

# Roberto Kenji Miura

Influência dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> nas propriedades ópticas e térmicas do vidro aluminosilicato de cálcio fundido a vácuo

Orientador Prof.: Dr. Mauro Luciano Baesso

> Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá Para obtenção do título de Mestre em Física

Maringá - 14 Outubro - 2003.



# Roberto Kenji Miura

# Influência dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> nas propriedades ópticas e térmicas do vidro aluminosilicato de cálcio fundido a vácuo

Este exemplar compreende a redação final da dissertação defendida pelo aluno **Roberto Kenji Miura** 

Maringá, 14 de Outubro de 2003.

Comissão julgadora :

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Prof. Dr. João Carlos Silos de Moraes

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Maringá - Outubro - 2003.

# Roberto Kenji Miura

Influência dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> nas propriedades ópticas e térmicas do vidro aluminosilicato de cálcio fundido a vácuo

Orientador Prof.: Dr. Mauro Luciano Baesso

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá Para obtenção do título de Mestre em Física

Maringá, 14 de Outubro de 2003.

# Dedicatória

Dedico este trabalho que é uma vitória, que poucos chegam neste país de contrastes, a meus familiares em especial a meus pais Hiroshi e Kazue Miura à minha irmã Midori e minha avó Yukį Miura que acreditaram em mim e me apoiaram.

### Agradecimentos

A Deus.

A meus pais Hiroshi e Kazue Miura, à minha irmã Midori, a minha avó Yuki Miura e aos meus avós que estão ausentes.

Aos colegas que me ajudaram durante esta trajetória, em especial à Teresinha e Leonice, Barco, Fernando, Carlos, durante as aulas ; Luiz, Tânia, Daniele, a Lene e Alisson ; ao Jurandir, Elderi, Oscar, Wladimir, Newller, Alcir, Anderson, Evaristo tanto das aulas como nos laboratórios o meu agradecimento, em homenagem dedico estas linhas desta dissertação, por esta conquista. Agradeço a todos que colaboraram direta e indiretamente, pela realização e conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, pela orientação, apoio e incentivo, além da paciência pela conclusão deste trabalho.

Aos Profs. Antônio Carlos Bento, Antônio Medina Neto, José Antônio Palangana, Andrea Paesano Jr., Maurício e Sílvio da U.F.R.S. Porto Alegre, pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos professores da Pós-Graduação.

Aos funcionários do Departamento de Mestrado em Física e da Oficina do DFI.

# Índice

1. Introdução	1
2. Objetivo	5
3. Fundamentos teóricos	
3.1-Teoria do campo ligante	6
3.2Técnicas utilizadas	
3.2.1. Espectrofotometria	13
3.2.1. Espectroscopia de lente térmica	13
3.2.3. Espectroscopia fotoacústica	26
3.2.4. Calor específico	31
4. Preparação das amostras	35
5. Resultados e discussão	
5.1- Vidros obtidos	37
5.2- Espectros de absorção óptica em função do processo de fusão adotado	39
5.2.1. Análise dos espectros de absorção óptica	42
5.3- Resultados obtidos com a espectroscopia de lente térmica	49
5.4- Resultados obtidos com a espectroscopia fotoacústica	55
6. Conclusão	57
Bibliografia	59

iii

### Resumo

O objetivo principal deste trabalho é investigar a influência dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> nas propriedades ópticas e térmicas do vidro aluminosilicato de cálcio fundido a vácuo. Foram preparadas amostras deste vidro dopadas com diferentes concentrações de íons de ferro. As propriedades ópticas e térmicas foram investigadas a partir da combinação de resultados obtidos com diversas técnicas experimentais. A Espectrofotometria foi utilizada para a determinação dos espectros de absorção óptica no visível e no infravermelho próximo; a Espectroscopia de Lente Térmica para a determinação da difusividade térmica e do coeficiente de temperatura do caminho óptico; a Fotoacústica também utilizada para determinar a difusividade térmica; e a Calorimetria de Relaxação Térmica para a determinação dos valores do calor específico. A partir de colaboração externa ao nosso grupo, medidas complementares de Ressonância Paramagnética Eletrônica para detectar a presença de Fe<sup>3+</sup> também foram realizadas. Os resultados mostraram a formação de ferro metálico durante o processo de fusão das amostras, impedindo a obtenção da concentração de ferro desejada. Isto exigiu que a fusão fosse realizada em várias etapas, sendo que em cada uma delas parte do vidro era cortada para que pudesse ser analisada. Os espectros de absorção óptica foram utilizados para a atribuição das bandas aos íons formados na matriz. Foi observada a formação predominante de Fe<sup>2+</sup>, provavelmente ocorrida em função das condições de fusão adotadas. A combinação da espectroscopia fotoacústica e da lente térmica para determinar a difusividade térmica foi importante, não só para se obter o comportamento adequado deste parâmetro em função do processo de fusão, mas também porque com este resultado e com o valor do calor específico e da densidade das amostras foi determinada a condutividade térmica em função da concentração de íons de ferro. Além disso, foi possível obter o parâmetro ds/dT que sugeriu a ocorrência de mudanças estruturais na amostra, a partir da evidência da diminuição do coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica em função da saída dos íons de ferro do vidro. O procedimento adotado de se combinar técnicas convencionais com métodos de uso mais recentes no estudo de vidros, como é o caso dos métodos fototérmicos, permitiu que se fizesse uma análise de propriedades ainda pouco exploradas na literatura para se avaliar a potencialidade do material desenvolvido. Particularmente para nosso grupo, este aspecto do trabalho é também relevante porque pouco se conhece na literatura em termos dos efeitos que os íons dopantes podem induzir na estrutura do vidro estudado. Finalmente, os resultados apresentados neste trabalho devem ser considerados como um ponto de partida para as futuras teses e dissertações do grupo que tiverem como meta o desenvolvimento de novos vidros fluorescentes. Todas as propriedades tanto ópticas quanto térmicas determinadas foram significativamente dependentes da quantidade de ferro existente na matriz. O controle da pureza da matéria prima é essencial para que se obtenha um meio ativo livre da influência dos íons de ferro, o que contribuirá para o sucesso do emprego dos vidros obtidos para o desenvolvimento de sistemas ópticos, em especial os lasers.

## Abstract

The aim of this work is to investigate the thermal and optical properties of  $Fe^{2+}$  and Fe<sup>3+</sup> doped aluminosilicate glasses melted under vacuum condition. The glass samples were obtained as a function of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration. The optical and thermal properties were investigated using the following techniques: Conventional UV-VIS and NIR Spectrophotometry to obtain the optical absorption bands; Thermal Lens Spectrometry to measure the thermal diffusivity and the temperature coefficient of the optical length (ds/dT); Photoacoustic Spectroscopy was also used to measure the thermal diffusivity; the Thermal Relaxation Method was used to determine the specific heat. In addition, Electron Paramagnetic Resonance was used to verify the presence of  $Fe^{3+}$  in the glasses. The results showed the formation of metallic iron during the melting process, probable due to the fact that the samples were melted under vacuum condition. As a consequence, the melting procedure was modified and performed in several steps. In each one of them a small part of the sample was cut for subsequent analysis. The optical absorption spectra were used to assign the optical absorption bands to the ions formed in the glass. The result showed that Fe<sup>2+</sup> was the dominant oxidation state. The use of Thermal Lens Spectrometry and Photoacoustic Spectroscopy to measure the thermal diffusivity allowed us to obtain a more accurate value for this parameter as a function of the iron concentration. Than, using the measured specific heat and the density, the thermal conductivity as a function of the iron concentration was obtained. It was also possible to obtain the temperature coefficient of the optical path length. The decrease in the value of this parameter with the reduction of the iron concentration in the sample suggested the occurrence of structural changes in the glasses, since ds/dT depends on the temperature coefficient of the electronic polarizability of the sample. The adopted procedure of using photothermal techniques allowed us to measure the thermal and optical properties of the doped glasses. This aspect of the work may help the evaluation of the iron ions effect in the glass structure. Finally, the results of this work indicate that future development of new fluorescent glasses should consider the presence of impurities in the samples. The quality of the raw material is essential to obtain an active medium free from the influence of the iron ions, increasing the possibility of using the developed glasses in optical systems.

### 1. Introdução

O maior desafio tecnológico atual envolvendo a aplicação de laser na medicina é a obtenção de materiais transparentes na região do infravermelho (IV) médio no intervalo entre 1,8 µm e 3,0 µm [1-5]. Nesta região espectral, tanto a água quanto os tecidos biológicos têm bandas de absorção óptica intensas que podem ser utilizadas como centro absorvedor de radiação, permitindo que o corte e a remoção dos tecidos via laser possam ser realizados com maior precisão e com menor risco de contaminação. O desenvolvimento destes lasers está ainda em fase incipiente, principalmente porque nesta região espectral a maioria dos materiais candidatos para serem utilizados como meio ativo apresenta absorção óptica provocada pela presença de OH<sup>-</sup> em suas estruturas. Isto faz com que a fluorescência dos elementos dopantes seja em sua grande parte reabsorvida pela matriz e convertida em energia térmica, não fornecendo assim um meio ativo eficiente.

Para se obter laser no infravermelho médio com potência alta seria necessário que o meio ativo fosse de vidro. Este material, em princípio, poderia suportar as variações térmicas que podem ocorrer durante a operação do laser no regime de alta potência. Atualmente, lasers para esta região espectral são feitos a partir de cristais ou de vidros fluoretos. Dentre os fatores limitadores para o uso de cristais pode-se apontar o tamanho do meio ativo, uma vez que é mais difícil produzir monocristais. Por outro lado, a limitação dos vidros fluoretos está relacionada à baixa resistência e facilidade de cristalização destes materiais, inviáveis em um ambiente hostil, como é a cavidade de um laser.

Os lasers de vidro comerciais são obtidos principalmente a partir das famílias dos silicatos e dos fosfatos e operam na região entre 1,0 µm e 1,6 µm. Estes dois sistemas apresentam baixa transmitância na região do infravermelho médio, fazendo com que as emissões dos dopantes (terras raras) no intervalo entre 1,8 µm e 3,0 µm sejam reabsorvidas ou combinadas a partir de processos de transferência de energia, resultando em uma indesejável geração de calor no material. Além disso, a hidroxila presente na maioria destes vidros constitui outro fator que impede a sua utilização para se obter lasers para esta região espectral. Diante dos sistemas existentes e da necessidade de se obter lasers de vidro para esta região espectral para serem utilizados na área biomédica, é imperativo o desenvolvimento de novos vidros com alta transmissão no IV-médio e com melhor

resistência contra choques térmicos e mecânicos, condições ideais para a operação de um laser. Este tem sido um dos principais temas de estudo do nosso grupo. Em trabalhos anteriores, a partir do desenvolvimento do vidro aluminosilicato de cálcio fundido a vácuo e dopado com íons terras raras, foram obtidas importantes linhas de emissão em vários comprimentos de onda nesta região espectral, indicando que os materiais desenvolvidos são candidatos para o desenvolvimento de novos lasers para região do IV-médio [3]. O procedimento adotado de preparar a amostra em atmosfera controlada diminui a influência da água estrutural, o que aumenta a transmitância deste material no infravermelho médio para até aproximadamente 5,0 µm, semelhante à transmitância da safira. Com estas características, este vidro torna-se ainda candidato para aplicações tais como janela óptica e filtro de absorção óptica.

Nos trabalhos desenvolvidos pelo grupo foi observado que as emissões no infravermelho médio eram significativamente dependentes da pureza da matéria prima utilizada [6]. Em vários casos, em que não foram utilizados compostos ultrapuros as amostras apresentaram diminuição significativa tanto na emissão fluorescente como no tempo de vida do estado excitado do nível de interesse para laser. Um exemplo foi o que ocorreu com as amostras dopadas com os íons Tm<sup>3+</sup>, nas quais o tempo de vida fluorescente foi aproximadamente 60% menor quando a matéria prima utilizada não era procedente de compostos com alto grau de pureza [6]. Historicamente, sabe-se que os íons de ferro são os principais responsáveis pelas cores esverdeadas dos vidros comerciais. Estes íons são contaminantes indesejáveis da matéria prima empregada, e fazem com que as propriedades ópticas do produto final pretendido sejam significativamente modificadas.

Com a configuração eletrônica (Ar)  $4s^23d^6$ , o ferro pode ser encontrado em vidros nos estados de oxidação  $Fe^{2+}$  (d)<sup>6</sup> e  $Fe^{3+}$  (d)<sup>5</sup> [7]. A quantidade relativa  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  e suas respectivas coordenações locais determinam as propriedades ópticas do vidro final obtido. Os íons  $Fe^{2+}$  geralmente predominam em condições redutoras de fusão, enquanto o  $Fe^{3+}$  é formado em condições oxidantes. O envolvimento local do ferro em vidros tem sido estudado a partir da combinação de várias técnicas, principalmente as espectroscópicas, que aliadas à teoria do campo ligante podem auxiliar na identificação da possível simetria local dos íons dopantes. Nestes estudos, observou-se que nos vidros os íons  $Fe^{2+}$  podem ser encontrados tanto na simetria tetraédrica quanto na octaédrica. O envolvimento local do

 $Fe^{3+}$  é controvertido porque as bandas de absorção geradas por este íon são fracas e ocorrem em comprimentos de onda muito próximos. Além disso, as bandas do  $Fe^{3+}$  no visível podem misturar-se com as provenientes dos íons  $Fe^{2+}$ , que ocorrem em 1050 nm, e com as bandas de transferência de carga do ultravioleta, que podem ocorrer a partir dos ligantes (rede) para o íon de ferro. Com a não resolução nos picos das bandas dos íons  $Fe^{3+}$ , torna-se difícil decidir sobre a simetria local desses íons nos vidros.

Um dos estudos pioneiros sobre ferro em vidros foi realizado por Weyl em 1951 [8], enquanto Bamford e Hudson [9] revisaram o tema em 1965. Em uma série de trabalhos, Bamford investigou as propriedades dos íons de ferro em vidros de silicatos, boratos e fosfatos [10-13]. Foi observado nestes trabalhos que em silicatos as bandas de absorção óptica em 380, 425 e 440 nm são provenientes dos íons Fe<sup>3+</sup> em simetria octaédrica. O referido autor notou ainda que devido à difícil solubilidade, os vidros boratos incorporam os íons Fe<sup>3+</sup> em sua estrutura na forma de colóides, resultando em cores para os vidros que variam entre o amarelo, o marrom e o marrom avermelhado. Para os fosfatos, foi observado que as bandas deste íon estão localizadas em torno de 505 e de 710 nm.

Fenstermacher [14], White [15] e France e Carter [16] investigaram a estrutura local dos íons de ferro a partir da fusão dos vidros em condições redutoras. Eles observaram que a banda de absorção em 1050 nm aumenta significativamente nesta condição redutora de fusão, indicando que a mesma é proveniente dos íons Fe<sup>2+</sup>. A teoria do campo ligante prevê uma transição to tipo  ${}^{5}\Gamma_{5}(D) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{3}(D)$  para o ferro divalente em simetria octaédrica em torno de 1000 nm [17-23], e uma outra transição para a simetria tetraédrica,  ${}^{5}\Gamma_{3}(D) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{5}$ (D), em torno de 2000 nm. Um ponto importante dos trabalhos destes autores foi a não observação das bandas em 380, 425 e 440 nm nas amostras preparadas em condição redutora, indicando a não formação ou pequena fração dos íons Fe<sup>3+</sup> na amostra.

Um outro ponto a ser considerado é que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra podem ser detectados a partir de experimentos de fotoluminescência. Estes íons se presentes no vidro, induzem uma banda de emissão fluorescente em torno de 640 nm [15].

Finalmente, as observações encontradas na literatura têm demonstrado que os íons  $Fe^{3+}$  em vidros silicatos podem se apresentar em dois arranjos tetraédricos: no primeiro, como FeO<sub>4</sub> tetraédrico atuando como formador de rede por meio da ligação covalente Fe-O-Si; no segundo, que ocorre em vidros com grande conteúdo de componentes alcalinos,

estes íons comportam-se como um tetraédrico complexo quase molecular dissolvido no vidro, o que é em geral mais difícil de ser analisado.

Portanto, o que se pode observar é que para a análise da influência dos íons de ferro nos vidros, é necessária a utilização de várias técnicas experimentais, aliadas à previsão da teoria do campo ligante.

Considerando as nossas observações anteriores de que os íons de ferro interferem nas propriedades de emissão fluorescentes dos vidros preparados com terras raras, e que o objetivo maior é obter materiais com alta taxa de emissão, decidimos neste trabalho investigar a influência dos íons de ferro sobre as propriedades ópticas do vidro aluminosilicato de cálcio que temos utilizado como matriz para os vidros dopados. Para o estudo, foram preparadas amostras deste vidro dopadas com diferentes concentrações de íons de ferro. As propriedades ópticas e térmicas das amostras foram investigadas a partir da combinação dos resultados obtidos com diversas técnicas, entre elas as Espectroscopias de Transmissão, Fotoacústica, Lente Térmica e de Calorimetria.

### 2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é investigar a influência dos íons de ferro nas propriedades ópticas e térmicas do vidro aluminosilicato de cálcio preparado em atmosfera controlada.

Os objetivos específicos são:

- preparar amostras do referido vidro a vácuo e com diferentes concentrações de ferro;

- realizar medidas de espectrofotometria para detectar as possíveis bandas de absorção das amostras e o possível envolvimento estrutural dos íons de ferro nas amostras;

 realizar medidas com a espectroscopia fotoacústica e com a espectroscopia de lente térmica para avaliar o efeito da dopagem sobre a difusividade térmica e o coeficiente de temperatura do caminho óptico das amostras;

- realizar medidas de calor específico para a determinação da condutividade térmica em função da concentração dos íons de ferro;

- combinar estes resultados para avaliar os efeitos destes íons sobre a estrutura do vidro.

#### 3. Fundamentos teóricos

Neste capítulo faremos a descrição dos fundamentos teóricos necessários para a análise dos resultados deste trabalho. Iniciaremos pela teoria do campo ligante que permitirá uma avaliação do envolvimento estrutural dos íons de ferro nas amostras preparadas, e em seguida serão abordados os conceitos relacionados às técnicas utilizadas.

#### 3.1 Teoria do campo ligante

Os íons de ferro fazem parte da família que forma a primeira série dos metais de transição. A introdução destes íons em vidros pode induzir mudanças significativas nas propriedades ópticas destes materiais, e a característica mais marcante é o aparecimento das cores. As transições ópticas podem ocorrer no ultravioleta, no visível e no infravermelho e são provocadas por estes elementos por meio da interação da camada eletrônica 3d com a rede vítrea. As modificações estruturais geradas por esses íons dependem tanto da composição como das condições de fusão adotadas para o preparo das amostras. Uma das maiores dificuldades para avaliar as mudanças nas propriedades ópticas induzidas por esses íons é a sua presença simultânea em diversos estados de valência e coordenação.

Quando introduzidos em um vidro base, os íons dos metais de transição são rodeados pelos ânions dos vizinhos mais próximos, geralmente os oxigênios denominados de ligantes. Dessa interação surgem desdobramentos nos níveis de energia, dando origem às cores. Os novos estados eletrônicos e suas possíveis transições caracterizam as absorções decorrentes. As diferenças de energia entre esses novos estados foram calculadas pela primeira vez por Tanabe & Sugano em 1954 [17]. Para os íons 3d com dois ou mais, até oito, elétrons na última camada, é necessário considerar o acoplamento entre esses elétrons [18]. Para a formulação da teoria do campo ligante foram consideradas as duas simetrias possíveis para estes íons no vidro, a tetraédrica e a octaédrica, além de outros fatores causadores de distorções como raio iônico, polarizabilidade, etc. A figura 3.1 ilustra estes dois arranjos para o caso dos íons de ferro no vidro.



Figura 3.1: Possíveis coordenações dos cátions dos metais de transição em vidros: ( a ) Coodernação tetraédrica, ( b ) Coordenação octaédrica.

Como os níveis são calculados a partir de uma dada configuração eletrônica, é necessário conhecer o estado de oxidação d<sup>n</sup> do íon. O ferro, como mencionamos na introdução deste trabalho, pode ser encontrado em vidros tanto como  $Fe^{2+}$  ou como  $Fe^{3+}$ . O equilíbrio entre estes dois estados de oxidação depende da composição da amostra e da atmosfera de fusão. A remoção do oxigênio pode privilegiar a formação de  $Fe^{2+}$ . Uma observação importante feita por Tanabe e Sugano [17] foi a de que quando a força do campo ligante é aumentada pode ocorrer deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda menores. Isto foi observado ao se comparar vidros óxidos, que têm ligação covalente intensa, com vidros não óxidos que são geralmente formados por ligações iônicas.

Apresentamos nas figuras 3.2, 3.3 e 3.4 os diagramas de níveis de energia de Tanabe e Sugano para as configurações  $(d^4)$ ,  $(d^5)$  e  $(d^6)$ , todos obtidos para a simetria octaédrica. Esses três diagramas contemplam as possibilidades de transição para os dois íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> nas duas simetrias, a tetraédrica ou a octaédrica, uma vez que para a simetria tetraédrica deve-se utilizar a configuração  $(d^{10-n})$ , ou seja, para Fe<sup>2+</sup> octaédrico o diagrama de níveis é o da configuração  $(d^6)$ , enquanto para este íon em simetria tetraédrica, a configuração é a  $(d^4)$ . Isto ocorre porque íons com n e (10-n) elétrons d possuem o mesmo estado fundamental e, portanto têm diagramas de energia similares. É importante mencionar que a complexidade dos diagramas aumenta com o número de elétrons no subnível 3d. Um outro fato é que as regras de seleção proíbem algumas transições entre determinados níveis. A regra de Laporte [18], por exemplo, proíbe transições entre estados que envolvam a excitação de um elétron de um orbital d para outro orbital diferente. Essa regra pode ser quebrada em parte quando o íon é colocado em uma posição na qual sofre a influência de um campo elétrico não perfeitamente simétrico, ou seja, com distorção da simetria regular. As vibrações térmicas existentes contribuem para o relaxamento da regra de Laporte através da mistura de orbitais 3p e 3d. As transições passam a ocorrer, porém com baixa intensidade. Na verdade as intensidades vão depender do grau de mistura entre orbitais 3p e 3d.

Os diagramas foram construídos de modo a terem  $\mathbf{E}/\mathbf{B}$  no eixo das ordenadas e  $\mathbf{D}_q/\mathbf{B}$ nas abscissas. Em que  $\mathbf{E}$  representa as energias dos respectivos níveis;  $\mathbf{D}_q$  é denominado de parâmetro de campo cristalino, definido como:  $\mathbf{10D}_q=\Delta$ , com  $\Delta$  sendo a diferença entre os níveis de energia. O parâmetro  $\mathbf{B}$  assim como o  $\mathbf{C}$ , cuja razão é utilizada como  $\gamma = \mathbf{C}/\mathbf{B}$ , são os conhecidos parâmetros de Racah, que são estimados a partir das integrais radiais da interação eletrostática entre os elétrons da camada 3d e o núcleo. Estes dois parâmetros especificam a separação entre os níveis de energia da respectiva configuração.

Atualmente a nomenclatura utilizada por Tanabe e Sugano para o íon livre apresentada nos diagramas das figuras abaixo, tem sido substituída por aquela obtida a partir da teoria de grupo. A equivalência entre elas é:

 $\Gamma_1 = A_1; \Gamma_2 = A_2; \Gamma_3 = E; \Gamma_4 = F_1; \Gamma_5 = F_2.$ 

No caso de um íon livre com mais de um elétron 3d fica escrito como:

-L momento angular orbital do íon;

-S momento de spin total do íon;

 $-^{2S+1}\Gamma_n(L)$  – designa os níveis de energia;

-  $\Gamma_n(L)$ - indica a degenerescência orbital do nível.

Utilizaremos esses níveis de energia para identificar as transições ópticas em nossas amostras.



Figura 3.2: Níveis de energia para a configuração  $3(d^4)$  (Fe<sup>2+</sup> tetraédrico).  $\gamma = C/B = 4,41$ ; B = 917 cm<sup>-1</sup>. Extraído da ref. 18.



Figura 3.3: Níveis de energia para a configuração  $3(d^5)$  (Fe<sup>3+</sup> octaédrico e tetraédrico).  $\gamma = C/B = 4,73$ ; B = 1015 cm<sup>-1</sup>. Extraído da ref. 18.



Figura 3.4: Níveis de energia para a configuração  $3(d^6)$  (Fe<sup>2+</sup> octaédrico).  $\gamma = C/B = 4,41$ ; B = 917 cm<sup>-1</sup>. Extraído da ref. 18.

A linha vertical em cada diagrama separa as duas aproximações de campo fraco e forte utilizadas por Tanabe e Sugano. No lado esquerdo estão representados os níveis de energia obtidos através da aproximação de campo fraco. Neste caso os níveis são considerados como governados predominantemente pelas interações entre os elétrons 3d,

ou seja, o campo ligante é considerado como um termo de perturbação que abre os níveis do íon livre, mas não induz interação entre eles. Ao contrário, no lado direito do diagrama na aproximação de campo forte, os níveis de energia são governados principalmente pelo campo ligante. Neste caso, a interação eletrostática entre os elétrons 3d é tratada como uma perturbação que abre a configuração de campo ligante, mas não causa mistura de diferentes configurações. Como o interesse neste trabalho são os íons de ferro, a tabela 3.1 mostra os parâmetros para estes íons nas duas coordenações possíveis.

Íon	Coordenação	$\mathbf{B}$ (cm <sup>-1</sup> )
Fe <sup>2+</sup>	Tetraédrica (3d <sup>4</sup> )	917
Fe <sup>2+</sup>	Octaédrica (3d <sup>6</sup> )	917
Fe <sup>3+</sup>	Octaédrica (3d <sup>5</sup> )	1015
Fe <sup>3+</sup>	Tetraédrica (3d <sup>5</sup> )	1015

Tabela 3.1: Valores dos parâmetros de Racah, **B**, para os íons de Ferro:

A identificação da respectiva transição que gera a banda de absorção no vidro é feita da seguinte forma: a) determina-se a energia do centro da banda de absorção no espectro experimental; em seguida, faz-se a razão **E/B** com o valor de **B** identificado a partir da respectiva coordenação e estado de oxidação do íon, mostrados na tabela 3.1. Obtém-se assim o valor correspondente de **E/B** da ordenada; b) a partir do valor de **E/B** determina-se  $D_q/B$  considerando que  $10D_q = E$  ( $E = \Delta$  porque as transições são geradas a partir do estado fundamental (transição  $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3$ ), estabelecido como tendo E = 0). Fica assim especificado o valor da abscissa.

Com este procedimento procura-se identificar no diagrama a transição correspondente, que se existente confirmará a simetria e o estado de oxidação do íon. Além da identificação, o valor do parâmetro de campo cristalino  $D_q$  fica determinado e não deixa de ser importante, porque o mesmo revela a intensidade do campo ligante ao redor do íon, fornecendo informações sobre as características da matriz vítrea na qual o íon foi incorporado. Este é o procedimento que adotaremos na análise de nossos resultados.

#### 3. 2 Técnicas utilizadas

#### 3.2.1 Espectrofotometria

Os espectros de transmitância foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer (Lambda 900) no intervalo entre 300 nm até 2,0 µm. A partir dos resultados de transmitância aplicou-se a lei de Beer-Lambert para o cálculo do coeficiente de absorção óptica das amostras. Foi feita a correção da reflexão nas duas superfícies do vidro considerando que a transmissão total é definida como:

$$T = (1 - R)^2 \frac{I}{I_0}$$
;  $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ ;  $I = I_0 e^{-AI}$ 

Em que R é o coeficiente de reflexão, n o índice de refração, I é a intensidade transmitida, e I<sub>0</sub> intensidade incidente amostra, A é a absorção.

#### 3.2.2 Espectroscopia de lente térmica

A espectroscopia de lente térmica(ELT) foi utilizada neste trabalho para a determinação da difusividade térmica e do coeficiente de temperatura do caminho óptico em função da concentração de ferro das amostras. Como se trata de uma técnica não convencional, faremos a seguir uma breve descrição sobre o método. Salientamos que diversas teses do nosso grupo apresentaram os aspectos teóricos e experimentais deste método [24-27], e portanto, apresentaremos apenas as informações necessárias para a análise dos resultados.

O efeito de lente térmica(LT) foi observado pela primeira vez em 1964 nos laboratórios da Bell Telephone [28]. Entre os descobridores estavam os brasileiros R.C.C. Leite e S.P.S. Porto. Ao posicionar amostras na cavidade ressonante de um laser de He-Ne para estudar o espectro Raman, esses pesquisadores notaram que a intensidade no centro do feixe variava significativamente. Ao projetar o feixe em um anteparo, eles notaram que o referido efeito podia ser observado visualmente. Com a ajuda de um osciloscópio foi verificado que a variação da intensidade do feixe ocorria no intervalo de tempo da ordem de milisegundos. A interpretação dada ao fenômeno foi de que se tratava da formação de uma lente, gerada a partir do aquecimento da região iluminada, como conseqüência da

conversão da luz absorvida que era convertida em calor. Como o perfil de intensidade do feixe laser era gaussiano, a variação no índice de refração da amostra devida ao calor gerado tinha um perfil também gaussiano, semelhante a uma lente.

Na década de 70, Whinnery e Hu [29], demonstraram que o efeito de lente térmica induzida com a amostra fora da cavidade ressonante era mais simples tanto no que se refere ao tratamento teórico como para a realização dos experimentos. Atualmente, o arranjo experimental mais utilizado é composto de dois lasers, um para gerar a lente térmica, denominado de feixe de excitação, e um laser de prova para detectar a LT gerada. Esta configuração, adotada neste trabalho, está esquematizada na figura 3.5. Em que LE é o laser de excitação, LP é o laser de prova, O é o obturador, L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub> são lentes convergentes, M<sub>i</sub> são espelhos, F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub> são fotodiodos, A é a amostra, FL é o filtro posicionado na frente do detector, P é um orifício com aproximadamente 2mm de diâmetro, OD é o osciloscópio e PC é o micro-computador.



Figura 3.5: Esquema experimental da espectroscopia de lente térmica.

Nos experimentos foram utilizados:

- Laser de Argônio (de excitação) da marca Coherent, modelo Innova 90 Plus, potência máxima de 6 W.
- Laser de He-Ne (de prova) da marca JDS Uniphase com 2mW de potência.
- Osciloscópio Hewlett-Packard (HP), modelo 54615B, 500MHz, com memória para armazenamento de dados.
- Fotodiodos com respostas lineares à variação de intensidade de luz com tempo de resposta da ordem de micro-segundos. F1 (fotodiodo) foi utilizado como gatilho para o osciloscópio iniciar a aquisição de dados a partir do início da formação da lente térmica.
- Transladores XY nas lentes L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub> para o alinhamento dos dois feixes.

O experimento foi montado em uma mesa óptica estabilizada da Melles Griot de dimensões 1,80x 2,00m. Na aquisição de dados foi utilizada uma placa de comunicação do tipo GPIB (Ziathec padrão IEEE488) comandada por um programa de aquisição de dados executado no ambiente gráfico do Windows.

O laser de prova após passar pela amostra foi desviado para os espelhos  $M_1$  a  $M_3$  até atingir o fotodiodo  $F_2$ . O fotodiodo  $F_2$  foi posicionado atrás de um filtro interferencial centrado em 632,8 nm impedindo que o laser de argônio contribuísse para o sinal. Um orifício circular de abertura 2mm foi utilizado na frente do fotodiodo  $F_2$ , fazendo que somente o centro do feixe do laser de prova fosse monitorado.

Para a realização do experimento devemos seguir os seguintes passos [24-27]: posicionar a amostra na cintura do feixe do laser de excitação e aproximadamente 10 cm da cintura do laser de prova, ou seja, próximo à sua posição confocal, conforme mostra a figura 3.6; alinhar o centro do laser de prova fazendo-o passar pelo orifício circular; ajustar o espelho  $M_3$  para maximizar o sinal; fazer com que o laser de excitação passe pela amostra e atinja o centro do laser de prova, que é ajustado pela lente L<sub>2</sub>. Depois de alinhado, o experimento no modo transiente poderá ser realizado automaticamente sob controle eletrônico do programa de aquisição.



Figura 3.6: Detalhe dos dois feixes laser na configuração de dois feixes descasados.

Entre as propriedades físicas que podem ser determinadas com a lente térmica está a difusividade térmica, a variação do caminho óptico (ds/dT), o coeficiente de absorção óptica, a condutividade térmica e a eficiência quântica de fluorescência. Para a obtenção destas propriedades, foram desenvolvidos modelos teóricos para descrever a variação da intensidade do feixe laser de prova durante a geração da LT. Descreveremos brevemente o modelo para a configuração de dois feixes no modo descasado utilizado neste trabalho, apresentando a equação final do modelo utilizada para o ajuste teórico dos dados experimentais.

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

O modelo para a lente térmica que foi utilizado neste trabalho foi desenvolvido para a configuração de dois feixes laser com perfil de intensidade gaussiano no modo transversal TEM<sub>00</sub>.

Para obter-se maior densidade de potência na amostra, o feixe de excitação é focalizado na mesma por meio de uma lente, como mostrado na figura 3.6. O aumento de temperatura é produzido através da conversão da energia absorvida em calor. A conseqüente mudança no índice de refração resulta na geração da lente térmica.

A propagação do laser de prova através da lente térmica induzida pelo feixe de excitação resultará numa variação da sua intensidade em um campo distante. A posição na cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo *z*, enquanto a amostra é posicionada em  $Z_1$ . O plano do detector é posicionado em  $Z_1 + Z_2$ . O raio do feixe de prova na cintura é definido como  $\omega_{0P}$ , os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra são respectivamente  $\omega_{1P}$  e  $\omega_{0e}$ .

Os procedimentos básicos para se desenvolver o modelo teórico da lente térmica são [24-31]:

1-Determinar o aumento local de temperatura  $\Delta T(r,t)$ ;

2-Determinar a variação no caminho óptico (ds/dT), induzido pela variação de temperatura,  $\Delta T(r,t)$ , na amostra;

3-Determinar a intensidade I(t) para o campo elétrico do laser de prova na posição do detector (fotodiodo). Adota-se a teoria de difração de Fresnel na descrição da propagação do laser de prova a partir do plano de saída da amostra, até o plano do detector.

#### Determinação do aumento de temperatura local da amostra

O calor induzido na amostra devido à absorção parcial do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo, no intervalo entre  $r \in r + dr$  pode ser representado por Q(r)dr, dado por [24-32]:

$$Q(r)dr = 2\pi A_e I(r)rdr \tag{3.1}$$

 $A_e$  é o coeficiente de absorção óptica da amostra em  $cm^{-1}$ , no comprimento de onda do laser de excitação.

$$I(r) = I_0 \exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2}\right)$$
(3.2)

I(r) é a distribuição de intensidade do feixe.

$$\operatorname{Com} I_0 = \frac{2P}{\pi\omega^2}$$
(3.3)

 $\omega$  é a distância radial em que a amplitude do campo elétrico decai para  $\frac{1}{e}$  de seu valor sobre o eixo e a intensidade I(r) diminui para  $\frac{1}{e^2}$  do seu valor axial. O parâmetro  $\omega$  é chamado de raio do feixe e *P* é a potência do feixe.

Podemos expressar a equação de difusão de calor como [24-31]:

$$c_{P}\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k\nabla^{2} [\Delta T(r,t)] = Q(r)$$
(3.4)

Dados  $C_P$ ,  $\rho$  e k como: calor específico (J/g.K), densidade  $(g/cm^3)$  e a condutividade térmica (W/cm.K) da amostra, respectivamente.

Devemos considerar as seguintes condições de contorno:

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

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

Assim, para a solução da equação de difusão temos [24-31]:

$$\Delta T(r,t) = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{t} \frac{1}{c_{P}\rho} Q(r') G(r,r',t') dt' dr'$$
(3.5)

em que G(r, r', t) é uma função de Green proposta por Carslaw e Jaeger [24-31],

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi kt'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right)$$
(3.6)

em que

$$D = \frac{k}{c_P \rho} \tag{3.7}$$

*D* é a difusividade térmica da amostra  $(cm^2/s)$  e  $J_0$  a função de Bessel modificada. A variação  $\Delta T(r,t)$  de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação pode ser expressa por [24-31]:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{c_P \rho \pi \omega_{0e}^{2}} \int_{0}^{t} \left[ \frac{1}{1 + (2t'/t_C)} \right] \exp\left[ \frac{(2r^2 / \omega_{0e}^{2})}{1 + (2t'/t_C)} \right] dt'$$
(3.8)

Dado

$$t_C = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \tag{3.9}$$

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

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

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

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t)$$
(3.10)

Que se comporta como se fosse um elemento óptico, induzindo uma diferença de fase no feixe de prova [30]. dn/dT é o coeficiente térmico do índice de refração.

A espessura da amostra, caso esta seja sólida e homogênea, pode mudar durante a

formação da lente térmica como mostra a figura 3.7. Neste caso o tratamento mais adequado deve considerar a variação no comprimento do caminho óptico s(r,t) com a temperatura *T*, induzida pela lente térmica. Ou seja [31]:

$$s(T) = n(T)l(T) \tag{3.11}$$

A mudança no caminho óptico referente aos planos de incidência e saída após a formação da lente térmica com relação ao eixo está representada na figura 3.7.



Figura 3.7: Representação da mudança do caminho óptico depois da formação da LT.

Que pode ser expressa como:

$$\Delta s(r,t) = n(r,t)l(r,t) + \left[\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)\right] - n(0,t)l(0,t)$$
(3.12)

em que  $\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)$  é o comprimento do caminho óptico através do ar em (r,t) e

$$\Delta l(r,t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} \Delta T(r,t)$$
(3.13)

Expandindo (3.12) em série de Taylor e rearranjando os termos, temos:

$$\Delta s(r,t) = l_0 \left[ \frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] \times \left[ \Delta T(r,t) - \Delta T(0,t) \right]$$
(3.14)

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

$$\left(\frac{ds}{dT}\right) = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0}\right) \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{T_0}$$
(3.15)

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

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

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_P} l_0 \left(\frac{ds}{dT}\right) \left[\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)\right]$$
(3.16)

 $\Phi$  é a diferença de fase induzida no feixe de prova, quando este passa pela lente térmica,  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova,  $l_0$  é a espessura da amostra na temperatura inicial  $T_0$ , e ds/dT é a mudança no caminho óptico com a temperatura ( $K^{-1}$ ). Logo temos:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_C} \int_0^t \frac{1}{(1+2t'/t_C)} \left\{ 1 - \exp\left[\frac{-\left(2r^2/\omega_{0e}^2\right)}{(1+2t'/t_C)}\right] \right\} dt'$$
(3.17)

em que

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT}\right)_p \tag{3.18}$$

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

#### Determinação da propagação do feixe de prova

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova no modo  $TEM_{00}$  que incide na amostra pode ser escrita como [24-30]:

$$U_{P}(r, Z_{1}, t) = \sqrt{\frac{2P_{P}}{\pi}} \left(\frac{1}{\omega_{1P}}\right) \exp\left[-j\frac{\pi}{\lambda_{P}} \left(2Z_{1} + \frac{r^{2}}{R_{1P}}\right) - \frac{r^{2}}{\omega_{1P}^{2}}\right]$$
(3.19)

Em que  $P_P$  é a potência total do feixe,  $R_{1p}$  é o raio de curvatura do mesmo na posição  $Z_1$ , e  $Z_1$  é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra. A amplitude complexa do feixe de prova que sai da amostra, e que está sujeita a uma diferença de fase  $\Phi$  devido à formação da lente térmica pode ser expressa como [24-31]:

$$U_{P}(r, Z_{1}, t) = B \exp\left[-j\left(\frac{\pi}{\lambda_{P}}\frac{r^{2}}{R_{1P}} + \Phi\right) - \frac{r^{2}}{\omega_{1P}^{2}}\right]$$
(3.20)

em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-j\frac{2\pi}{\lambda_p}Z_1\right)$$
(3.21)

Assumimos que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é pequena quando comparada com a potência do feixe de excitação, de modo que pode ser desprezada.

Quando o feixe de prova sai da amostra e propaga-se até o detector, ele pode ser tratado a partir da teoria de difração de Fresnel. Considerando o centro do feixe de prova no detector, a amplitude complexa em coordenadas cilíndricas é dada por [24-31].

$$U_P(r, Z_1 + Z_2) = j \frac{2\pi}{\lambda_P Z_2} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_P} Z_2\right)_0^{\infty} U_P(r, Z_1, t) \exp\left(-j \frac{\pi}{\lambda_P Z_2} r^2\right) r dr$$
(3.22)

 $Z_1+Z_2$  é a distância entre a cintura do feixe de prova e o plano do detector. Fazendo:

$$g = \left(r^2 / \omega_{1P}^2\right) \tag{3.23}$$

$$rdr = (1/2)\omega_{1P}^{2}dg$$
 (3.24)

$$C_{1} = B\left(j\frac{\pi\omega_{1p}}{\lambda_{p}Z_{2}}\right)\exp\left(-j\frac{2\pi}{\lambda_{p}}Z_{2}\right)$$
(3.25)

temos

$$U_{P}(r, Z_{1} + Z_{2}, t) = C_{1} \int_{0}^{\infty} \exp\left(-g - j\left(\frac{\pi}{\lambda_{P}}\left(\frac{\omega_{1P}}{R_{1P}} + \frac{\omega_{1P}}{Z_{2}}\right)g + \Phi\right)\right) dg$$
(3.26)

Para um feixe gaussiano podemos escrever:

$$\omega_{1P}^{2} = \omega_{0P}^{2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_{1}}{Z_{C}} \right)^{2} \right]$$
(3.27)

$$R_{1P} = \frac{Z_1^2 + Z_C^2}{Z_1}$$
(3.28)

portanto

$$\frac{\pi\omega_{1P}^{2}}{\lambda_{P}}\left(\frac{1}{R_{1P}}+\frac{1}{Z_{2}}\right)=\frac{Z_{1}}{Z_{C}}+\frac{Z_{C}}{Z_{2}}\left[1+\left(\frac{Z_{1}}{Z_{C}}\right)^{2}\right]=V'+\frac{Z_{C}}{Z_{2}}\left(V'^{2}+1\right)=V$$
(3.29)

em que

$$V' = \frac{Z_1}{Z_C}.$$

Tomando  $Z_2 >> Z_c$  temos  $V \sim V'$ , Assim,

$$U_{P}(r, Z_{1} + Z_{2}, t) = C_{1} \int_{0}^{\infty} \exp\left[-\left(1 + jV\right)g\right] \exp\left(-j\Phi\right) dg$$
(3.30)

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

$$\exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \tag{3.31}$$

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

$$U_{P}(r, Z_{1} + Z_{2}, t) = C_{1} \int_{0}^{\infty} (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg$$
(3.32)

usando

$$m = \left(\frac{\omega_{1P}}{\omega_{0e}}\right)^2 \tag{3.33}$$

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

$$\Phi = \frac{\theta}{t_C} \int_0^t \frac{1}{\left[1 + (2t'/t_C)\right]} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{2mg}{1 + (2t'/t_C)}\right] \right\} dt'$$
(3.34)

Substituindo a equação (3.34) em (3.32), integrando em g e em t',o resultado da intensidade do centro do laser de prova no detector  $(I(t) = |U_p(r, Z_1 + Z_2, t)|^2)$  é:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{\left( \left( 1 + 2m \right)^2 + V^2 \left( \frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2 \right)} \right) \right]^2$$
(3.35)

em que

$$I(0) = \left| \frac{C_1}{1 + jV} \right|^2$$
(3.36)

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

Lembrando que

$$m = \left(\frac{\omega_{1P}}{\omega_{0e}}\right)^2; V = \frac{Z_1}{Z_C} \text{ quando } Z_2 \gg Z_C; t_C = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}; \theta = -\frac{P_e A_e l_0}{k\lambda_P} \left(\frac{ds}{dT}\right)_P$$

A equação (3.35) é a descrição do sinal de lente térmica no detector, e deve ser utilizada para o ajuste teórico dos dados experimentais.

Tabela 3.1: Parâmetros experimentais utilizados.

Potência do laser de prova na amostra $(P_p)$	≈ 2mW			
Raio do laser de excitação na amostra ( $\omega_{0e}$ )	$(5,2\pm0,1)$ x10 <sup>-3</sup> cm			
Distância confocal do laser de excitação (Z <sub>ce</sub> )	$(1,47 \pm 0,02)$ cm			
Distância confocal do laser de prova $(Z_{cp})$	$(2,05\pm0,02)$ cm			
Raio do laser de prova na amostra ( $\omega_{lp}$ )	$(20,1\pm0,1)$ x10 <sup>-3</sup> cm			
m	$17,2 \pm 0,2$			
V	$2,46 \pm 0,02$			
Comprimento de onda do laser de excitação $(\lambda_p)$	514,5nm			

#### 3.2.3 Espectroscopia Fotoacústica

O efeito fotoacústico foi observado pela primeira vez por Alexander Graham Bell em 1880 [32] no mesmo experimento em que ele testava o seu Fotofone. Na década de 70 do século passado, Parker [32] e Rosencwaig-Gersho [33] desenvolveram os primeiros modelos teóricos para o efeito fotoacústico. Foi então a partir desta data que o referido efeito passou a ser utilizado no estudo de amostras sólidas.

O efeito fotoacústico é gerado quando uma amostra situada numa câmara fechada contendo um gás é excitado por uma radiação eletromagnética modulada e parte da energia absorvida é convertida em calor. A expansão e conseqüente contração das superfícies da amostra podem induzir uma variação de pressão (ondas acústicas) no referido gás que pode ser detectada por um microfone acoplado à célula fotoacústica, mostrado na figura 3.8.



Figura 3.8: Desenho esquemático unidimensional da célula fotoacústica

Em que:

- 0- origem do sistema unidimensional;
- $-2\pi\mu g$  é a espessura do gás que responde à variação de temperatura da amostra;
- $-l_g$  espessura total da camada de gás;
- $l_s$  espessura da amostra;
- $l_s+l_b$  espessura da amostra + suporte.

O sinal fotoacústico é definido como [34-37]:

$$S_F = \frac{\gamma \cdot P_0}{l_g \cdot \sigma_g T_0} \theta(0) e^{i\Phi_F}, \qquad (3.37)$$

Em que  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  é uma constante,  $\sigma_g$  é o coeficiente complexo de difusão térmica,  $P_0$ 

é a pressão média na célula,  $T_0$  é a temperatura média na câmara,  $l_g$  é a espessura da camada de gás,  $\phi_f$  é a fase do sinal.  $\theta(0)$  é a temperatura na interface entre a amostra e o gás, que é obtida resolvendo-se as equações diferenciais parciais de difusão de calor para cada meio (amostra, gás, suporte), sob as seguintes condições:

$$\theta_i = \theta_j, \qquad k_i \frac{\partial}{\partial x} \theta_i = k_j \frac{\partial}{\partial x} \theta_j,$$

$$\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} \theta_{g}(x,t) - \frac{1}{D_{g}} \frac{\partial}{\partial t} \theta_{g}(x,t) = 0 \qquad l_{g} < x < 0 \quad (gás)$$

$$\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} \theta_{b}(x,t) - \frac{1}{D_{b}} \frac{\partial}{\partial t} \theta_{b}(x,t) = 0 \qquad l_{s} < x < l_{s} + l_{b} \quad (suporte) \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} \theta_{s}(x,t) - \frac{1}{D_{s}} \frac{\partial}{\partial t} \theta_{s}(x,t) = 0 \quad . \qquad 0 < x < l_{s} \quad (amostra)$$

Obtemos

$$\theta(0) = \frac{Al_0}{2k_s} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-Al}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right]$$
(3.39)  
e

$$b = \frac{k_{b} \cdot a_{b}}{k_{s} \cdot a_{s}}, \qquad g = \frac{k_{g} \cdot a_{g}}{k_{s} \cdot a_{s}}, \qquad r = (1 - j)\frac{\beta}{2a_{s}}$$
(3.40)

Com:

k -é a condutividade térmica;

 $\sigma$ - coeficiente complexo de difusão térmica ( $\sigma$ =(*i*+*j*)a<sub>i</sub>);

A - coeficiente de absorção óptica (cm<sup>-1</sup>);

 $a_i$  – coeficiente de difusão térmica  $(a=\omega/2D_i)^{1/2}$ ;

 $I_0$  – fluxo de luz incidente.

E os sub-índices *b*,*g*,*s* representam respectivamente o suporte, o gás e a amostra.

Quando a iluminação é traseira e a absorção ocorre na superfície da amostra, a equação do sinal fotoacústico é dada por [34-37]

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (D_s D_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\operatorname{senh}(\sigma_s l_s)}$$
(3.41)

Acrescentando aos parâmetros descritos anteriormente,  $D_s$  e  $D_g$  que são respectivamente a difusividade térmica da amostra e do gás, f a freqüência.

Caso a amostra seja termicamente fina  $l_s a_s << 1$  a equação do sinal é proporcional à  $f^{-3/2}$ , ou seja, a amplitude do sinal decresce com  $f^{1,5}$ .

Para o caso da amostra termicamente grossa  $l_s a_s >> 1$  o sinal é proporcional à  $\frac{1}{f} e^{-b\sqrt{f}}$ , ou seja, o sinal decresce exponencialmente com  $\sqrt{f}$ .

Neste caso a difusividade térmica pode ser obtida pelo ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente

$$b = \sqrt{\frac{\pi J^2}{D_s}} \tag{3.42}$$

na expressão

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \tag{3.43}$$

Como a resposta do microfone em geral não é linear com a freqüência, é preciso determinar a função resposta do mesmo. Utilizando-se uma lâmpada de tungstênio (fonte de luz branca), com radiação focalizada numa lâmina de alumínio, termicamente fina, obtém-se a função ajuste  $\chi$ , dada por  $\chi = \frac{S_{Alexp}}{S_{teor}}$ , como na figura 3.9. Utilizou-se a dependência  $S_{al} = \frac{K}{f^{1.5}}$ , em que *K* é uma constante, como a curva teórica.



Figura 3.9: Variação da função resposta normalizada versus a freqüência de modulação.

Neste trabalho, a fotoacústica foi utilizada para a determinação da difusividade térmica das amostras. A figura 3.10 ilustra o arranjo experimental adotado para os experimentos. Este método é denominado de técnica da dependência do sinal traseiro porque avalia o sinal fotoacústico induzido na superfície da amostra a partir da detecção com um microfone posicionado atrás da mesma, onde está a câmara com gás.



Figura 3.10: Arranjo experimental utilizado para a medida da difusividade térmica.

Neste experimento foi utilizada como fonte de luz uma lâmpada Philips de projetor tipo 7748 XHP de filamento de tungstênio com potência de 250W e tensão de 24V, alimentada por uma fonte de tensão estável de marca HP (Hewlett Packard) modelo 6653, capacidade de 0-35 V/ 0-15 A.

O modulador mecânico (chopper) utilizado foi o modelo SR540 da Stanford Research Systems. Este possui uma célula fotoelétrica que fornece ao amplificador o sinal de referência da modulação. A radiação modulada é focalizada na amostra, através de duas lentes, cujos focos são de  $f_1$ =150mm e  $f_2$ =50mm. O sinal é detectado por um microfone modelo Sennheiser e analisado pelo amplificador sintonizado (Lock-in) da marca Stanford Research Systems, modelo SR830 DSP.

As amostras foram lâminas de vidros polidos de espessura da ordem de 300µm, e de diâmetro da ordem de 1 cm, conforme as dimensões da célula.

Com a função resposta corrige-se os sinais experimentais obtidos das amostras, fazendo-se a dependência  $ln(S.f/\chi) \propto \sqrt{f}$ . Desta forma, se obtém o coeficiente angular *b* como na figura 3.11.



Figura 3.11: Sinal fotoacústico em função da freqüência.

A partir da equação 3.42 obtém-se a difusividade térmica da amostra. Para se obter uma melhor estatística para os dados experimentais, repetiu-se os experimentos três vezes para cada amostra.

#### 3.2.4 Calor específico

A calorimetria de relaxação térmica utilizada neste trabalho foi montada em nosso laboratório. A figura 3.12 mostra o arranjo experimental utilizado.



Figura 3.12: Montagem experimental da calorimetria de relaxação térmica.

O sistema é constituído por um reservatório térmico de cobre vazado que permite a passagem dos fios do termopar. Um substrato de prata é acoplado ao reservatório térmico através de fios de cobre, fixados por uma tinta prata. Foi utilizada uma blindagem térmica para se obter uma temperatura uniforme na amostra e no suporte. Com uma segunda blindagem em aço inox é feito o isolamento externo. A janela óptica localizada nesta blindagem permite a passagem do feixe laser.

A amostra foi fixada no substrato com pasta térmica. A potência é fornecida por um laser de diodo. A incidência do feixe de laser no sistema (substrato-amostra) induz uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório. Esta diferença de temperatura é medida por um termopar, em configuração diferencial (substrato-reservatório), conectado a um nanovoltímetro. Assim, ao interromper o feixe do laser, o nanovoltímetro registra a queda de temperatura do sistema em função do tempo. A curva de decréscimo do sinal é transferida ao microcomputador por meio da interface GPIB, para análises posteriores.

Considerando que o sistema (reservatório térmico + substrato) esteja a uma temperatura inicial  $T_0$ , quando o substrato é aquecido, como resultado da absorção da luz do laser, produz-se uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório [39-42]. Parte dessa energia térmica será conduzida ao reservatório através dos fios que sustentam o substrato, do ar e da radiação. Assim temos:

$$P_{abs} = C_s \frac{d\Delta T_{sr}}{dt} + k\Delta T_{sr}$$
(3.44)

em que:

 $P_{abs}$  é a potência total absorvida.

 $C_s$  é a capacidade térmica do sistema.

k é a condutância efetiva total do sistema (fios+ar+radiação).

 $\Delta T_{sr}$  é a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico.

À medida que o substrato absorve energia, tanto  $\Delta T_{sr}$  como a quantidade de energia conduzida até o reservatório variam. Após um intervalo de tempo da ordem de um minuto, o sistema entra no regime estacionário e toda a energia fornecida ao substrato é conduzida ao reservatório térmico. Neste caso temos:

$$P_{abs} = k\Delta T_{sr_{\rm max}} \tag{3.45}$$

Ao interromper o feixe do laser, a energia acumulada  $(C_s \Delta T_{sr})$  do substrato é transferida para o reservatório térmico, portanto:

$$C_s \frac{d\Delta T_{sr}}{dt} + k\Delta T_{sr} = 0 \tag{3.46}$$

À medida que o calor é transferido ao reservatório térmico, a diferença de temperatura diminui. De acordo com a solução da equação (3.46), temos que:

$$\Delta T_{sr} = \Delta T_{sr_{max}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right)$$
(3.47)

em que o tempo de relaxação é:

$$\tau_s = \frac{C_s}{k} \tag{3.48}$$

Conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo-se a diferença de temperatura máxima,  $\Delta T_{srmax}$ , obtém-se a condutância térmica (k), através da equação (3.45). Ajustando-se a curva de decaimento  $\Delta T_{sr}(t)$  versus t, determina-se o valor de  $\tau_s$ . Assim utilizando-se as equações (3.45) e (3.48) pode-se determinar a capacidade térmica  $(C_s)$  do substrato, como:

$$C_s = \tau_s k = \frac{\tau_s P_{abs}}{\Delta T_{sr_{max}}(sr)}$$
(3.49)

Ao fixar a amostra no substrato (com pasta térmica), a capacidade térmica do sistema e o tempo de relaxação aumentarão. A partir do ajuste da curva de decréscimo da temperatura, determina-se os parâmetros  $\Delta T_{sr}$  e  $\tau_s$ . Deste modo, ao medir o sistema sem a amostra (apenas com o substrato) e com a amostra (substrato+amostra) é possível determinar o calor específico da amostra da seguinte forma:

$$c_{P} = \frac{C_{sistema} - C_{s}}{m_{amostra}} = \frac{1}{m_{amostra}} \left( \frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{s}}{\Delta T_{s}} \right)$$
(3.50)

Como exemplo da utilização do método, a figura 3.13 mostra duas curvas que representam o decaimento da temperatura para o substrato e para o substrato com uma amostra de alumínio.



Figura 3.13: Transiente térmico para o substrato e para amostra+substrato.

Antes de realizarmos os experimentos de calor específico, devemos calibrar o sistema para saber o valor da potência do laser que chega ao substrato. Para isto, devemos fazer um conjunto de duas aquisições, a de um transiente para o substrato sem amostra e outro para o substrato com uma amostra padrão. Feito isto, determina-se o valor de  $\Delta T$  (variação da temperatura) e  $\tau$  (tempo de relaxação térmica) para os dois casos. Uma vez conhecidos os valores de  $\Delta T$  e  $\tau$  para estas duas situações, podemos determinar os valores de  $\Delta T$  e  $\tau$  da amostra. Como a amostra utilizada para calibração da potência é uma amostra padrão, o valor da capacidade calorífica é conhecido e os valores de  $\Delta T$  e  $\tau$  já foram determinados anteriormente, o valor da potência do laser que chega ao substrato é obtido pela equação (3.50).

# 4. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas em um forno a vácuo construído por nosso grupo, mostrado na Figura 4.1.



Figura 4.1: Foto do forno a vácuo.

O sistema é constituído de:

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

- 2. Janelas de quartzo para a observação constante do forno durante as fusões.
- 3. Saída para a bomba de vácuo no compartimento inferior.
- Paredes duplas em aço inox, com sistema de resfriamento através da circulação de água à alta pressão.
- Bomba de vácuo, Edwards, modelo A65401903 com taxa de bombeio de 8m<sup>3</sup>/h.
- Manômetro Edwards, modelo Pirani 50l, para medir a pressão interna do forno antes e durante o processo de fusão.
- Bomba d'água, Schneider, modelo ME BR2230 responsável pela circulação de água do tanque de água ao forno à pressão de 50 PSI.
- Tanque de água que é conectada ao forno através da bomba de água.

O procedimento adotado foi: cerca de 12g de óxidos obedecendo à composição em peso 47,4 % CaO, (41,5 - X)%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,1 % MgO e 7,0 % SiO<sub>2</sub> (com X sendo as diferentes concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram homogeneizados durante 12 horas em um moinho de bolas. Em seguida, a mistura foi colocada em um cadinho de grafite preso à haste do forno. Fecha-se o forno, ligando-se em seguida a bomba de vácuo.

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

#### 5. Resultados e Discussão

#### 5.1 Vidros obtidos

A tabela 5.1 mostra a composição das primeiras amostras preparadas neste trabalho. Como pode ser visto, inicialmente tentamos preparar vidros com diferentes concentrações de  $Fe_2O_3$  com pureza de 99,868%. Este procedimento deveria permitir a obtenção de vidros com diferentes concentrações de íons de ferro ( $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ ) de acordo com cada concentração escolhida para as amostras. No entanto, durante o processo de fusão<sup>1</sup> foi observado que a pressão do forno variava quando a temperatura na região da amostra atingia aproximadamente 1200°C. Após aproximadamente 5 minutos ocorria a estabilização da pressão e a partir desta condição a temperatura foi aumentada até próximo de 1350°C, e mantida neste patamar por duas horas para que se pudesse concluir a preparação do vidro. Ao retirarmos o vidro do forno notamos a presença de partículas metálicas em torno da amostra e também nas paredes do cadinho. A figura 5.1 mostra as fotos com a amostra e as partículas metálicas formadas.

Compostos	Am1	Am2	Am3	Am4	Am5	Am6	Am7	Am8
CaO	47,4	47,4	47,4	47,4	47,4	47,4	47,4	47,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,0	40,5	39,5	38,5	37,5	35,5	33,5	33,5
SiO <sub>2</sub>	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
MgO	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	8,0

Tabela 5.1: Composição das primeiras amostras preparadas, % em massa.

Esta primeira observação implicou que embora tivéssemos tentado preparar amostras com diferentes concentrações de íons de ferro, não era possível controlar a quantidade final de íons no vidro. Notamos que a cor azul de cada amostra não variava muito, mesmo quando a concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) usada foi de 8% em massa. A partir de medidas realizadas com a Espectroscopia Mossbauer foi comprovado que as referidas partículas, mostradas nas fotos, eram formadas por ferro metálico. Além disso, testes realizados com um imã mostraram que as mesmas eram magnéticas. Acreditamos que a saída do ferro da

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Processo de fusão: Pré-fusão (pó para vidro, de temperatura ambiente à 1350°C ( $T_{f1}$ ), com  $T_{f1}$  por uma hora e meia), fusão (vidro para vidro, a temperatura ambiente à aproximadamente 1500°C( $T_{f2}$ ), com  $T_{f2}$  por duas horas), utilizadas nas refusões das amostras.

amostra deva estar relacionada ao fato de que a composição deste vidro está em uma região limite do diagrama de fase para se obter a vitrificação. Haveria, portanto uma maior dificuldade para a solubilização dos íons de ferro no vidro, permitindo a formação de ferro metálico, que pode ocorrer em torno de aproximadamente 1200 °C.



Figura 5.1: Fotos dos resíduos de ferro formados durante a fusão da amostra dopada com 4,0% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Superior: fundo e lateral do cadinho; inferior: fundo do cadinho.

Diante do fato de não podermos obter amostras com as concentrações de ferro pretendidas, optamos por mudar o procedimento de preparação dos vidros e em vez de preparar os mesmos partindo-se de diferentes concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparar as amostras realizando-se várias fusões consecutivas para cada concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inicialmente adotada. Com isto, pudemos avaliar o comportamento dos íons na matriz em função da concentração dos mesmos e ainda da taxa de incorporação destes íons no vidro obtido.

A nova série de amostras foi então preparada com as seguintes concentrações iniciais em massa: vidro base, 0,1 %, 0,5 % e 2,5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com pureza de 99,945%. Cada composição inicial foi fundida quatro vezes, sendo que após cada fusão uma fatia de aproximadamente 0,5 mm de espessura e 1 cm de diâmetro era cortada do vidro para que tivéssemos uma seqüência de amostras em função do número de fusões. Observamos qualitativamente que a cada fusão as amostras que eram azuis se tornavam mais claras, demonstrando assim a saída do ferro da rede vítrea. Assim, nossa análise neste trabalho será focalizada nas 16 amostras preparadas com este último procedimento. Para efeito de comparação, utilizaremos os dados de uma amostra especialmente preparada com compostos ultrapuros, ou seja, todos os componentes do vidro com pureza superior a 99,995%, conforme especificado pelo fabricante.

#### 5.2 Espectros de absorção óptica em função do processo de fusão adotado

A figura 5.2 mostra os espectros de absorção óptica do vidro base para as quatro fusões consecutivas, no intervalo entre 300 nm e 2000 nm. Ao lembrarmos que estes espectros foram obtidos para o vidro base apenas submetidos a quatro fusões sucessivas, a significativa absorção óptica mostrada na curva para a primeira fusão mostra que a matéria prima utilizada contém a presença de ferro como impureza. Esta amostra é transparente e homogênea com uma cor levemente azulada. Observamos que as sucessivas fusões contribuíram para diminuir a intensidade da absorção óptica, evidenciando a diminuição da quantidade de íons de ferro na amostra. No entanto, quatro fusões não foram suficientes para se obter um espectro semelhante ao do vidro feito com material ultrapuro, conforme mostra a curva para a quarta fusão (7,5 horas).



Figura 5.2: Espectro de absorção óptica para o vidro base em função do número de fusão. O espectro do vidro ultrapuro é mostrado para efeito de comparação. O número de horas especifica a seqüência das fusões.

A figura 5.3 mostra uma seqüência semelhante de curvas para diferentes fusões sucessivas da amostra dopada inicialmente com 0,1 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nota-se também que a intensidade da absorção diminui significativamente em função do número de fusões.



Figura 5.3: Espectro de absorção óptica da amostra dopada com 0,1% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do vidro base ultrapuro. O número de horas especifica a seqüência de fusões.

As figuras 5.4 e 5.5 mostram as seqüências de curvas para as diferentes fusões sucessivas das amostras dopadas inicialmente com 0,5% e 2,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.



Figura 5.4: Espectro de absorção óptica para a amostra dopada com 0,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e para o vidro base ultrapuro. O número de horas especifica a seqüência das fusões.



Figura 5.5: Espectro de absorção para as diferentes fusões da amostra dopada com 2,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do vidro base ultrapuro. O número de horas especifica a seqüência das fusões.

Pode-se observar na seqüência dos espectros das figuras 5.2 até 5.5 que após a quarta fusão, independentemente da concentração inicial, a intensidade da absorção óptica na região acima de 500 nm tende para o valor em torno de 1cm<sup>-1</sup>. Outro fato que pode ser observado, com exceção do vidro base, é que já na segunda fusão todas as amostras apresentaram intensidades semelhantes para a absorção, entre 2 e 2,5 cm<sup>-1</sup>. Isto revela que a taxa de saída do ferro é dependente da concentração inicial adotada.

#### 5.2.1 Análise dos espectros de absorção óptica

Conforme apresentado no capítulo 1, a interpretação dos espectros de absorção óptica deve levar em conta a coordenação e os estados de oxidação  $Fe^{2+}$  (d<sup>6</sup>) e  $Fe^{3+}$  (d<sup>5</sup>) dos íons de ferro no vidro. Os íons  $Fe^{2+}$  [14-23] geralmente predominam em condições redutoras de fusão, enquanto o  $Fe^{3+}$  [8-13] é formado em condições oxidantes. O envolvimento local do ferro em vidros tem sido estudado a partir da combinação de várias técnicas, principalmente às espectroscópicas, que aliadas à teoria do campo ligante podem auxiliar na identificação da possível simetria local dos íons dopantes. Nestes estudos, observou-se que os íons  $Fe^{2+}$  podem ser encontrados tanto em simetria tetraédrica como em octaédrica nos vidros. O envolvimento local do  $Fe^{3+}$  é controvertido porque as bandas de absorção geradas por este íon são de baixa intensidade por serem bandas proibidas pelas regras de seleção da Mecânica Quântica. Além disso, essas bandas proibidas do  $Fe^{3+}$  no visível podem misturarse com as provenientes dos íons  $Fe^{2+}$  em 1050 nm e com as bandas de transferência de carga do ultravioleta, que podem ocorrer a partir dos ligantes (rede) para o íon de ferro. Com a não resolução nos picos das bandas dos íons  $Fe^{3+}$ , torna-se difícil decidir sobre a simetria local desses íons nos vidros.

Conforme apresentado no capítulo 1, em silicatos as bandas encontradas em 380, 425 e 440 nm têm sido atribuídas aos íons  $Fe^{3+}$  em simetria octaédrica [10-13], enquanto para os fosfatos as bandas deste íon ocorreram em 505 e 710 nm. Em condições redutoras, foi possível atribuir a banda de absorção em 1050 nm como sendo proveniente do íon  $Fe^{2+}$  em simetria octaédrica [14-16]. Foi observado ainda que a banda de absorção em torno de 2000 nm pode ser atribuída aos íons  $Fe^{2+}$  em simetria tetraédrica. Diante destas observações da literatura, podemos observar nos espectros das figuras 5.2 e 5.5 que: 1) Ocorre um deslocamento da banda de corte do ultravioleta de 300 nm para aproximadamente 400 nm, que pode ser atribuída à transferência de carga, ainda que a presença de Fe<sup>3+</sup> também possa contribuir para a absorção nesta região; 2) a região acima de 400 nm apresenta uma absorção óptica muito larga centrada em torno de 780 nm que se estende por quase todo o espectro, além de uma outra banda de menor intensidade em torno de 1800 nm. De acordo com White [15], estas duas bandas podem ser atribuídas ao íon Fe<sup>2+</sup>, sendo que a de maior energia refere-se ao Fe<sup>2+</sup> em simetria octaédrica, e em torno de 1800 nm com este íon na simetria tetraédrica.

A razão entre as intensidades dessas duas bandas em 780 nm e 1800 nm tem sido utilizada na literatura para estimar a fração  $Fe^{2+}$  tetraédrico/  $Fe^{2+}$  octaédrico. Para tentar obter essas intensidades, realizamos ajustes teóricos em cada espectro obtido a fim de obter a contribuição de cada banda para o espectro total. Para este procedimento, as curvas de absorção foram convertidas em unidade de número de onda (energia) uma vez que desta forma pode-se utilizar funções gaussianas para identificar as bandas existentes. Utilizamos quatro funções gaussianas para descrever o espectro, conforme mostram as figuras 5.6 e 5.7. Para evitar repetições, optamos por mostrar somente a seqüência de ajustes para a amostra com 2,5% de  $Fe_2O_3$ , sendo a figura 5.6 a primeira fusão, e a figura 5.7 a quarta e última fusão. Para identificar o estado de oxidação e a simetria dos íons causadores das absorções, utilizamos a teoria do campo ligante descrita no capítulo 3, como segue:

As quatro gaussianas ajustadas foram em torno de 4.900 cm<sup>-1</sup>, 8350 cm<sup>-1</sup>, 12.500 cm<sup>-1</sup> e 22.000 cm<sup>-1</sup>.

Iniciaremos a tentativa de atribuição das bandas, considerando o valor de  $\mathbf{B} = 917$  cm<sup>-1</sup> para o Fe<sup>2+</sup>. Isto porque estas bandas são permitidas e de maior intensidade. Tomaremos inicialmente as duas gaussianas de maior intensidade com centros em torno de 4.900 cm<sup>-1</sup> e 12.500 cm<sup>-1</sup>. Para a primeira, se considerarmos a razão  $\mathbf{E}/\mathbf{B} = (4.900 \text{ cm}^{-1}/917 \text{ cm}^{-1}) = 5,34$  teremos conseqüentemente  $\mathbf{D}_{\mathbf{q}}/\mathbf{B} \approx 0,53$ . A banda em 12.500 cm<sup>-1</sup>, também com  $\mathbf{B} = 917 \text{ cm}^{-1}$ , fornece  $\mathbf{E}/\mathbf{B} = 11,5$  e  $\mathbf{D}_{\mathbf{q}}/\mathbf{B} = 1,15$ . Com esses dois valores, os diagramas de níveis de energia prevêem duas possibilidades para se atribuir à origem destas bandas para o Fe<sup>2+</sup>, uma na configuração (d<sup>4</sup>) para a simetria tetraédrica e a outra na (d<sup>6</sup>) para simetria octaédrica. Para decidir entre estas duas possibilidades de coordenação, trabalhos anteriores [14, 16, 18, 20] têm considerado o fato de que a simetria tetraédrica permite um maior grau de mistura entre os orbitais p e d devido à falta de um centro de simetria, ver figura 3.1. Isto faz com que as bandas de absorção para essa simetria devam ser menos intensas do que a simetria octaédrica. Utilizando esta justificativa, nossos resultados indicam que a banda em 4.900 cm<sup>-1</sup> que é pouco intensa pode ser identificada no diagrama de níveis de energia para a configuração (d<sup>4</sup>) como sendo proveniente dos íons Fe<sup>2+</sup> em simetria tetraédrica por meio da transição  ${}^{5}\Gamma_{3}(D) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{5}(D)$ . A banda em 12.500 cm<sup>-1</sup> que é muito intensa pode ser associada à transição  ${}^{5}\Gamma_{5}(D) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{3}(D)$  do Fe<sup>2+</sup> em simetria octaédrica, representada na configuração (d<sup>6</sup>).

A gaussiana em 8.350 cm<sup>-1</sup> tem interpretação controvertida na literatura. Com  $\mathbf{E}/\mathbf{B} =$  9,1 e  $\mathbf{D}_{\mathbf{q}}/\mathbf{B} = 0,91$ , a maior probabilidade é que ela seja atribuída ao Fe<sup>2+</sup> em duas possíveis transições proibidas do tipo d  $\rightarrow$  d, ou seja de (D)  $\rightarrow$ (H) na simetria octaédrica (d<sup>4</sup>) ou de (D)  $\rightarrow$  (I) na simetria tetraédrica (d<sup>6</sup>).

A tabela 5.2 mostra as duas transições mais importantes para o  $Fe^{2+}$  para as quais os valores do parâmetro  $D_q$  são calculados. Esses resultados mostram que as bandas do  $Fe^{2+}$ , especialmente aquela centrada em torno de 790 nm, estão deslocadas para comprimentos de onda menores, se comparadas ao que ocorre para o vidro silicato [22]. De acordo com Tanabe e Sugano [17,18], este deslocamento indica que a intensidade do campo ligante deste vidro é maior do que a observada para os silicatos.

A gaussiana centrada em torno de 22.000 cm<sup>-1</sup>, foi atribuída às várias transições provenientes dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Estas bandas não puderam ser resolvidas a partir do ajuste, porque estão misturadas com as bandas do  $\text{Fe}^{2+}$  e com a banda de transferência de carga do ultravioleta. Portanto, para efeito de ajuste, optamos por considerá-las como representadas por uma única gaussiana, conforme mostra a figura 5.6.



Figura 5.6: Espectro de absorção óptica com as gaussianas para a primeira fusão da amostra dopada com 2,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 5.7: Espectro de absorção óptica com as gaussianas para a quarta fusão da amostra dopada com 2,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A partir dos ajustes, obtivemos a evolução das intensidades de cada banda, mostradas na figura 5.8. A figura 5.9 mostra a regressão linear da evolução destas intensidades junto com os respectivos coeficientes angulares para cada simetria dos íons. Devido à imprecisão no ajuste, não foi possível afirmar que a diminuição das mesmas em função do número de fusões possa ser utilizada para identificar se há algum sítio privilegiado para a saída dos íons do vidro.



Figura 5.8: Evolução das áreas das gaussianas atribuídas ao  $Fe^{2+}$  tetraedral,  $Fe^{2+}$  octaedral e ao  $Fe^{3+}$ .



Figura 5.9: Regressão linear das áreas das gaussianas atribuídas ao Fe<sup>2+</sup> tetraedral, Fe<sup>2+</sup> octaedral e ao Fe<sup>3+</sup>.

Íon	Transições	Simetria	$D_q(cm^{-1})$	Posições	
				$\lambda(\mu m)$	$v(cm^{-1})$
Fe <sup>2+</sup>	${}^{5}\Gamma_{5}(D) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{3}(D)$	Octaédrica	1.055	0,790	12500
Fe <sup>2+</sup>	${}^{5}\Gamma_{3}(D) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{5}(D)$	Tetraédrica	486	2,06	4900

Tabela 5.2: Transições mais intensas para os íons Fe<sup>2+</sup>.

A partir dos espectros de absorção óptica foi difícil identificar todas as bandas dos íons  $Fe^{3+}$  nos vidros. Conforme mencionado anteriormente, as bandas destes íons são fracas e largas e podem ocorrer em várias regiões do visível e do ultravioleta. Para confirmar a presença destes íons na amostra foram realizadas medidas com a ressonância paramagnética eletrônica. Esta técnica é uma sonda adequada para detectar pequenas quantidades de íons  $Fe^{3+}$  em vidros. Não é nosso objetivo entrar em maiores detalhes desta técnica, e optamos apenas por mencionar que o referido método comprovou a presença de uma fração muito pequena de íons  $Fe^{3+}$  no vidro. A figura 5.10 mostra a evolução dos espectros de ressonância dos íons  $Fe^{3+}$  para o vidro dopado inicialmente com 2,5 % de  $Fe_2O_3$ . Nota-se a variação da intensidade das linhas em função da quantidade de  $Fe^{3+}$ . As

intensidades foram obtidas a partir do ajuste dos espectros das derivadas de funções Dysonianas, que é o procedimento comumente adotado para se analisar os espectros de ressonância paramagnética eletrônica. No lado esquerdo da figura 5.11 temos a área integrada das curvas de absorção, que é proporcional à quantidade de  $Fe^{3+}$ . Pode ser notado no lado direito desta figura, que a regressão linear da quantidade de íons  $Fe^{3+}$  apresenta uma diminuição com uma taxa de -0,26, semelhante ao obtido para os espectros de absorção óptica. Isto indica mais uma vez que a taxa de saída dos íons  $Fe^{3+}$  parece ser semelhante à dos íons  $Fe^{2+}$ .



Figura 5.10: Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para as quatro fusões para a amostra dopada inicialmente com 2,5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 5.11: Quantidade de íons Fe<sup>3+</sup> em função do número de fusão para a amostra dopada inicialmente com 2,5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do vidro base. A figura do lado direito mostra a regressão linear.

Portanto, ao contrário do observado para os vidros óxidos fundidos em ar, nos quais os íons de ferro se apresentam majoritariamente como  $Fe^{3+}$ , nossos resultados demonstraram que a fusão em vácuo privilegiou a formação de  $Fe^{2+}$ . Nosso caso é semelhante ao obtido por Fenstermacher [14] para os vidros fluoretos preparados em condições redutoras de fusão, em que as amostras apresentaram a presença majoritária de  $Fe^{2+}$ . Finalmente, para concluir esta seção, os espectros de absorção óptica permitiram concluir que os íons de ferro foram predominantemente formados como  $Fe^{2+}$  e que tanto a simetria tetraédrica como a octaédrica estão presentes no vidro.

#### 5.3 Resultados obtidos com a espectroscopia de lente térmica

A figura 5.12 mostra o transiente de lente térmica para a segunda fusão da amostra dopada inicialmente com 2,5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O ajuste teórico a partir da equação 3.35. forneceu os valores de  $\theta = -0,07 \pm 0,01$  e  $t_c = 0,0011 \pm 0,0004$  s. Utilizando a equação  $t_c = \omega_e^2/4D$ , o valor da difusividade térmica desta amostra foi  $D = (6,1 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Este procedimento foi repetido para todas as amostras, e os resultados finais estão mostrados na figura 5.13. Observa-se um decréscimo no valor da difusividade térmica a medida em que os íons de ferro saem do vidro. Para todas as seqüências, após quatro fusões a difusividade

térmica converge para o valor em torno de  $(5,6 \pm 0,1) \ge 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Este comportamento é semelhante ao que ocorreu com os espectros de absorção mostrados anteriormente que tendem a um valor limite independentemente da concentração inicial adotada.



Figura 5.12: Transiente de lente térmica para a amostra dopada com 2,5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 5.13: Comportamento da difusividade térmica obtida com a LT para as quatro séries de amostras.

Estes resultados para a difusividade térmica estão de acordo com o observado para os vidros silicatos dopados com ferro, nos quais para concentrações até aproximadamente 4% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este parâmetro aumenta com o aumento da quantidade de íons no vidro [38]. O parâmetro  $\theta$  depende de várias propriedades do vidro, conforme mostra a equação abaixo, repetida aqui para facilitar a leitura.

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

Ou seja,  $\theta$  depende da potência do laser de excitação, do coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do laser de excitação, 514,5 nm neste trabalho, da condutividade térmica, do comprimento de onda do laser de prova, 632,8 nm, e da variação do comprimento do caminho óptico com a temperatura. Portanto, com os valores de  $\theta$ podemos avaliar ds/dT se medirmos  $k e A_e$  por outros métodos.

Optamos por determinar os valores de ds/dT em função do número de fusão, para a amostra dopada inicialmente com 2,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para calcular a condutividade térmica precisamos dos valores do calor específico, da difusividade térmica e da densidade das amostras, uma vez que a relação entre estes parâmetros é dado por  $D = \frac{k}{c_P \rho}$ . Como já determinamos *D*, fizemos medidas de calor específico utilizando a calorimetria de relaxação térmica e a densidades pelo método de Arquimedes. Os resultados estão mostrados nas figuras 5.14 e 5.15. Portanto, o comportamento da condutividade térmica em função do processo de fusão está mostrado na figura 5.16.

Nota-se que todas essas propriedades variam em conseqüência da saída dos íons de ferro do vidro. Em todos os casos, com exceção do calor específico que aumenta, todas as outras propriedades medidas diminuem com o número de fusões. No caso da densidade, a diminuição foi pequena. Para este parâmetro, apresentamos os valores medidos para todas as quatro séries de amostras.



Figura 5.14: Calor específico em função do número de fusões da amostra dopada inicialmente com 2,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 5.15: Densidade volumétrica em função do número de fusões para as quatro séries de amostras.



Figura 5.16: Condutividade térmica em função do número de fusão da amostra dopada inicialmente com 2,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Embora os valores de  $A_e$  já tivessem sido obtidos a partir das medidas com a espectrofotometria apresentadas nas figuras de 5.2 a 5.5, optamos por medi-los novamente, através da transmitância do laser de excitação na mesma posição em que a lente térmica foi induzida. Isto pode evitar que possíveis variações deste parâmetro causadas por eventuais não homogeneidade local na amostra pudessem influir no valor de ds/dT. Os valores obtidos estão mostrados na figura 5.17, eixo da esquerda.

Finalmente, com os valores de k obtidos e utilizando a equação para  $\theta$  o comportamento de ds/dT em função da concentração de ferro na amostra é mostrado no eixo direito da figura 5.17.



Figura 5.17: Comportamento de ds/dT em função do tempo de fusão da amostra dopada inicialmente com 2,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pode se notar que os valores de ds/dT decrescem à medida que a concentração de íons de ferro diminuem no vidro. A forma da queda é muito semelhante ao que se observa para o comportamento do coeficiente de absorção óptica. A interpretação física para ds/dT deve levar em conta que se trata de uma grandeza física que depende do coeficiente de temperatura do índice de refração, conseqüentemente do coeficiente de expansão térmica, da polarizabilidade eletrônica e do coeficiente de absorção óptica da amostra. A definição deste parâmetro para meios isotrópicos, é [31]:

$$\frac{ds}{dT} = (n_0 - 1)(1 + \nu)\alpha + \frac{dn}{dT} + \frac{1}{4}n_0^{3}Y\alpha(q_{ii} - q_{\perp})$$

Em que  $n_0$  é o índice de refração, dn/dT é o coeficiente de temperatura do índice de refração,  $\nu$  é o coeficiente de Poisson,  $\alpha$  o coeficiente de expansão térmica linear, Y é o módulo de Young e  $q_{ii}$ - $q_{\perp}$  é o coeficiente de stress óptico paralelo e perpendicular à propagação do feixe laser. Esta expressão pode ser simplificada para nosso estudo, se considerarmos o último termo como desprezível e ainda utilizarmos que dn/dT pode ser escrito como:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0}(\phi - \beta)$$

Em que  $\phi$  é o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica e  $\beta$  o coeficiente de expansão térmica volumétrico.

Desta forma ds/dT pode ser reescrito como:

$$\frac{ds}{dT} \propto (\phi - \beta)$$

Com esta expressão, observa-se que para que ds/dT diminua é necessário que a diferença  $\phi$ - $\beta$  diminua. A saída dos íons de ferro das amostras não deve em princípio modificar o coeficiente de expansão, o que sugere que o decréscimo de ds/dT com o processo de fusão consecutiva das amostras seja provocado pela diminuição do parâmetro  $\phi$ . Uma possível interpretação física para que isto ocorra pode ser dada se considerarmos que o parâmetro ds/dT, que descreve o deslocamento de fase do laser de prova, é em 632,8 nm, região espectral em que a banda de absorção dos íons de ferro é intensa. Ao diminuir a quantidade de ferro na amostra, diminui o coeficiente de absorção óptica e conseqüentemente a polarizabilidade eletrônica do meio. Esta interpretação é consistente com o observado em vidros silicatos dopados com Fe<sup>3+</sup>[31].

Portanto, os resultados obtidos com a lente térmica permitiram a determinação da difusividade térmica e de ds/dT em função da quantidade de íons de ferro nas amostras e contribuíram para uma melhor caracterização das mesmas.Todas as barras de erro destes resultados anteriores foram obtidas pelas médias estatísticas.

#### 5.4 Resultados obtidos com a Espectroscopia fotoacústica

A figura 5.18 mostra os resultados da difusividade térmica das amostras dopadas inicialmente com 0,5% de  $Fe_2O_3$  obtidas a partir da espectroscopia fotoacústica. É importante ressaltar, que estas medidas foram realizadas para verificação dos valores da difusividade térmica determinados a partir da lente térmica. Os resultados encontrados com os dois métodos são concordantes, e mostram o decréscimo deste parâmetro à medida que o número de íons de ferro no vidro diminui. As dificuldades relacionadas à realização deste experimento estão no fato de que as amostras devem ser muito finas e devem conter na superfície uma lâmina de alumínio ou um filme para garantir a condição de absorção superficial. Isto faz com que seja difícil obter um bom contato entre a referida lâmina de alumínio ou o filme (de tinta spray, cor preto fosco) e a superfície da amostra. Desta forma,

várias repetições devem ser realizadas para que o erro experimental da medida seja minimizado.



Figura 5.19: Difusividade térmica em função do número de fusões obtidas pela fotoacústica utilizando a técnica da dependência com a freqüência do sinal traseiro.

Assim, ao observarmos que estes valores para a difusividade obtida com a fotoacústica estão em acordo com os obtidos com a lente térmica, permite que em futuros trabalhos com amostras transparentes, possamos utilizar somente a lente térmica, uma vez que o procedimento experimental é mais simples de ser realizado. A barra de erro deste resultado foi obtida a partir média estatística.

# 6. Conclusão

Em primeiro lugar, a nosso ver, os resultados apresentados neste trabalho devem ser considerados como um ponto de partida para as futuras teses e dissertações do grupo que desenvolverão novos vidros fluorescentes. Todas as propriedades tanto ópticas quanto térmicas determinadas foram significativamente dependentes da quantidade de ferro existente no vidro. O controle dessas propriedades é essencial para que se obtenha um meio ativo livre da influência dos íons de ferro, o que contribuirá em muito para o sucesso de seu emprego no desenvolvimento de novos lasers.

A observação da formação de ferro metálico não deixa de ser uma vantagem do procedimento de fusão a vácuo, porque contribui para a diminuição dos eventuais íons presentes na matéria prima. Vale lembrar que, até onde sabemos, infelizmente todos os componentes com grau de pureza acima de 99,99% ainda precisam ser adquiridos no exterior.

O procedimento adotado de se combinar técnicas convencionais com métodos de uso mais recentes no estudo de vidros, permitiu que se fizesse uma análise de propriedades ainda pouco exploradas na literatura. Particularmente para nosso grupo, este aspecto do trabalho é também relevante porque o vidro que estamos estudando é pouco conhecido na literatura em termos dos efeitos que os íons dopantes podem induzir em sua estrutura.

Os espectros de absorção óptica foram importantes para a atribuição das bandas aos íons formados na matriz. Fomos capazes de observar a formação predominante de  $Fe^{2+}$  nas amostras, provavelmente ocorridas em função das condições de fusão adotadas. Esta observação foi comprovada a partir dos resultados obtidos com a ressonância paramagnética eletrônica, que é um dos métodos mais sensíveis para a detecção dos íons  $Fe^{3+}$  em vidros.

A utilização da espectroscopia fotoacústica e da lente térmica para determinar a difusividade térmica foi importante, não só para se obter o comportamento adequado deste parâmetro em função do processo de fusão, mas também porque este parâmetro, o calor específico e a densidade permitiram a determinação da condutividade térmica em função da concentração dos íons de ferro na matriz. Além disso, foi possível obter o parâmetro ds/dT que sugeriu a ocorrência de mudanças estruturais na amostra, a partir da evidência da

diminuição do coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica em função da saída dos íons de ferro do vidro.

Finalmente, vários são os pontos deste trabalho que nós mesmos ansiamos por um entendimento mais profundo. Entre eles está uma melhor compreensão do envolvimento estrutural desses íons no vidro, assim como o aumento de nossa experiência nas técnicas fototérmicas, que são ferramentas importantes para a caracterização de materiais.

Entre os estudos futuros que poderíamos indicar nesta linha, está a investigação dos efeitos dos íons de ferro quando o vidro estudado neste trabalho é preparado em atmosfera ambiente, ou seja, com a presença de OH<sup>-</sup> na matriz, que provavelmente deve privilegiar a formação de Fe<sup>3+</sup> no vidro.

### **Bibliografia**

- [1] Pollock, C. R. and Bosenberg, R.:Advanced Solid State Lasers, X 307 (1997).
- [2] Fernandes, S.; Nunes, L.A.O.; Bento, A. C.; Baesso, M.L.: Apl. Phys. Letters, (1999).
- [3] Rohling, J.H.; Bento, A.C.; Nunes, L.A.O.; Baesso, M.L.: Opt. Letters, Submetido.
- [4] Sampaio, J. A.: Tese de Doutoramento apresentada ao Instituto de Física de São Carlos-USP (2001). "Preparação e Caracterização de Vidros Aluminato de Cálcio com Baixa Concentração de Sílica Dopado com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>".
- [5] Sousa, D. F.: Tese de Doutoramento apresentada ao Instituto de Física de São Carlos-USP (2000). "Estudo Espectroscópico de Vidros Fluoretos e Óxidos Dopados com Er<sup>3+</sup>: Yb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>: Ho<sup>3+</sup>".
- [6] Rohling, J.H.: Tese de Doutoramento em andamento no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá."Avaliação das Propriedades Ópticas e Térmicas do Vidro Aluminosilicato de Cálcio Dopado com Íons de Túlio".
- [7] Baesso, M. L.: Tese de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1987). "Influência dos Metais de Transição em Vidros de Aluminato de Cálcio e Soda-lime".
- [8] Weyl, W. A.: Soc. of Glass Technol., Scheffield (1951). "Collored Glasses".
- [9] Bamford, C.R. and Hudson, E.J.: Proc .Int. Congr. Glass, 7 th, Brussels Paper 6 (1965).
- [10] Bamford, C.R.: Phys. Chem. Glasses 1, 159 (1960a).
- [11] Bamford, C.R.: Phys., Chem. Glasses 1, 165 (1960b).
- [12] Bamford, C.R.: Phys. Chem. Glasses 1, 163 (1961).
- [13] Bamford, C.R.: Phys. Chem. Glasses 3, 54 (1962a).
- [14] Fenstermacher, James E.: Journal of Non-Crystalline Solids 38 & 39, 239-244 (1980).
- [15] Fox, K. E.; White, W. B. and Furukawa, T.: Phys. Chem. Glasses 23, 169 (1982).
- [16] France, P.W. & Carter, S.F.: Physics and Chemistry, Vol. 27 nº 1, 32-41, February 1986.
- [17] Tanabe Y.; Sugano, S. J: Phys. Soc. Jpn. 9, 753 (1954).
- [18] Bates,T.: (J.D. Mackenzie, ed.), Vol.2, 195-254. Butterworths, London (1962). "In Modern Aspects of the Vitreous State".

- [19] Tomozawa, M. and Doremus, R. H.: Academic Press, Inc., New York (1977). "Glass I: Interaction with Eletromagnetic Radiation".
- [20] Uchino, T.; Nakaguchi, K.; Nagashima, Y.; Kondo, T.: J. Non-Cryst. Solids 261, 72-78 (2000).
- [21] Ehrmann, P.R.; Campbell; Suratwala, T.I.; Hayden, J.S.; Krashkevich, D.; Takeuchi, K.: J. Non-Cryst. Solids 263 & 264, 251-262 (2000).
- [22] Ades, C.; Toganidis, T.; Traverse, J.P.: J. Non-Cryst. Solids 125, 272-279 (1990)
- [23] Kukkadapu, R.K.; Li, H.; Smith, G.L.; Crum, J.D.; Jeoung, J.; Poisl, W.H.; Weinberg,
   M.C.: J. Non-Cryst. Solids 317, 301-318(2003).
- [24] Peliçon, E. J.: Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2001). "Aplicação da Espectroscopia de Lente Térmica para a Determinação da Eficiência Quântica de Fluorescência de Sólidos em Função da Temperatura".
- [25] Rohling, J. H.: Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2001). "Lente Térmica Diferencial: um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros".
- [26] Falcão, E. A.: Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2002). "Utilização da Espectroscopia de Lente Térmica e da Calorimetria de Relaxação Térmica para o Estudo de Materiais Eletro-Ópticos em Função da Temperatura".
- [27] Nunes A. R.: Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2003). "Avaliação Quantitativa das Propriedades Ópticas e Térmicas do Monocristal Nd:YAG em Função da Temperatura".
- [28] Gordon, J.P.; Leite, R.C.C.; Moore, R.S.; Porto, S.P.S.; Whinnery, J.R.: J. Appl. Phys.Soc. 9 501 (1964).
- [29] Hu, C.; Whinnery, J.R.: Appl.Opt.12, 72 (1973).
- [30] Shen, J.; Lowe, R.D.; Snook, R.D.: Chem. Phys. 165, 385 (1992).
- [31] Baesso, M.L.; Shen, J.; Snook, R.D.: J. Appl. Phys. 75 3732 (1994).
- [32] Bell, A.G.: Am. J. Sci., 120, (1880). "On the Production and Reproduction of Sound by Light".

- [33] Parker, J.G.; Ritke, D.N.: J. Chem. Phys., Lett, 33 810 1978. "Collisional Deactivation of Vibrationally Excited Singlet Molecular Oxygen".
- [34] Rosencwaig, A.; Gersho, A.: J.Appl. Phys., 47 1 (1976). "Theory of Photoacoustic Effect with Solids".
- [35] Dias, D.T.: Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2001). "Estudo da Reticulação do Polietileno Enxertado (PEBD+VTS) E DO Copolímero de Etileno/ Viniltrimetoxisilano (EVS)".
- [36] Bento, A.C.: Tese de Doutorado apresentada ao IFGW-Unicamp (1990).
   "Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica".
- [37] Bento, A.C.: Tese de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1987). "Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica em Materiais Transparentes".
- [38] Mansanares, A.M.; Baesso, M.L.; Silva, E.C.; Gandra, F.C.G.; Vargas, H.; Miranda. L.C.M.: Phys. Rev. B. 40 7912 (1989).
- [39] Bachmann, R.; DiSalvo, F. J.; Geballe, T. H.; Greene, R. L.; Howard, R. E.; King, C. N.; Kirsh, H. C.; Lee, K. N.; Schwall, R. E.; Thomas, H. U.; Zubek, R. B.: Rev. Sci. Instrum. 43 205 (1972).
- [40] Hatta, I.: Rev. Sci. Instrum. 50 292 (1979).
- [41] Azechi, L. S.; da Costa, R. F.; Medina, A. N.; e Gandra, F. C. G.: Revista de Física Aplicada e Instrumentação Vol. 10, 70 (1995).
- [42] Medina, A. N.; Caldeira, A. M. F.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Sampaio, J. A.; Catunda, T.; Gandra, F. G.: J. Non-Cryst. Solids 304 299 (2002).