. de Araújo, A.S. Gouveia-Neto, F.C. Cassanjes, S.J.L. Ribeiro e Y. Messaddeq, *J. Appl. Phys.* **90**, 6550 (2001).
3. D. Jaque, G. Sole, L. Macalik, J. Hanuza, and A. Majchrowski, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 011920 (2005).
4. Q.Y. Zhang, T. Li, X.H. Ji, and S. Buddhudu, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 171911(2001)

5. Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers, edited by M.F. Digonnet, Dekker, New York, 19 (2001).
6. M.O. Ramirez, D. Jaque, L.E. Bausa, I.R. Martin, F. Lahoz, E. Cavalli, A. Speghini, and M. Bettinelli, *J. Appl. Phys.*, **97**, 093510 (2005).
7. Jacinto, C., Messias, D.N., Andrade, A.A., Lima, S.M., Baesso, M.L., and Catunda, T., *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 3582 (2006).
8. Auzel, F., *J. Lumin.*, **45**, 341 (1990)
9. J.C. Wright, in *Radiationless Process in Molecules and Condensed Phases*, edited by F.K. Fong, Springer, New York, 15, 238 (1976).
10. Qin, G.S., Qin, W.P., Wu, C.F., Huang, S.H., Zhao, D., Zhang, J.S., and Lu, S.Z., *Opt. Commun.*, **242**, 215 (2004).

# Capítulo IX

## **9 - Resultados e discussão: Desenvolvimentos de novos materiais, estudos preliminares e perspectivas de trabalhos futuros.**

### **Introdução**

Neste capítulo apresentaremos os resultados iniciais obtidos no estudo do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e isentos de  $\text{OH}^-$ , dopados com os sesquióxidos  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , devido ao grande interesse de aplicação tecnológica das emissões na região espectral do infravermelho médio na área biomédica.

Outro trabalho iniciado foi o desenvolvimento de um novo vidro, onde alteramos a composição básica do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica,

com a introdução do elemento de transição titânio na forma de óxido metálico  $\text{TiO}_2$ , substituindo ao  $\text{MgO}$ .

## **9.1 - Estudo de transferência de energia entre os íons $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}$ em matriz vítrea LSCAS**

A espectrometria de lente térmica foi a ferramenta utilizada para investigar os processos de transferência de energia entre os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e isentos de  $\text{OH}^-$ .

Os resultados preliminares mostraram que o sinal de lente térmica normalizado pela potência absorvida,  $\Theta$ , e conseqüentemente o calor gerado na amostra, aumenta com o aumento da concentração do dopante  $\text{Ho}^{3+}$  no vidro, conforme ilustra a figura 9.1. Examinando estas tendências de aumento linear podemos verificar a influência do processo de transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Ho}^{3+}$  sobre os valores de  $\Theta$ , e conseqüentemente sobre a geração de calor. O íon  $\text{Yb}^{3+}$  foi escolhido como sensibilizador do  $\text{Ho}^{3+}$  devido mais uma vez a sua alta seção de choque de absorção ao laser de bombeio, pequeno defeito quântico de luminescência, ausência de absorção de estado excitado e eficiente transferência de energia. Um modelo baseado nas equações de taxa, o qual considera os níveis eletrônicos, processos de transferência de energia e valores do tempo de vida dos níveis envolvidos, podem reproduzir a curva obtida para o sinal da lente térmica normalizado pela potência absorvida  $\Theta$  em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . E então, valores e eficiências quânticas podem ser determinados.

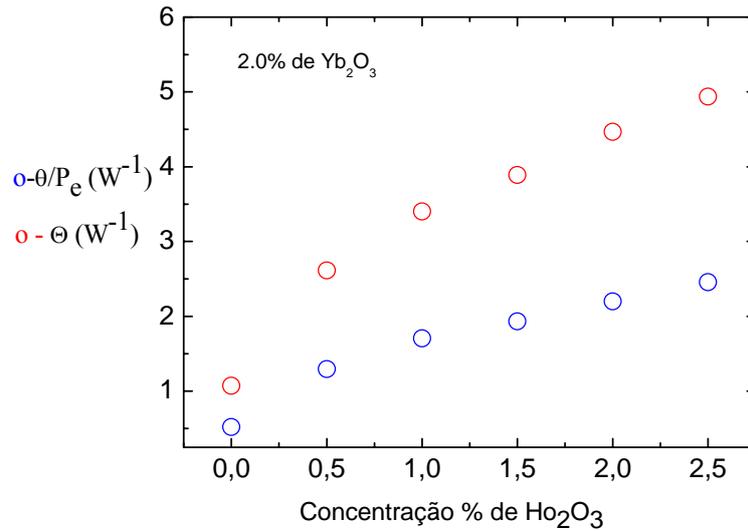


Figura 9.1 – Valores de  $\theta/P_e$  e  $\theta$  para a amostra com 2% de  $Yb_2O_3$  em função da concentração de  $Ho_2O_3$ .

Figura 9.1: Mostra o deslocamento de fase normalizado (o) pela potência de excitação  $P_e$  e (o) pela potência absorvida  $P_{abs}$ , versus as concentrações de  $Ho_2O_3$ , com excitação em  $\lambda=976$  nm.

A Figura 9.2 mostra os mecanismos de transferência de energia no sistema  $Yb^{3+}/Ho^{3+}$ . Ao excitarmos o íon  $Yb^{3+}$ , este transfere energia para o íon  $Ho^{3+}$ , passo a passo.

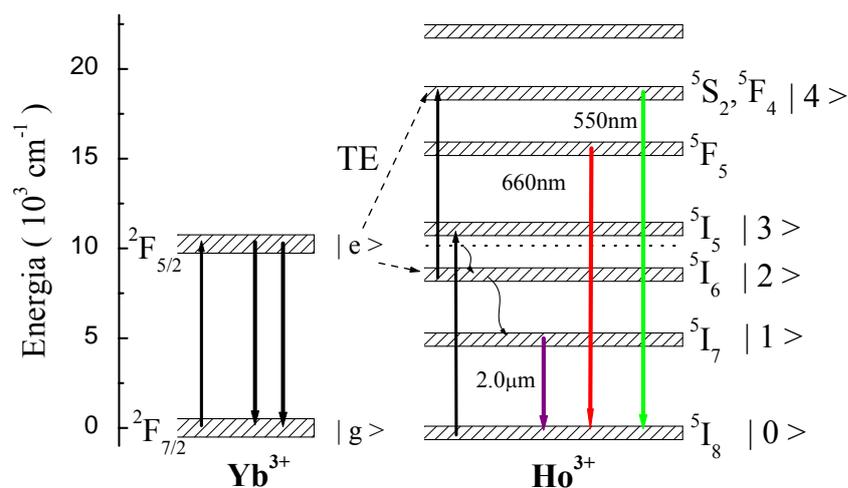


Figura 9.2 diagrama simplificado de níveis do sistema  $Yb^{3+} - Ho^{3+}$ .

Estes processos podem ser representados indicando os estados iniciais e finais dos íons, como segue:

${}^2F_{\frac{5}{2}}(\text{Yb}^{3+}), {}^5I_8(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{\frac{7}{2}}(\text{Yb}^{3+}), {}^5I_5(\text{Ho}^{3+})$ , é o primeiro passo de transferência de energia;

O íon  $\text{Ho}^{3+}$  no estado  ${}^5I_5(\text{Ho}^{3+})$  pode decair para o nível  ${}^5I_6(\text{Ho}^{3+})$  com emissão de fônon para a matriz vítrea ou pode absorver energia do íon  $\text{Yb}^{3+}$  no estado excitado  ${}^2F_{\frac{5}{2}}(\text{Yb}^{3+})$  e alcançar os níveis excitados  ${}^3S_2(\text{Ho}^{3+})$  e  ${}^3F_4(\text{Ho}^{3+})$  de onde decai radiativamente para o nível fundamental emitindo em  $\lambda = 550$  e  $660$  nm. O nível  ${}^5I_6(\text{Ho}^{3+})$  relaxa não radiativamente com emissão de fônon para a matriz vítrea para o nível  ${}^5I_7(\text{Ho}^{3+})$  e a partir deste nível ocorre decaimento radiativamente para o nível fundamental  ${}^5I_8(\text{Ho}^{3+})$ , dando origem a emissão no comprimento de onda de  $2,0 \mu\text{m}$ , que é de grande interesse em nossa pesquisa visando o desenvolvimento de meios ativos para laser de estado sólido com aplicação na área biomédica. Nestes estudos iniciais obtivemos o espectro de emissão de duas amostras, bombeados por um laser de titânio safira de emissão contínua sintonizado no comprimento de onda de  $976$  nm. Estas medidas preliminares foram efetuadas com potência de excitação variando de  $150$  a  $250$  mW e mostrou que a transferência de energia passo a passo do íon  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Ho}^{3+}$  foi eficiente, resultando em conversão ascendente de energia do infravermelho para o visível.

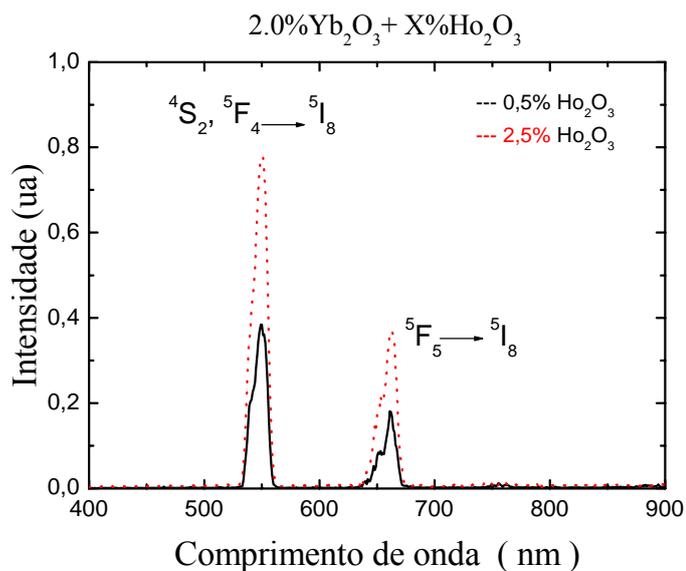


Figura 9.3 Espectro de emissão no visível do íon Ho<sup>3+</sup> com excitação em  $\lambda=976$  nm.

Os estudos do sistema Yb<sup>3+</sup>/ Tm<sup>3+</sup> serão as bases para buscar as condições ótimas no sistema Yb<sup>3+</sup>/ Ho<sup>3+</sup> para desenvolver mecanismos de comutação de intensidades de comprimento de onda na região visível e no infravermelho próximo para aplicações, por exemplo, na indústria de comunicação e sistemas de comunicação óptica e também para obter a emissão na região espectral do infravermelho médio 2,0  $\mu$ m pela saturação dos níveis  ${}^5F_{4,3,2,1}(\text{Ho}^{3+})$  e  ${}^5S_2(\text{Ho}^{3+})$  pela conversão ascendente de energia, povoando assim o nível  ${}^5I_7(\text{Ho}^{3+})$  responsável pela emissão. Esta emissão tem particular aplicação na área biomédica.

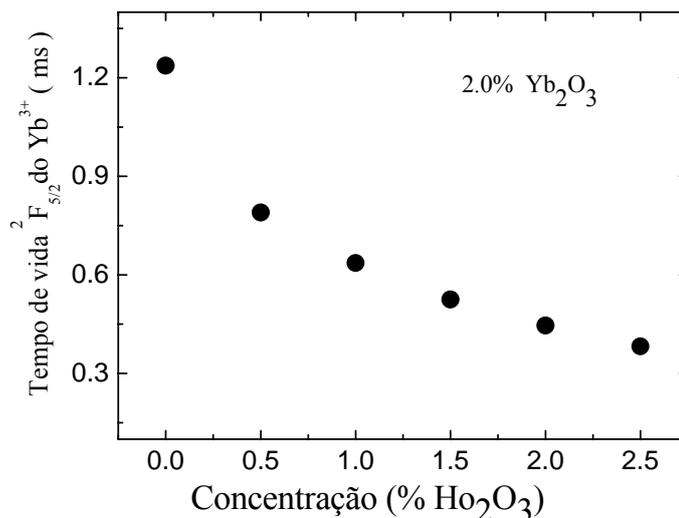


Figura 9.4 Tempos de vida do nível  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$  em função da concentração de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O tempo de vida do nível  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$  do íon doador de energia Yb<sup>3+</sup> mostrou forte dependência com a concentração de íon Ho<sup>3+</sup> conforme mostra a figura 9.4. A sua diminuição com o aumento da concentração do íon Ho<sup>3+</sup> mostra a sua eficiência como doador de energia.

Os dados da figura 9.1(o) mostram claramente que o parâmetro  $\frac{\theta}{P}$  aumenta com o aumento da concentração de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evidenciando uma maior conversão da radiação incidente em calor. Este comportamento é similar às amostras co-dopadas com Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde para altas concentrações ocorre a saturação da população de certos níveis excitados favorecendo a transferência de energia através da relaxação cruzada entre os íons Tm<sup>3+</sup>, assistidas por fônons.

## 9.2 - Desenvolvimento do vidro LSCAS dopado com dióxido de titânio - (Ti : LSCAS).

Dentro dos propósitos de pesquisar novos materiais vítreos para aplicação tecnológica no desenvolvimento de meios ativos para laser, inspiramos no sistema do laser titânio safira, durante a realização de medidas experimentais, para tentarmos produzir o meio ativo titânio-LSCAS em analogia aos sistemas Nd: YAG e Nd: Glass onde o íon ativo  $\text{Nd}^{3+}$  se encontra incorporado em um cristal e em um vidro, respectivamente. Estudando os constituintes do vidro LSCAS, vimos que em sítios intersticiais octaédrico com índice de coordenação 6 o íon  $\text{Mg}^{2+}$  apresentava um raio iônico de 0,072 nm[1]. Segundo Shannon [2], nos mesmos sítios, o titânio no estado ionizado  $\text{Ti}^{3+}$  apresenta um raio iônico de 0,067 nm. O vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica apresenta na sua composição 4,1% em massa de MgO. Partindo do pressuposto que o íon  $\text{Ti}^{3+}$  fosse o substituinte do  $\text{Mg}^{2+}$  nos sítios intersticiais, introduzimos a mesma porcentagem em massa de  $\text{TiO}_2$  e excluímos o MgO da composição inicial do vidro LSCAS para a primeira amostra preparada. Outras duas amostras foram preparadas, tendo uma delas com 2,6% de MgO e 1,5% de  $\text{TiO}_2$  e a outra, 1,5% de MgO e 2,6% de  $\text{TiO}_2$ , mantendo os demais constituintes do vidro LSCAS inalterados. A massa atômica do Mg é 24,305 g/mol e a sua eletronegatividade 1,2; a do titânio de 47,88 g/mol e 1,3 respectivamente. Esta substituição implica aproximadamente dois íons de  $\text{Mg}^{2+}$  substituídos por apenas um de  $\text{Ti}^{3+}$ , o que possibilitaria a inclusão de todos os íons  $\text{Ti}^{3+}$  nos sítios ocupados pelos íons  $\text{Mg}^{2+}$ , a priori.

O processo de fusão para a obtenção dos vidros foi efetuado segundo a metodologia descrita na seção 5.1. O resultado foi à obtenção de amostras de vidro de

boa qualidade óptica, não apresentando cristalização. Assim, obtivemos pela primeira vez o vidro  $\text{Ti}^{3+}$ : LSCAS.

## Resultados preliminares

A figura 9.5 mostra o espectro de absorção óptica de três amostras com concentrações diferentes de  $\text{TiO}_2$ . A absorção em torno de 350 nm é devido ao íon  $\text{Ti}^{3+}$  [3].

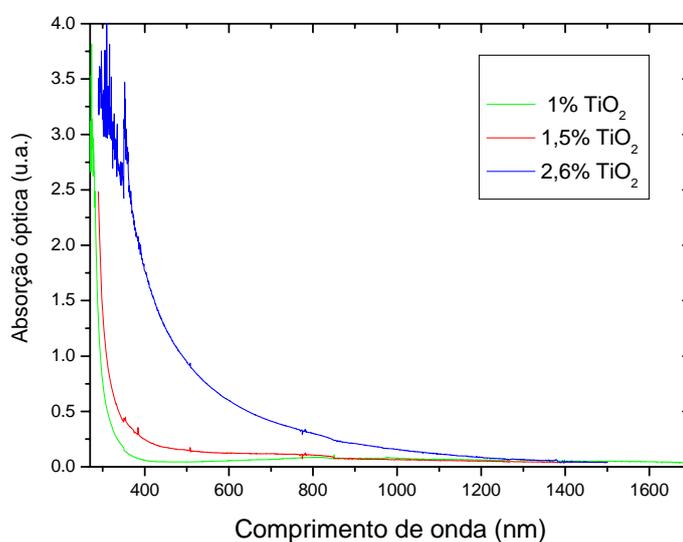


Figura 9.5 mostra o espectro de absorção para as amostras dopadas com X% de  $\text{TiO}_2$  e (4,1-X)% de  $\text{MgO}$ , com X = 1,0; 1,5 e 2,6.

A figura 9.6 mostra o espectro de emissão do vidro base e das amostras dopadas com 1,0%; 1,5% e 2,0% de  $\text{TiO}_2$  quando excitadas pela banda de emissão de um laser de  $\text{Kr}^+$  de comprimentos de onda entre 337,5 a 356,4 nm.

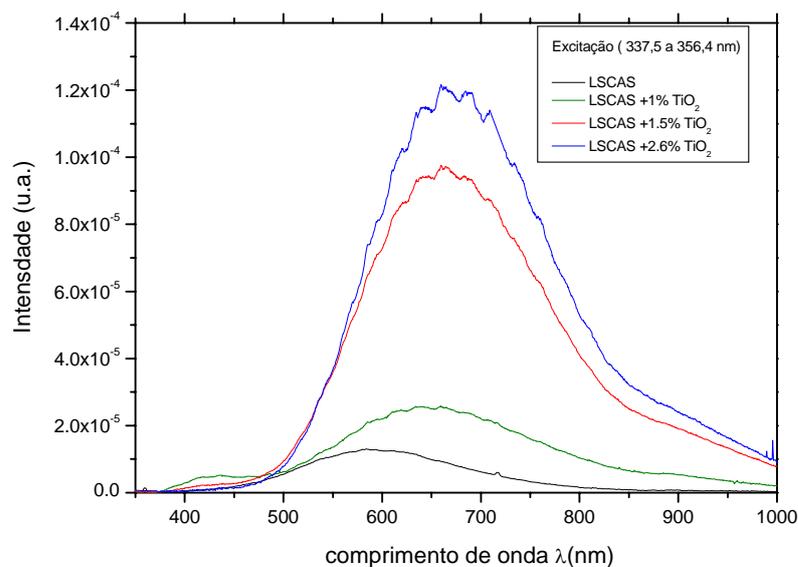


Figura 9.6 mostra o espectro de emissão das amostras excitado por um laser de  $\text{Kr}^+$ .

Para a medida do tempo de vida radiativo, foi monitorada a emissão da amostra no comprimento de onda de 650 nm. A excitação foi feita por um laser de  $\text{Kr}^+$  de emissão contínua nos comprimentos de onda entre 337,5 a 356,4 nm. A amostra utilizada possuía uma concentração de 2% de  $\text{TiO}_2$ . O tempo de vida apresentou um valor da ordem de 170  $\mu\text{s}$  a temperatura ambiente, aumentando o seu valor até 2000  $\mu\text{s}$  quando a temperatura foi variada da ambiente até 77, conforme mostrado na figura 9.7.

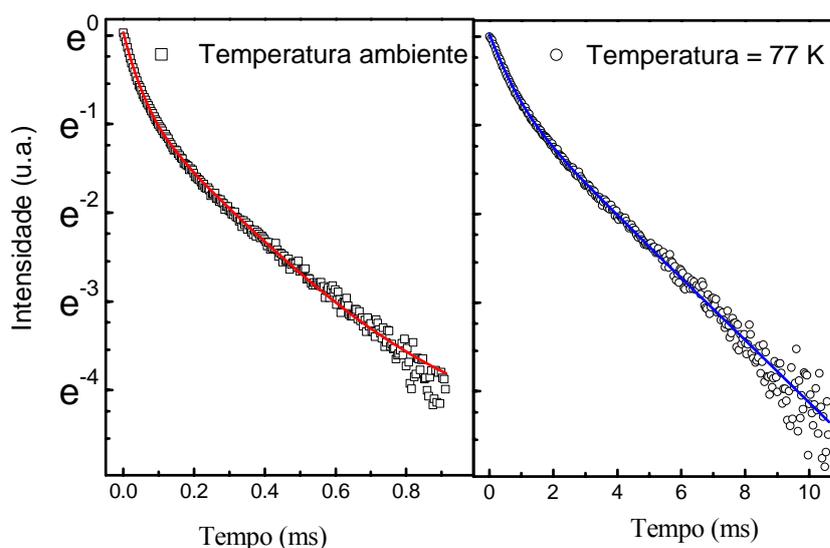


Figura 9.7 Tempo de vida da emissão em  $\lambda = 650$  nm da amostra dopada com 2% de  $\text{TiO}_2$ .

A comparação entre as bandas de emissão do meio ativo cristalino  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  do laser comercial com a do vidro LSCAS dopado com  $\text{TiO}_2$ , mostra que existe um deslocamento da banda de emissão para a região espectral do visível. A figura 9.8 mostra os espectros das emissões à temperatura ambiente, sendo (a) do vidro LSCAS dopado com  $\text{TiO}_2$ , (b) do cristal  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  e (c) a do vidro base LSCAS, todas com excitação pela banda de emissão de um laser de  $\text{Kr}^+$  de comprimentos de onda entre  $\lambda = 337,5$  a  $\lambda = 356,4$  nm. Estes resultados preliminares, principalmente o tempo de vida, que era quase uma ordem de grandeza maior que os relatados pela literatura incentivaram o Coordenador do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos, Dr. Mauro Luciano Baesso a constituir uma equipe altamente qualificada para fazer um estudo minucioso no vidro LSCAS dopado com  $\text{TiO}_2$ . Dos estudos iniciais, resultou a publicação do artigo “Long lifetime of  $\text{Ti}^{3+}$ -doped low sílica calcium aluminosilicate glass” no conceituado periódico *Physical Review Letters* [4].

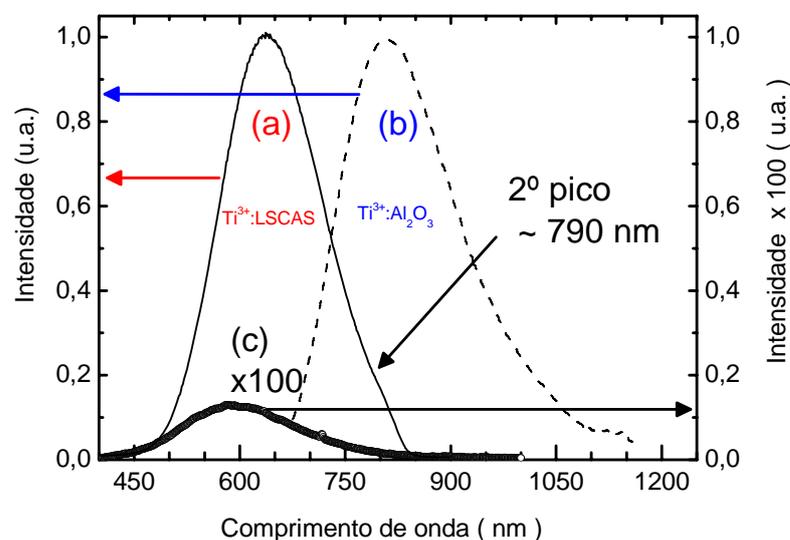


Figura 9.8 Comparação entre as bandas de emissão do cristal  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  e do vidro  $\text{Ti}^{3+}:\text{LSCAS}$ .



Figura 9.9 Fotografia ilustrativa da emissão luminescente do vidro  $Ti^{3+}$ :LSCAS.

## REFERÊNCIAS

1. M. J. Norman, L. D. Morpeth, and J. C. McCallum, *Mat. Sci. and Eng. B* **106**, 257 (2004).
2. Shannon, R.D., *Acta Crystallographica*, A32, 751(1976).
3. S. A. Basun *et al.*, *Phys. Rev. B*, **54**, 6141 (1996).
4. Andrade, L. H. C., Lima, S. M., Novatski, A., Udo, P. T., Astrath, N. G. C., Medina, A. N., Bento, A. C., Baesso, M. L., Guyot, Y., Boulon, G. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **100** 027402 (2008)

# Capítulo X

## 10 – Conclusão

Os resultados experimentais mostraram a versatilidade da matriz vítrea aluminossilicato de cálcio – LSCAS - em incorporarem dopantes tanto da série das terras raras quanto elemento de transição. Devido às propriedades especiais deste vidro em suportar altas cargas térmicas, a sua utilização como meio laser ativo apresenta um grande potencial a ser explorado para emissões na região espectral do infravermelho médio em torno de 2  $\mu\text{m}$  para desenvolver equipamentos para aplicação como bisturi cirúrgico nas áreas biomédicas, em substituição aos equipamentos convencionais.

A matriz vítrea LSCAS co-dopada com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  mostrou potencialidade para utilização de suas emissões luminescentes em duas regiões espectrais: a) do visível, através do mecanismo de comutação da intensidade da luminescência no comprimento de onda para aplicações tecnológicas na indústria da comunicação e informação e b) do infravermelho médio para desenvolvimento de meios ativo laser para aplicação na área biomédica, sensoriamento atmosférico etc.

As amostras codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  mostraram um comportamento similar ao sistema  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . O íon doador de energia  $\text{Yb}^{3+}$  mostrou a sua eficácia transferindo a sua energia para o  $\text{Ho}^{3+}$ , que através do processo de conversão ascendente de energia apresentou emissões na região visível com emissão em 550 e 650 nm. Com o controle das quantidades dos íons doadores e aceitadores incorporados na matriz vítrea pretendemos produzir possíveis meios opticamente ativos ou passivos para aplicação tecnológica específica.

A incorporação do metal de transição  $Ti^{3+}$  na matriz LSCAS indica a possibilidade real de desenvolvimento do meio laser ativo  $Ti^{3+}$ : LSCAS, isto é, um meio laser ativo vítreo que poderá ampliar a escala espectral e de potência além dos conseguidos com o laser de meio ativo cristalino titânio-safira.

## **Perspectivas de trabalhos futuros**

Uma das metas do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos são a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais.

Uma das propostas será o desenvolvimento de vidros dopados com íons da série das terras raras e de metais de transição com a finalidade de conseguir materiais que aliem as excelentes propriedades do vidro LSCAS com propriedades ópticas específicas para aplicações, por exemplo, na indústria da comunicação e na área biomédica, que tem experimentado um grande desenvolvimento com as inovações.

Outra meta será a caracterização completa do vidro LSCAS em função da temperatura, até 500 K, para estabelecer o comportamento de seus parâmetros físicos e termodinâmicos devido a seu potencial para meio ativo de laser de estado sólido.

Finalmente, o objetivo ambicioso será a construção de uma cavidade ressonante para o desenvolvimento de lasers, utilizando os meios ativos para laser de estado sólido, produzidos e estudados por nosso grupo. O sistema de bombeio a ser utilizado será a partir de lasers de diodo para excitação na região espectral do infravermelho próximo.

## Artigos publicados

Highly efficient upconversion emission and luminescence switching from Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped water-free low silica calcium Aluminosilicate glass

**Udo, P.T.**, Astrath, N.G.C., Baesso, M.L., Jacinto, C., Silva, W.F., Rego Filho, F.G., Araujo, M.T.de, Vermelho, M.V.D., *J.of Lumin.*, **128**, 744 (2008).

Long fluorescence lifetime of Ti<sup>3+</sup>-doped low silica calcium Aluminosilicate glass

**Udo, P.T.**, Novatski, A., Astrath, N.G.C., Medina, A.N., Bento, A.C., Baesso, M.L., Andrade, L.H.C., Lima, S.M., Guyot, Y., Boulon, G., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 027402 (2008)

Pump-power-controlled luminescence switching in Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> codoped water-free low silica calcium Aluminosilicate glasses

**Udo, P.T.**, Astrath, N.G.C., Baesso, M.L., Jacinto, C., Vermelho, M.V.D., Gouveia, E.A., Araujo, M.T.de, *Appl. Phys.Lett.*, **91**, 071102 (2007)

Thermal lens study of energy transfer in Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>-co-doped glasses

**Udo, P.T.**, Astrath, N.G.C., Bento, A.C., Catunda, T., Baesso, M.L., Jacinto, C., Vermelho, M.V.D., Araujo, M.T.de, *Opt. Express*, **15**, 9232 (2007).

Thermo-optical properties of iron-doped low silica calcium Aluminosilicate glasses determined by photothermal methods Miura, R. K, **Udo, P.T.**, Rohling, J. H., Falção, E. A., Medina, A. N., Pereira, J. R. D., Bento, A. C., Baesso, M. L., Oliveira, S. L., Nunes, L. A. O., *J. de Physique IV*, **125**, 197 (2005).