

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS MATRIZES VÍTREAS, BORATO DE CHUMBO, BORATO DE CHUMBO COM TITÂNIO, SILICATO DE CHUMBO E SILICATO DE CHUMBO COM TITÂNIO

Nuccia Carla Arruda de Sousa

Maceió – Brasil

Agosto – 2009

Nuccia Carla Arruda de Sousa

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS
MATRIZES VÍTREAS, BORATO DE CHUMBO, BORATO
DE CHUMBO COM TITÂNIO, SILICATO DE CHUMBO E
SILICATO DE CHUMBO COM TITÂNIO**

**Dissertação apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
Federal de Alagoas como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de MESTRE em Ciências pelo
programa de Pós-Graduação de
Física da Matéria Condensada.**

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

Maceió – Brasil

Agosto - 2009

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S725c

Sousa, Nuccia Carla Arruda de.

Caracterização das propriedades ópticas das matrizes vítreas, borato de chumbo, borato de chumbo com titânio, silicato de chumbo e silicato de chumbo com titânio/ Nuccia Carla Arruda de Sousa, 2009.

102 f. : il. tabs., grafs.

Orientador: Marcos Vinícius Dias Vermelho.

Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2009.

Inclui bibliografia e anexos.

1. Espectrometria. 2. Caracterização. 3. Vidros. 4. Matrizes. 5. Vítrias.
6. Borato. 7. Silicato. 8. Chumbo. 9. Titânio. I. Título.

CDU: 535.33/34



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14, Campus A.C. Sirmões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

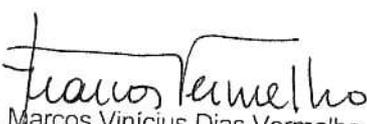
"Caracterização das Propriedades Ópticas das Matrizes Vítreas, Borato de Chumbo, Borato de Chumbo com Titânio, Silicato de Chumbo e Silicato de Chumbo com Titânio"

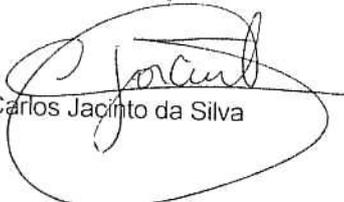
por

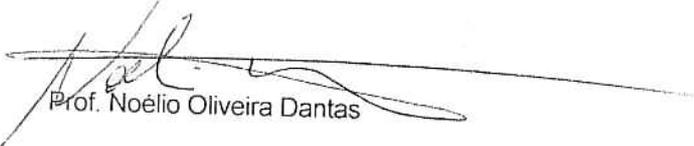
Nuccia Carla Arruda de Sousa

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinicius Dias Vermelho (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Carlos Jacinto da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Noélio Oliveira Dantas, do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia, consideram a candidata aprovada com grau "A".

Maceió, 28 de agosto de 2009


Prof. Marcos Vinicius Dias Vermelho


Prof. Carlos Jacinto da Silva


Prof. Noélio Oliveira Dantas

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Bernardo de Sousa e Lanoblecia Arruda de Sousa, por toda a paciência, dedicação, compreensão nas minhas ausências e por me dar toda força de vontade em ir atrás das minhas realizações e sonhos em todos os momentos de minha vida.

Aos meus irmão e sobrinho que estão sempre do meu lado me deixando orgulhosa de ser o que sou e por poder fazer parte de suas vidas.

A Carmem, por sua amizade, paciência e do estímulo com palavras e atenção.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que nos momentos de dúvidas nunca me deixou.

A Capes, que com a ajuda financeira tornou possível este trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Vinicius Dias Vermelho, pela orientação e paciência em me ajudar a vencer minhas limitações e me dar estímulo para prosseguir na minha vida acadêmica e principalmente por tornar possível esse trabalho.

A Profa. Dra. Maria Tereza de Araujo, por todo o auxílio e por sugerir idéias durante meus trabalhos.

Aos Prof. Dr. Carlos Jacinto por toda a ajuda e auxílio nos meus trabalhos, sempre dispostos a colaborar e fornecer sugestões.

Ao professores do Instituto de Física pela oportunidade e ajuda acadêmica.

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela colaboração e sugestões.

Ao Andre de Lima Moura por estar sempre presente, por sua amizade, paciência e permanente auxílio.

A Lidiane por todo o apoio e troca de idéias compartilhando comigo dúvidas e soluções.

Ao Wagner por estar sempre presente e pronto a ajudar.

Ao Francisco por toda a ajuda e bom convívio.

A todos os colegas do grupo de Fotônica e Fluidos Complexos do IF-UFAL pelo bom convívio diário.

A todas as pessoas que passaram na minha vida e que, como não poderiam deixar de ser, influenciaram nas minhas realizações.

O meu mais profundo agradecimento a Silvia por sua amizade, paciência e lição de vida.

A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

“Adoro brincar, sou feliz nisso, mas sei exatamente meu tamanho, nem pra menos nem pra mais, o meu tamanho”

Maria Bethânia

“Renda-se, como eu me rendi. Mergulhe no que você não conhece como eu mergulhei. Não se preocupe em entender, viver ultrapassa qualquer entendimento”

Clarice Lispector

SUMÁRIO

Lista de Tabelas.....	i
Lista de Figuras.....	ii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii

Capítulo I – Fundamentação Teórica

1 Fundamentos sobre desenvolvimento de vidros	1
1.1 Introdução	1
1.2 A obtenção de estados vítreos	3
1.2.1 Regra de Zachariasen	5
1.2.2 Fundamentos sobre a teoria estrutural dos vidros	7
2 Fundamentos sobre os íons terras raras	14
2.1 Propriedades Gerais	14
2.2 Propriedades espectroscópicas dos Ions Terras Raras	16
2.3 Íons terras raras como dopantes em vidros para lasers e amplificadores.....	19
3 Algumas técnicas de caracterização em espectroscopia óptica.....	21
3.1 Fundamentos sobre absorção óptica	21
3.2 Introdução à Teoria de Judd-Ofelt	24
3.3 Medidas de luminescência e tempo de vida.....	31
3.3.1 Luminescência	31
3.3.2 Medidas de tempo de vida.....	33
3.3.3 Excitação Pulsada	33
4 Referências.....	34

Capítulo II - 1ª Parte Experimental

5	Espectroscopia em vidros Aluminoboratosodico de Chumbo (BNPA) Borato e Aluminoboratosodico de Chumbo com Titânio (BNPAT) dopados com Íons Terras Raras	39
5.1	Introdução	39
5.2	Medidas de densidade	43
5.3	Absorção óptica	46
5.4	Procedimento Experimental para Obtenção dos parâmetros de Judd-Ofelt.	50
5.5	Fotoluminescência	53
5.6	Tempo de vida	59
5.6.1	Supressão da luminescência devido à concentração de terras raras (Concentration quenching)	65
6	Conclusões	67
7	Referências	69

Capítulo III - 2ª Parte Experimental

8	Espectroscopia em vidros Aluminosilicatos de chumbo (SNAP) e Aluminosilicatos de chumbo e Titânio (SNPAT) dopados com Íons Terras Raras.	72
8.1	Introdução	72
8.2	As composições das amostras	74
8.3	Caracterização óptica	75
8.4	Medidas de Absorção das amostras SNPA e SNPAT dopadas com Nd ³⁺ nas concentrações de 0,1 wt% a 1,9 wt%	75
8.5	Fotoluminescência	78
8.6	Tempo de vida	88
9	Conclusão	93
10	Referências	94

Capítulo IV

11	Conclusões e Trabalhos Futuros	99
-----------	---------------------------------------	-----------

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Óxidos Clássicos formadores e modificadores de estruturas vítreas	5
Tabela 2: Energia de Fônons de algumas matrizes.....	12
Tabela 3: Configuração eletrônica dos elementos terras raras.....	10
Tabela 4: Comprimento de Onda de Emissão de Íons Terras Raras em Vidros.....	20
Tabela 5: Valores das densidades (g/cm^3) e concentração de íons terras raras nas amostras BNPA dopadas com neodímio	45
Tabela 6: Valores das densidades (g/cm^3) e concentração de íons terras raras nas amostras BNPAT dopadas com neodímio	45
Tabela 7: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e fator de qualidade das amostras BNPA, BNPAT e outros matrizes vítreas. Medidas feitas em temperatura ambiente.....	51
Tabela 8: Probabilidade de transição radiativa (A), Probabilidade de transição radiativa total (A_T), Tempo de vida radiativo (τ_R) e a razão de ramificação (β_R) do estado excitado $^4F_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} nas matrizes BNPA e BNPAT dopadas com Nd^{3+} na amostra com 1,9 wt%.....	52
Tabela 9: Raio iônico, força eletrostática e número de coordenação dos íons participantes na composição das matrizes borato estudadas	64
Tabela 10: Tempo de vida radiativo τ_0 (μs) e a concentração Q onde o tempo de vida cai a metade daquele na ausência transferência de energia.....	66
Tabela 11: Tempo de vida radiativo τ_0 (μs) e a concentração Q onde o tempo de vida cai a metade daquele na ausência da transferência de energia.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fotografia de um <i>Lab-on-Chip</i> , feito de vidro e polímero, para análise de DNA.....	2
Figura 2: Representação bidimensional esquemática da estrutura de: (a) um composto cristalino hipotético A_2O_3 ; (b) a forma vítrea do mesmo composto.....	4
Figura 3: Quebra da ponte P-O-P devido ao deformador Li_2O . (a) cadeia intacta e (b) formação do par de oxigênio não ligados P-O.....	6
Figura 4: Unidade básica da rede de sílica, tetraedro de sílica (SiO_2).....	8
Figura 5: Funções relativas dos óxidos no vidro.....	8
Figura 6: Representação da variação de volume em função da temperatura com resfr. rápido e lento.....	10
Figura 7: Distribuição radial de carga $P_2(r)$ como uma função de r para orbitais 4f, 5s, 5p,6s do Gd.....	16
Figura 8: Estrutura atômica do íon Terra Rara.....	17
Figura 9: Níveis de Energia dos Íons Lantanídeos Trivalentes.....	18
Figura 10: Transmissão de feixe de luz em um material opticamente ativo.....	22
Figura 11: Diagrama de níveis eletrônicos de um material hipotético contendo processos de excitação, emissão espontânea e transições não radiativas.....	31
Figura 12: amostra BNPA com Nd^{3+} 0,1 wt%.....	42
Figura 13: amostra BNPAT com Nd^{3+} 0,1 wt%.....	42
Figura 14: Aparato experimental para as medidas de densidade.....	44
Figura 15: Fotografia do aparato experimental para medida de densidade.....	44
Figura 16: Diagrama esquemático do aparato utilizado para obtenção das medidas de absorção óptica.....	46
Figura 17: Espectro de absorção típico da amostra BNPA dopada com 1,9 wt% de Nd^{3+}	48
Figura 18: Espectro de absorção típico da amostra BNPAT dopada com 1,9 wt% de Nd^{3+}	48

Figura 19: Fluxograma para obtenção dos parâmetros de Judd-Ofelt	50
Figura 20: Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons de Nd^{3+}	53
Figura 21: Aparato experimental para medida de luminescência	54
Figura 22: Foto do aparato experimental.....	55
Figura 23: Espectro de luminescência típico das amostras de vidro BNPA dopadas com diversas concentrações de íons Nd^{3+} , bombeio com laser de diodo com comprimento de onda em 808 nm.	56
Figura 24: Espectro de luminescência típico das amostras de vidro BNPAT dopadas com diversas concentrações de íons Nd^{3+} , bombeio com laser de diodo com comprimento de onda em 808 nm.	56
Figura 25: Espectro de emissão das amostras BNPA e BNPAT dopados com Nd^{3+} 19 wt%	57
Figura 26 Curva de resposta do fotodetector de Germânio refrigerado.....	58
Figura 27: Aparato Experimental para as medidas do tempo de vida	60
Figura 28: Medida do tempo de vida da amostra BNPA dopada com 1,9 wt% de Nd^{3+}	61
Figura 29: Linearização da curva da figura 28 e reta de ajuste para medida em pontos diferentes no resultado experimental.....	62
Figura 30 :Dependência do tempo de vida da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do Nd^{3+} em função da concentração para as amostras BNPA e BNPAT.	63
Figura 31: Processo de relaxação cruzada por migração da excitação e quenching	65
Figura 32(A): Fotografia da amostra com pedaço do cadinho de cerâmica; 1(B): Fotografia da amostra SNPA dopada com 1,9 wt% de Nd^{3+} apresentando a típica coloração púrpura desses íons em vidros.....	74
Figura 33: Aparato experimental para medidas de absorção das amostras SNPA e SNPAT	76
Figura 34: Resultados obtidos da medida de absorção das Amostras SNPA dopadas com Nd^{3+} nas concentrações de 0,1 wt% a 1,9 wt%.....	77
Figura 35: Resultados obtidos da medida de absorção das Amostras SNPAT dopadas com Nd^{3+} nas concentrações de 0,1 wt% a 1,9 wt%.....	77
Figura 36: Aparato experimental para obtenção da luminescência.....	78

Figura 37: bombeio em 808 nm, transições em 890 nm, 1,064 e 1,332 μm , a partir do nível excitado $^4\text{F}_{3/2}$	79
Figura 38: Medidas de luminescência das amostras SNPA dopados com Nd^{3+} nas concentrações de 0,1 a 1,9 wt% feitas em pontos das amostras com maior e menor intensidade de emissão.....	80
Figura 39: Medidas de luminescência das amostras SNPAT dopados com Nd^{3+} nas concentrações de 0,1 a 1,9 wt% feitas em pontos das amostras com maior e menor intensidade de emissão.....	81
Figura 40: Áreas integrada das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostra SNPA	83
Figura 41: Áreas integradas das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostras SNPAT	83
Figura 42: Largura a meia altura das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostra SNPA.....	84
Figura 43: Largura a meia altura das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostra SNPAT	84
Figura 44: Áreas integrada das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostra BNPA	86
Figura 45: Áreas integrada das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostra BNPAT	86
Figura 46: Largura a meia altura das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostra BNPA	87
Figura 47: Largura a meia altura das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostra BNPAT.....	87
Figura 48: Aparato experimental para medida do tempo de vida.....	88
Figura 49: Medida do tempo de vida do estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$ da amostra SNPAT	89
Figura 50: Medida do tempo de vida para a amostra SNPAT transformando a escala do tempo de vida em escala logarítmica.....	89
Figura 51: Medida do tempo de vida em função da concentração da amostra SNPA em pontos mais e menos intensos.....	90
Figura 52: Medida do tempo de vida em função da concentração da amostra SNPAT em pontos mais e menos intensos.....	92

RESUMO

Nas últimas décadas muitas pesquisas voltaram-se ao desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos fotônicos baseados em vidros. Os vidros borato e silicato são interessantes por conta de suas favoráveis características ópticas e mecânicas. Devido a isso se destacam e se faz necessário sua caracterização.

O objetivo deste trabalho de dissertação foi a caracterização óptica das matrizes vítreas borato de chumbo, borato de chumbo com titânio, silicato de chumbo, silicato de chumbo com titânio. As matrizes foram dopadas com o íon terra rara neodímio nas concentrações de 0,1 wt%, 0,7wt%, 1,3wt% e 1,9wt%. Técnicas de espectroscopia de absorção e de luminescência ópticas foram empregadas, observando os resultados e comparando as amostras com a introdução de óxido de titânio. A adição deste óxido na composição pode induzir mudanças estruturais, modificando suas características ópticas. Medidas de tempo de vida de fluorescência das principais linhas do dopante Neodímio também foram realizadas. Todos os experimentos foram feitos a temperatura ambiente.

Com as medidas de absorção óptica foram calculados os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt, Ω_λ ($\lambda=2,4,6$), para as matrizes borato de chumbo e borato de chumbo com titânio, com os quais se calculou as probabilidades de transição radiativas do íon, o fator de qualidade espectroscópica e o tempo de vida radiativo. Também verificaram-se as mudanças encontradas nos valores dos parâmetros quando inserido óxido de titânio nas matrizes. Além disso, foi possível verificar que com a adição de titânio há uma diminuição na luminescência e redução na janela óptica.

As medidas do tempo de vida experimental em todas as amostras mostraram que o tempo de vida tem dependência com a concentração do íon dopante e que nas amostras borato de chumbo e borato de chumbo com titânio, há um favorecimento do tempo de vida em baixa concentração para a amostra vítrea com titânio.

Possíveis aglomerados de íons terras raras também foram identificados, o que induz a transferência de energia entre os íons dopantes, causando uma diminuição do tempo de vida do estado excitado das amostras de silicato e borato.

A substituição dos óxidos formadores borato por silicato na composição das amostras também foi estudado, mostrando-se que houve um aumento no tempo de vida em baixas concentrações para as amostras de silicato com e sem o óxido de titânio. Os íons dopantes têm suas características ópticas e eletrônicas influenciadas fortemente pela matriz vítrea ou, em outras palavras, pelo campo cristalino, que pode diminuir ou aumentar a eficiência quântica, tempo de vida do estado excitado, e assim por diante. Nessa fase é que se pode dizer se esse material tem ou não potencial para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

ABSTRACT

In the last decades many researchers has focused on development and improvement of glass-based photonic devices. The borate and silicate glasses are interesting because of its favorable optical and mechanical features. Due to this, these glasses became noteworthy and characterization of such materials is important at our days.

The subject of this dissertation was the optical characterization of glass matrices lead borate, lead-titanium borate, lead silicate and lead-titanium silicate. The matrices were doped with neodymium rare-earth ions in concentration of 0,1 wt%, 0,7wt%, 1,3wt% and 1,9wt%. Optical absorption and fluorescence spectroscopy measurement techniques were employed, observing the output signal and comparing samples with the introduction of titanium oxide. The inclusion of such oxide in the composition may induce structural changes, modifying its optical features. Lifetime measurements of doping neodymium main decay lines were also made. All experiments were done at room temperature.

With the measurements of optical absorption, it was calculated the phenomenological Judd-Ofelt parameters, Ω_λ ($\lambda=2,4,6$), for lead borate and lead-titanium borate matrices, with whom were calculated the neodymium radiative transition probability, the spectroscopic quality factor and the radiative lifetime. It was as well observed changes on such calculations when titanium oxide was included in the matrices. It was also possible to verify that with the TiO_2 addition, a decreasing on luminescence and a narrowing of the optical window occurred.

The experimental measurements of radiative lifetime for all samples have shown a lifetime dependence on the doping ion concentration, and that in lead borate and lead-titanium borate samples, there is a lifetime enhancement at low concentration for the glass sample with titanium oxide.

Possible clustering of rare-earth ions was also identified. Because of this clustering, the energy transfer between doping ions was enhanced, originating a lifetime reduction of neodymium excited state in both silicate and borate samples.

The substitution of compositional oxides, “borate” for “silicate” in the samples composition was also studied, showing a lifetime increasing at low concentration for silicate with and without TiO_2 . The doping ions has their optical and electronic properties strongly influenced by the glass matrix or, in other words, by the presence of crystalline fields, that can either decrease or increase the quantum efficiency, lifetime of the excited state, and so on. This is the stage where we can say if the material have or do not have potential characteristics for photonic devices development.

Capítulo I - Fundamentação Teórica

1 Fundamentos sobre desenvolvimento de vidros

1.1 Introdução

O vidro, material milenar, tem acompanhado a humanidade durante toda a sua história. Entretanto, durante as últimas décadas o desenvolvimento de novos vidros para aplicações especiais aumentou significativamente visando melhoras em suas qualidades e conduzindo a novos estudos para o aprimoramento em sua composição chegando às qualidades desejadas para o uso em determinadas áreas. Hoje os vidros são utilizados em grande parte das atividades da sociedade e com significativa contribuição na ciência e tecnologia. A sociedade moderna criou uma enorme demanda que foi satisfeita pelos novos limites que o estado vítreo pode alcançar. Entre suas especiais propriedades, como facilidade de fabricação, propriedades ópticas e elétricas, durabilidade química e dureza [1], procura-se com novas pesquisas aperfeiçoar ainda

mais esse material. Na medicina, alguns tipos de vidro são sensíveis a íons específicos e têm larga utilização em análises químicas e clínicas [2]. Recentemente foram desenvolvidos os vidros utilizados para aplicações em dispositivos aplicados a biologia moderna, a tecnologia *lab-on-chip*, feito de vidro e polímero, figura 1[3]. Em tais dispositivos a superfície do vidro é modificada com silanos (aminosilanos, por exemplo) que permite a “imobilização” de filamentos de DNA. Essa imobilização, por sua vez, não pode alterar nem o comportamento nem a funcionalidade do DNA, toda via precisa ser resistente à água e a outros reagentes bioquímicos durante o processo de preparação e uso.

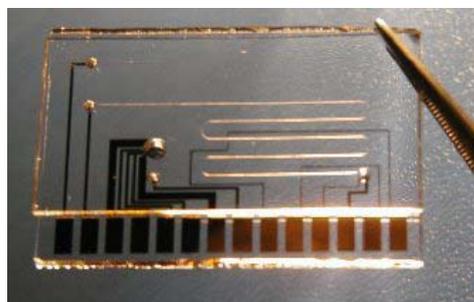


Figura 1: Fotografia de um *Lab-on-Chip* (Lab-num-Chip), feito de vidro e polímero, para análise de DNA

Na área das telecomunicações a tecnologia de novos vidros é aplicada principalmente na transmissão de informações com o processamento de sinais ópticos [4]. Para atender a crescente demanda das redes de telecomunicações com arquitetura totalmente ópticas a área tem mostrado intensas pesquisas para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos [5, 6]. Podemos citar como parte desse desenvolvimento tecnológico as aplicações para as fibras ópticas nas telecomunicações [7], o desenvolvimento de lasers de estado sólido (vidros dopados com íons terras raras) [8], guias de onda [6, 9], dentre outras.

Baseado na grande importância tecnológica desses materiais, este primeiro capítulo fará uma breve explanação sobre os conceitos fundamentais de vidros, definindo o estado vítreo e a regra de Zachariasen [10]. Daremos uma pequena introdução da teoria estrutural, sua importância na combinação dos elementos para a obtenção de um determinado material com as características desejáveis. Seguiremos então discutindo um dos métodos para obtenção do vidro, que será a

formação a partir da fusão dos reagentes. Definiremos a transição vítrea e a importância da temperatura com o resfriamento rápido e lento no processo de obtenção do vidro. Após as principais definições descritas acima, discutiremos a utilização do vidro como material hospedeiro para íons terras raras, pois neste trabalho de dissertação estamos caracterizando matrizes hospedeiras dopadas com íons terras raras.

1.2 A obtenção de estados vítreos

Em princípio quaisquer combinações de substâncias poderiam formar vidros, desde que resfriadas suficientemente rápida para evitar a sua cristalização.

Todavia, na prática, o número de componentes químicos formadores vítreos é limitado. Uma condição essencial para a sua formação vítrea é que a substância formadora de vidros deve formar longas cadeias nas redes tridimensionais sem periodicidade [10]. Formadores eficientes, como a sílica e o boro, que tem a propriedade de formar essas cadeias, são à base de várias matrizes vítreas com diversas propriedades e aplicações que variam desde aplicações prosaicas na indústria, como uma simples peça de utilitários, até o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos refinados [11].

Apesar de sua longa história de fabricação, somente em 1932 a base estrutural para a formação de vidros óxidos por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen [10]. A proposição fundamental para a formação de vidros era que “o arranjo atômico em vidros deveria ser caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentasse ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas fossem comparáveis àquelas do cristal correspondente”. Ainda segundo sua proposição, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro [12].

Seguindo esse modelo, as representações esquemáticas nos mostram as diferenças fundamentais nas estruturas atômicas entre cristais e vidros. Na figura 2a se tem uma representação da configuração bidimensional de um arranjo cristalino simétrico e periódico de

composição genérica A_2O_3 , enquanto a figura 2b mostra a representação de uma rede vítrea para o mesmo composto, onde fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

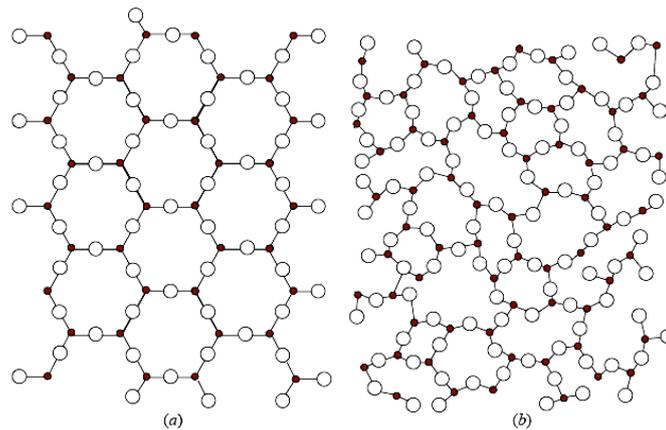


Figura 2: Representação bidimensional esquemática da estrutura de: (a) um composto cristalino hipotético A_2O_3 ; (b) a forma vítrea do mesmo composto.

Diversas definições para vidros podem ser encontradas na literatura. Segundo Shelby J. E. [13] “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.” Segundo Akerman, M. [2] “Vidro é um sólido, não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea”. Outras definições podem também ser encontradas na referência [14], além de discutirem aplicações dos vidros na indústria e tecnologia.

Todavia, independentemente das definições, são as regras de Zachariasen que norteiam as escolhas das composições químicas nos desenvolvimento dos vidros óxidos. Por isso, a seguir serão apresentadas de forma sucinta algumas discussões sobre as suas regras.

1.2.1 Regra de Zachariasen

Zachariasen [10] desenvolveu, após análise sistemática de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, quatro regras que adotam alguns critérios para as estruturas óxidas que permitem previsões de substâncias que tendem a formação vítrea. Esta análise detalhada levou ao estabelecimento das seguintes regras para a formação vítrea:

1. Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido.
2. Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions formadores de vidros.
3. Os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Estas regras foram capazes de prever a formação de inúmeros vidros óxidos, conforme mostrado na tabela 1. Foi observado que as regras 2, 3 e 4 são satisfeitas para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_5 , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. Nesta representação, A letra **A** corresponde aos íons das famílias dos elementos químicos formadores, modificadores ou intermediários dos vidros e **O** corresponde ao oxigênio. Os óxidos clássicos formadores e modificadores de estrutura estão relacionados na tabela 1

Tabela 1: Óxidos Clássicos formadores e modificadores de estruturas vítreas [10].

Formadores Vítreos	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	Li_2O
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		

Os termos formadores, modificadores e intermediários foram introduzidos, após Zachariasen, para designar os óxidos que participam na formação da estrutura vítrea. Depois de Zachariasen foram introduzidos os termos formadores de estrutura, para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e modificadores de estrutura para os óxidos que não participam diretamente da estrutura. Para melhor visualizar a ação desses modificadores observamos a atuação do Li_2O sobre o P_2O_5 conforme a figura 3.

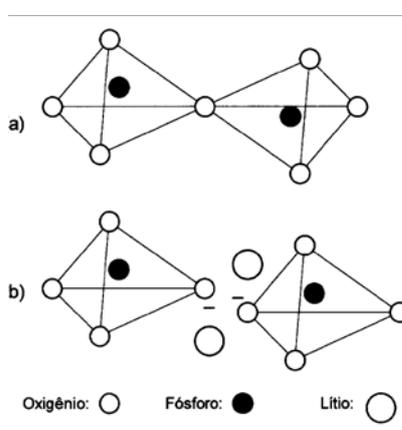


Figura 3: Quebra da ponte P-O-P devido ao deformador Li_2O . (a) cadeia intacta e (b) formação do par de oxigênio não ligados P-O⁻.

A ação dos modificadores na cadeia do sistema $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$, conforme mostrado na figura acima, causa uma ruptura nas ligações P-O-P do oxigênio de ligação entre os tetraedros, formando com isso duas ligações não ligadas P-O⁻. As duas cargas negativas são compensadas pela presença do par de cátions Li^+ , que restabelece a neutralidade eletrostática requerida pelo conjunto. Zachariasen sugeriu que os cátions modificadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e que os mesmos se distribuem ao acaso [14].

É importante ressaltar que o modelo de Zachariasen foi desenvolvido especificamente para os vidros óxidos e não sendo aplicável a outros tipos de vidros, como por exemplo, os vidros calcogenetos ou vidros formados a partir de moléculas (como soluções aquosas) [15].

1.2.2 Fundamentos sobre a teoria estrutural dos vidros

O conceito de ordem, a curta ou longa distâncias, utilizadas na definição de vidros e/ou cristais pressupõe a existência de uma unidade formadora fundamental da matriz bem definida. Em um vidro de sílica, por exemplo, as cadeias constituem-se de unidades tetraédricas SiO_4 , como mostrado na figura 4, ligadas entre si formando longas cadeias. Entretanto, não é possível localizar essas cadeias de tetraedros SiO_4 dispostas de forma repetitiva reproduzindo a periodicidade cristalina [12].

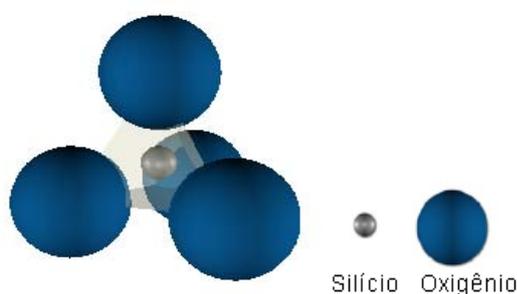


Figura 4: Unidade básica da rede de sílica, tetraedro de sílica (SiO_2)

A capacidade de uma substância de incorporar pequenas variações (modificadores de redes), em uma situação de viscosidade alta o suficiente para que as unidades não se ordenem em um arranjo cristalino, está diretamente ligada à facilidade de formar vidro [12].

Os tipos dessas ligações ditam as propriedades dos materiais, as suas ligações interatômicas, microestruturas e os seus defeitos. Além das diferenças físicas das unidades ópticas formadoras de rede, as propriedades dos vidros podem ser alteradas através dos modificadores de redes. Com a introdução dos modificadores as características são conduzidas para as aplicações desejadas. Devido à grande quantidade de composições químicas dos vidros, em que muitos elementos da tabela periódica podem ser incorporados, estes apresentam uma ampla variação de propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, elétricas e químicas.

A figura 5 tem a representação esquemática dessas variações. A adição ou aumento de determinado óxido na composição da matriz favorece determinadas características. Como exemplo, O BaO (óxido de bário) e o PbO (óxido de chumbo) aumentam a densidade e reduzem

a viscosidade, além de aumentarem a expansão térmica. É também conhecido que Al_2O_3 melhora suas características em termos de durabilidade da mesma [2].



Figura 5: Funções relativas dos óxidos no vidro [2]

Não só a composição química da matriz vítrea é fundamental para a obtenção do resultado final, o tratamento térmico durante o processo de fabricação é também um fator decisivo na sua qualidade. Este tratamento térmico pode levar o produto final na forma cerâmica, vitrocerâmica ou vidro.

As cerâmicas são materiais cristalinos, também proporcionam uma vasta faixa de propriedades. A principal diferença entre vidro e cerâmica só pode ser determinada através de técnicas experimentais como difração de raio-X. As suas características com relação transparência e ou opacidade são semelhantes aos vidros

As vitrocerâmicas, por outro lado, são fabricadas através de tratamentos térmicos especiais de vidros contendo composições particulares. Tais tratamentos permitem a formação de dispersões uniformes de micro-cristais no interior do vidro. Outra característica notável das vitrocerâmicas é apresentar propriedades superiores às dos vidros que lhes deram origem, por

exemplo, alta resistência mecânica, baixa reatividade química, baixos coeficientes de expansão térmica, além das propriedades ópticas como larga transparência óptica, passando pelo opaco e indo até o branco, como resultado do espalhamento de luz pelos cristais [3].

Os vidros por sua vez, além das propriedades ópticas que serão discutidas neste trabalho, podem apresentar também propriedades elétricas, que não será discutida por estar fora do escopo deste trabalho. Os vidros são por princípio isolante elétricos, entretanto, vidros porosos têm sido impregnados com metais para a formação de fibras que são supercondutoras elétricas. Novos vidros de óxidos e não óxidos são semicondutores elétricos. Alguns são condutores iônicos e têm aplicações como eletrodos sólidos. Desta forma, não só a composição química é relevante na determinação das propriedades vítreas, o tratamento térmico durante sua fabricação também se mostra fundamental.

São diversos os métodos utilizados para se obter vidros: pelo resfriamento rápido de um líquido (fusão/resfriamento), deposição por reação química de vapores em chama (*flame hydrolysis deposition*) [9], pela eletrólise, irradiação de nêutrons e processo de sol-gel, entre outros [12].

Os vidros investigados neste trabalho foram produzidos através do método de fusão/resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. Neste processo o tratamento térmico na fabricação é fundamental, pois enquanto as matérias-primas do vidro encontram-se fundidas, suas estruturas guardam grandes semelhanças com aquelas de um líquido. À medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada. Este comportamento é melhor explicado através da figura 6. Esta figura mostra o comportamento do volume específico, ou entalpia, em função da temperatura. O fator notável nesta figura é a presença de duas temperaturas específicas: a temperatura de fusão (T_f) que separa a fase líquida da sólida/vítrea dos reagentes, e a faixa de temperatura de transição vítrea (T_g).

É notável a redução volumétrica do composto com a redução da temperatura devido às menores agitações térmicas de suas moléculas. Todavia, do ponto **A** ao ponto **B** o material é ainda um líquido estável, mas há aumento de sua densidade. A transição de fase observada na

temperatura de fusão reduz abruptamente seu volume. Na fase líquida as moléculas aquecidas são mantidas livres com distribuição aleatória característica do estado líquido; estas sofrem ordenação na forma cristalina quando a energia térmica não é mais suficiente para mantê-las livres, trecho **BC**. A diminuição na taxa de redução volumétrica, inclinação da reta no trecho **CD**, é uma consequência da menor liberdade de movimentação dos átomos arranjados na forma cristalina.

Como forma de evitar a cristalização é adotada a prática do resfriamento rápido do volume. Este tempo de resfriamento deverá ser rápido o suficiente para que o líquido estável da região **AB** torne-se um líquido super resfriado, para temperaturas abaixo do ponto **B**, sem a possibilidade de cristalização.

Temperaturas abaixo das representadas pelo ponto **E** proporciona materiais com baixa viscosidade impossibilitando qualquer movimentação relativa entre suas moléculas. Neste caso o material tem a característica amorfa de um líquido.

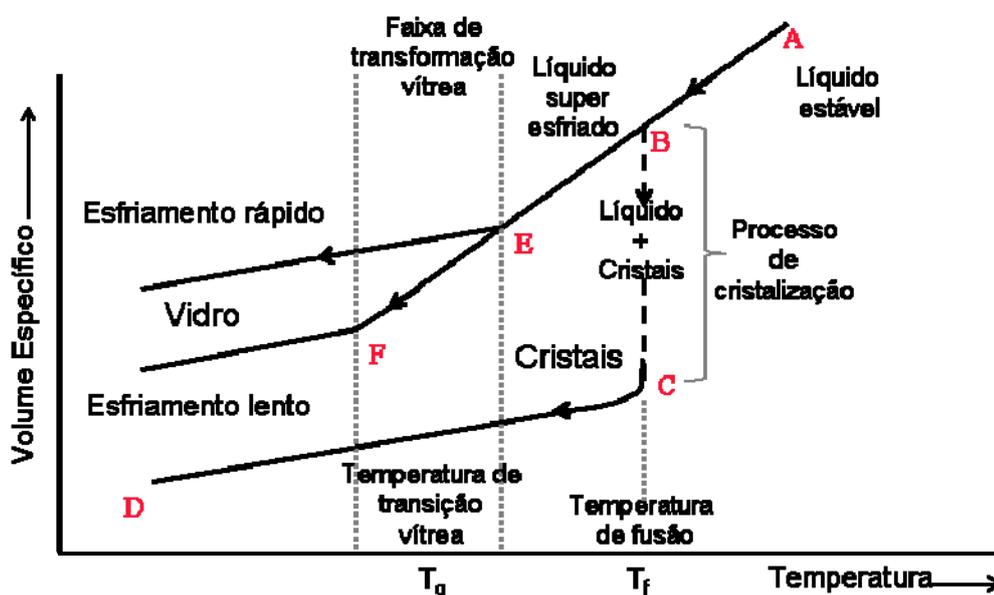


Figura 6: Representação da variação de volume em função da temperatura com resfriamento rápido e lento [2].

Conforme observado na figura 6, a temperatura de transição (T_g) não é definida por um ponto fixo, mas sim uma faixa de temperatura de resfriamento, e dentro desta faixa a T_g pode

assumir diversos valores de acordo com a velocidade de resfriamento do material. Este comportamento pode também ser esperado durante o processo de fabricação do vidro devido ao inevitável gradiente de temperatura que as amostras experimentam. Na prática, o resfriamento experimentado pelas partes interna e externa (em contato com o meio ambiente) da amostra na fase de líquido super esfriado (temperaturas abaixo do ponto **B**) sofrem comportamentos distintos. O arranjo atômico da parte externa sofre um resfriamento mais rápido que o da parte interna e, conseqüentemente, tem menor probabilidade de cristalização devido ao tempo insuficiente para formá-los, enquanto o esfriamento mais lento da parte interna propicia maior probabilidade de aglomeração com característica cristalina. O gradiente de temperatura experimentado pela amostra vítrea devido às diferenças de temperatura entre o ambiente e seu interior causa tensões mecânicas internas.

A versatilidade no processo de fabricação de vidros oferece proporcionalmente características aos mesmos para diferentes aplicações. Transparência, dureza à temperatura ambiente, resistência mecânica, resistência à corrosão e fácil processamento são exemplos a serem ressaltados que fazem do vidro um dos materiais mais conhecidos e utilizados no cotidiano. Os materiais hospedeiros são de fundamental importância para o desenvolvimento de novos materiais como os dispositivos fotônicos, principalmente os dopados com íons terras raras como elementos ativos para desenvolvimento de lasers e amplificadores ópticos [16].

A matriz hospedeira tem características desejáveis a determinadas aplicações e suas propriedades químicas, térmicas e ópticas são determinadas por uma combinação dos elementos que constituem o material. Muitas interações entre a matriz hospedeira e íon dopante restringem ainda mais o número de combinações úteis de materiais.

Matrizes vítreas baseadas em óxidos de metais pesados são excelentes hospedeiros para os íons terras raras com aplicações em fotônica e optoeletrônica, devido à alta resistência mecânica, alta durabilidade química, estabilidade térmica, larga janela de transmissão da região do visível ao infravermelho médio.

As propriedades Físicas e espectroscópicas dos vidros fosfatos, silicatos e boratos dopados com íons terras raras, tem sido de grande interesse em aplicações comerciais e tecnológicas [17, 18]. Um grande número de trabalho é desenvolvido para o melhoramento das

matrizes vítreas chegando à obtenção de propriedades desejáveis com a modificação dos seus constituintes e do íon dopante.

Os vidros germanatos são bastante interessantes por sua larga área de transmissão óptica na região espectral do infravermelho, sua alta capacidade de formação vítrea e boa durabilidade química. Porém esses vidros têm a desvantagem de ter alto ponto de fusão, alta viscosidade como também tem uma forte tendência a conter alta concentração de hidroxila [19]. Em alguns casos esses radicais hidroxilas são mediadores de transições radiativas importantes para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Outro exemplo são os vidros fosfatos que são materiais de interesse tecnológico devido ao seu alto coeficiente de expansão térmico e baixa temperatura de transição vítrea, em torno de 400°C, quando comparado a vidros silicatos e boratos. Porém, esses vidros têm durabilidade química insatisfatória em meios aquosos [17]. Com relação as suas propriedades ópticas, os vidros fosfatos têm alta transparência na região do ultravioleta, mas apresenta alta energia de fônons, o que favorece processos não- radiativos.

Os vidros silicatos são bastante utilizados na fabricação comercial de fibras e amplificadores ópticos para as comunicações ópticas, devido às suas excelentes propriedades e facilidades de fabricação, grande estabilidade química e alta transparência óptica. Por sua vez, os vidros silicatos também apresentam alta energia de fônons provocando um aumento na taxa de decaimento não radiativo e uma diminuição na eficiência quântica [20], além de possuir baixa solubilidade para íons terras raras. A Tabela 2 mostra a energia de fônons de algumas matrizes.

Tabela 2: Energia de Fônons de algumas matrizes [5]

Família de Vidro	Energia de fônons
Borato	~1400
Fosfato	1100-1200
Silicato	~1100
Germanato	~900
Telurito	~700
fluorozinconato	~500
sulfeto	~450

Essas matrizes, entre outras, têm sido utilizadas tanto na forma volumétrica (*bulk*) como pré-formas para fabricação de fibras ópticas. Esses mesmos vidros quando dopados com íons terras raras como meio ativos, possibilitam o desenvolvimento de dispositivos ativos como amplificadores ópticos, lasers, a serem utilizados em redes de telecomunicações totalmente ópticas. A seguir serão apresentadas algumas características desses íons como dopantes em meios vítreos para desenvolvimento de dispositivos fotônicos que são relevantes para as apresentações dos resultados dos capítulos seguintes.

2 Fundamentos sobre os íons terras raras

Para melhor compreensão da relevância desses elementos como dopantes das matrizes vítreas estudadas, será feita uma abordagem sucinta sobre os elementos da série dos lantanídeos, também conhecidos como íons terras raras, suas características espectroscópicas e o seu comportamento quando inserido em uma matriz hospedeira.

2.1 Propriedades Gerais

A importância dos íons terras raras na área da Física de Estado Sólido e o futuro desenvolvimento de alguns dispositivos baseados em suas propriedades ópticas tiveram início na década de 1960, com o desenvolvimento dos primeiros lasers de cristais e vidros dopados com íons de terras raras, sendo os primeiros estudos de ação laser usando vidros dopados com neodímio feitos por Snitzer [21]. O laser de Nd:YAG é talvez a descoberta mais importante nesta área [6]. Com as necessidades da sociedade e a crescente evolução tecnológica, a importância das propriedades ópticas dos íons das terras faz-se necessária com aplicações nas diferentes áreas da ciência e tecnologia [6, 18].

Os elementos da série dos lantanídeos, com exceção do Escândio (21), Ítrio (39) e o Lantânio, caracterizam-se pelo preenchimento gradativo do antepenúltimo nível energético, a camada 4f. As propriedades desses elementos são extremamente semelhantes entre si, observando-se apenas pequenas variações de tamanho e de carga nuclear sobre o comportamento químico dos mesmos. A configuração eletrônica desses 14 elementos na tabela periódica pode ser obtida pela adição sucessiva de um elétron na camada 4f a partir do cério, porém, no caso do césio, do gadolínio e do lutécio, o deslocamento do elétron 5d para o nível 4f é energeticamente favorável. A configuração eletrônica da série, entre os números atômicos de 58 a 71[9], pode ser observada na Tabela 3. Dentro de um período da mesma tabela 3, o tamanho dos átomos decresce da esquerda para a direita, pois os elétrons que vão sendo acrescentados blindam ineficiente a carga nuclear adicional. Assim, quanto maior o número atômico, maior é a atração no núcleo

sobre todos os elétrons, que se aproximam cada vez mais do núcleo promovendo a redução do tamanho do átomo. O efeito de blindagem dos elétrons reduz a ordem $s > p > d > f$. A contração de tamanho de um elemento para outro é relativamente pequena, mas no caso da série dos lanthanídeos, a adição gradativa de 14 elétrons do cério ao lutécio, gera uma redução e o fenômeno é denominado contração lantanídica [22].

Os elementos Terras Raras têm em comum a estrutura eletrônica do Xenônio, com dois ou três elétrons, ficando representado na Tabela 3 como $[\text{Xe}]4f^n6s^2$. Onde $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$. Assim os elétrons de valência dos lanthanídeos encontram-se nas subcamadas 5d e 6d, preferencialmente na banda de condução.

Tabela 3: Configuração eletrônica dos elementos terras raras

Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica	Configuração eletrônica (Ln^{3+})	Oxidação
Lantânio	La	57	$\{\text{Xe}\} 4f^0 5d 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^0$	2,3
Cério	Ce	58	$\{\text{Xe}\} 4f^2 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^1$	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	$\{\text{Xe}\} 4f^3 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^2$	2,3,4
Neodímio	Nd	60	$\{\text{Xe}\} 4f^4 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^3$	2,3
Promécio	Pm	61	$\{\text{Xe}\} 4f^5 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^4$	3
Samário	Sm	62	$\{\text{Xe}\} 4f^6 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^5$	2,3
Európio	Eu	63	$\{\text{Xe}\} 4f^7 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^6$	2,3
Gadolínio	Gd	64	$\{\text{Xe}\} 4f^7 5d 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^7$	2,3
Térbio	Tb	65	$\{\text{Xe}\} 4f^9 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^8$	2,3,4
Disprósio	Dy	66	$\{\text{Xe}\} 4f^{10} 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^9$	2,3
Hólmio	Ho	67	$\{\text{Xe}\} 4f^{11} 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^{10}$	2,3
Érbio	Er	68	$\{\text{Xe}\} 4f^{12} 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^{11}$	2,3
Túlio	Tm	69	$\{\text{Xe}\} 4f^{13} 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^{12}$	2,3
Íterbio	Yb	70	$\{\text{Xe}\} 4f^{14} 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^{13}$	2,3
Lutécio	Lu	71	$\{\text{Xe}\} 4f^{14} 5d 6s^2$	$\{\text{Xe}\} 4f^{14}$	3

Seqüencialmente os elétrons valência são removidos a partir dos átomos neutros, os orbitais envolvidos são estabilizados, sendo que os orbitais 4f são os mais afetados. Este efeito é tão pronunciado que na remoção de três elétrons, originando os íons TR^{3+} , os orbitais 5s e 5p estão

mais externos do que os orbitais 4f resultando na configuração eletrônica, como mostra a Tabela 3. $[\text{Xe}] 4f^n$. Onde, n varia proporcionalmente de 1 até 14 entre o Ce^{3+} até o Lu^{3+} .

Os íons Terras Raras em sólidos podem ser encontrados no estado de oxidação divalente, porém, o estado de oxidação trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente.

2.2 Propriedades espectroscópicas dos Ions Terras Raras

Os orbitais 4f semi preenchidos do estado trivalente encontram-se protegidos do ambiente químico devido a sua maior proximidade do núcleo e à blindagem realizada pelos elétrons dos orbitais 5s, 5p e 6s que apresentam maior extensão radial do que os elétrons 4f, como mostrado na Figura 7. Este fato explica muito da sua química de coordenação, pois devido à proteção dos elétrons dos orbitais 4f, há um envolvimento pequeno desses orbitais com os orbitais dos ligantes, dando um alto caráter iônico a seus compostos, tornando o nível 4f opticamente ativo.

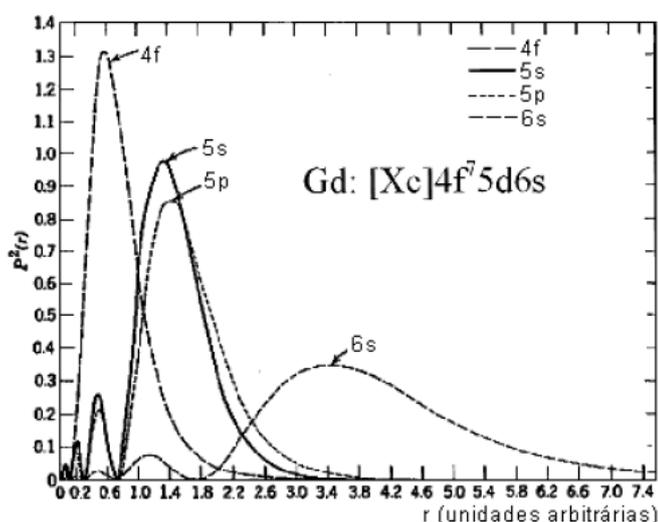


Figura 7: Distribuição radial de carga $P^2(r)$ como uma função de r para orbitais 4f, 5s, 5p, 6s do Gd.

Como consequência, as características relevantes dos íons terras raras são que os elétrons não sofrem significativamente a presença do campo cristalino. Conseqüentemente, mesmo em materiais sólidos ou em líquidos, os íons Lantanídeos em princípio se comportam como íons

livres e a estrutura discreta dos níveis de energia são afetados moderadamente pelos átomos vizinhos. Observando a camada 4f, que não se encontra totalmente preenchida com os 14 elétrons, um número de níveis 4f não estão ocupados, podendo os elétrons desta camada, serem promovidos pela absorção de luz para os níveis mais energéticos vazios, figura 8.

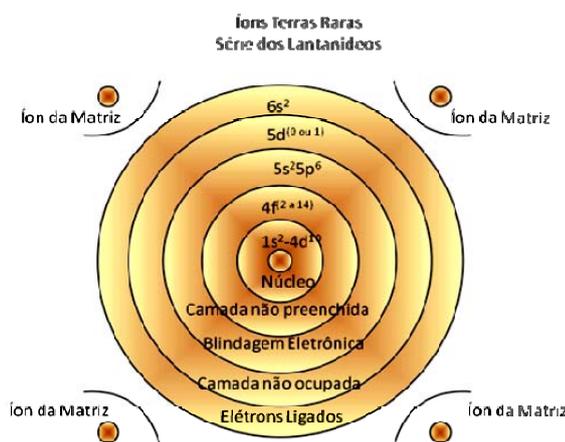


Figura 8: Estrutura atômica do íon Terra Rara

Do ponto de vista macroscópico, esses íons podem ser considerados como centros de impurezas dentro de uma matriz hospedeira. Essas impurezas formam centros opticamente ativos que exibem luminescência quando excitados por uma fonte apropriada. Em sua emissão os íons terras raras possuem um grande número de níveis energeticamente ativos podendo emitir fluorescências numa vasta faixa do espectro eletromagnético cobrindo a região desde o infravermelho (IV), passando pelo visível (VIS) até o ultravioleta, conforme mostrado na figura 9. Esse fato faz com que os íons terras raras sejam bastante importantes nas telecomunicações por apresentarem emissão nas janelas de transmissão. A fabricação de dispositivos ópticos como guias de onda, amplificadores ópticos e fibras ópticas, requer um estudo dos materiais, tais como das matrizes hospedeiras desses íons e do comportamento dos mesmos em tais matrizes.

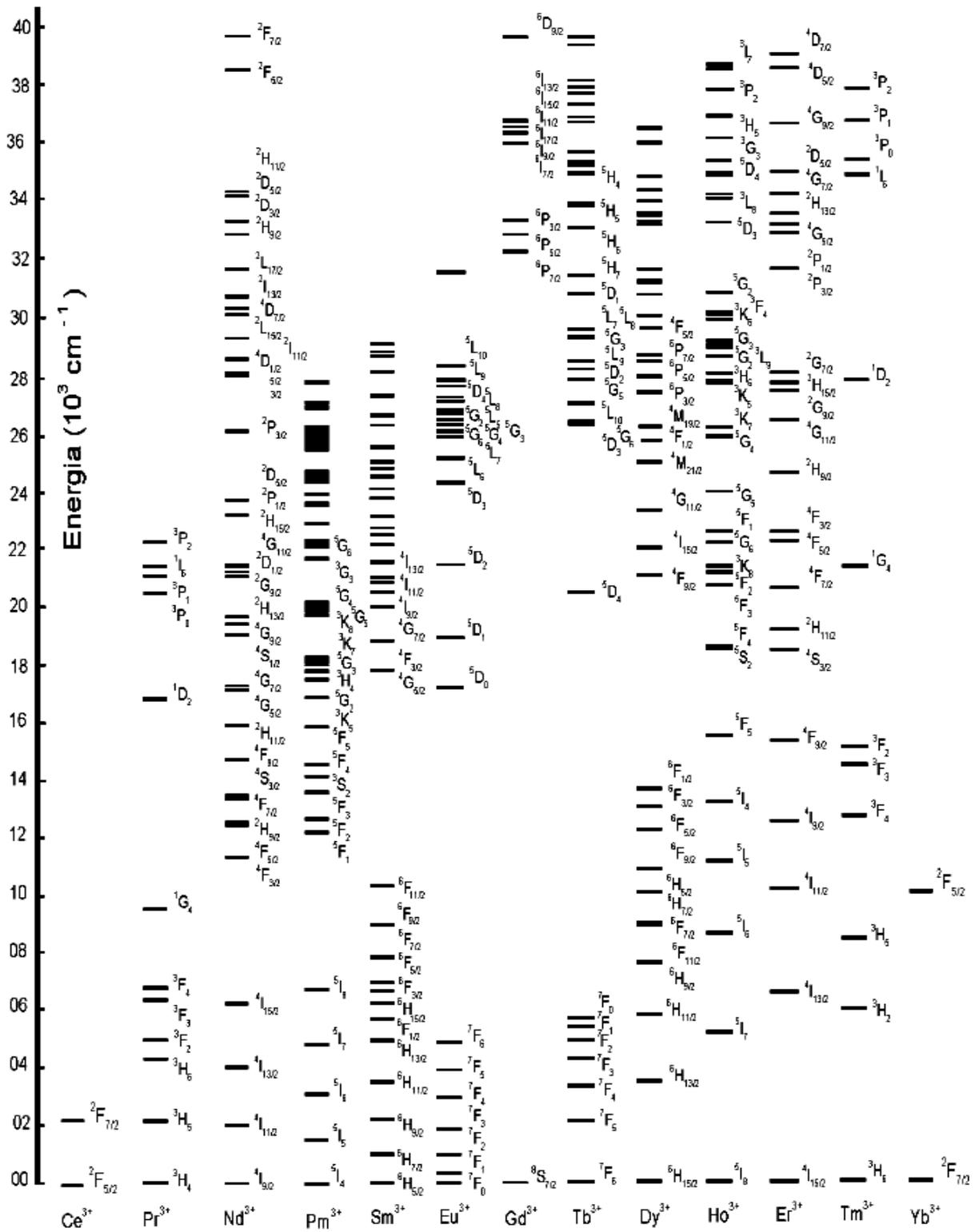


Figura 9: Níveis de Energia dos Íons Lantanídeos Trivalentes [23].

As transições eletrônicas dos íons terras raras no seu estado trivalente TR^{3+} são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico e magnético. Como essas transições ocorrem entre níveis de mesma paridade, camada f-f dos lantanídeos isolados, elas são proibidas por regra de seleção. Todavia, a assimetria criada no campo cristalino quando este é imerso num meio, quebra essa regra de seleção mesmo com força de oscilador com valores muito baixos se comparados com as transições permitidas, da ordem de 10^{-6} .

2.3 Íons terras raras como dopantes em vidros para lasers e amplificadores

O grande interesse no desenvolvimento de novos vidros ópticos é devido à variedade de possíveis aplicações na ciência e tecnologia. Essas possíveis aplicações se estendem desde uso em telecomunicações [9] até a medicina [24].

Dentre as aplicações desses materiais em telecomunicações, certamente a utilização visando a fabricação de dispositivos para amplificação óptica em redes de telecomunicações totalmente ópticos é uma das mais buscadas. O crescente aumento da demanda das redes existentes tem buscado amplificadores com larga banda amplificadora para acomodar as tecnologias DWDM (Dense Wavelength Division Multiplexion) [25]. Fibras ópticas dopadas com íons de túlio têm sido usadas para estender a banda de amplificação para menores comprimentos de ondas abaixo de 1550 nm, já atendida pelos amplificadores de érbio [26-28]. Além dessa região de baixa perda em 1550 nm, há o interesse de amplificadores ópticos para a região de 1300 nm que corresponde ao mínimo de dispersão de diversas fibras ópticas comerciais. Praseodímio usado como dopante em vidros tem sido investigado para utilização em fibras de vidro devido as suas características ópticas na janela de comunicação na região espectral de 1300 nm [29]. Como essa faixa do espectro é também possível ser atendida pelos íons de neodímio, esses tornam-se excelentes candidatos para dispositivos amplificadores nessa região espectral.

Posteriormente os íons de érbio foram também bastante explorados devido as suas

características ópticas. A crescente demanda por tráfego de dados em telecomunicações, e a evolução da medicina podendo ser atingida pelos lasers com comprimentos de ondas seguros em 1550 nm utilizados em oftalmologia e odontologia direcionaram as pesquisa para o desenvolvimento de dispositivos ópticos integrados como lasers em estado sólidos e amplificadores de fibras ópticas.

A Tabela 4 mostra alguns comprimentos de onda de diversos íons terras raras em matrizes. Algumas informações complementares mostrando sua importância tecnológica e científica podem ser encontradas nas referências [9, 24, 30]. Embora esses comprimentos de ondas de emissão sejam fracamente influenciados pelas características das matrizes nas quais eles estão inseridos, outras propriedades como energia máxima de fônon da mesma pode ser decisiva no surgimento dessas emissões.

Tabela 4: Comprimento de Onda de Emissão de Íons Terras Raras em Vidros [5, 31]

Íon TR dopante	Emissão Aproximada Comprimento de onda (nm)	Íons Sensíveis
Pr ³⁺	890, 1040 e 1340	
Nd ³⁺	930, 1060 e 1350	Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Ce ³⁺
Sm ³⁺	650	
Eu ³⁺	620	
Tb ³⁺	540	
Ho ³⁺	550, 1380 e 2050	
Er ³⁺	1300, 1540, 1720 e 2750	Cr ³⁺ , Yb ³⁺
Tm ³⁺	800, 1470, 1950 e 2250	Er ³⁺ , Yb ³⁺
Yb ³⁺	1030	Nd ³⁺

Desta forma, a caracterização dos íons nas matrizes torna-se fundamental para a avaliação de sua potencialidade para aplicação no desenvolvimento de futuros dispositivos fotônicos. Diversas técnicas podem ser utilizadas para esse fim, a seguir serão descritas algumas destas utilizadas nos trabalhos desenvolvidos nesta dissertação para caracterização dos materiais.

3 Algumas técnicas de caracterização em espectroscopia óptica

Neste trabalho utilizamos as técnicas de absorção óptica, luminescência e tempo de vida para a caracterização das amostras. A absorção óptica aplicada a teoria de Judd-Ofelt, permite a determinação de parâmetros espectroscópicos relevantes, como a taxa de transição radiativa (A_r), tempo de vida radiativo (τ_r), razão de ramificação (β), para a avaliação da matriz. Tempo de vida possibilita avaliar as influências de transferências de energia entre os íons terras raras através de efeitos como supressão da luminescência (*concentration quenching*). A seguir descreveremos cada técnica utilizada.

3.1 Fundamentos sobre absorção óptica

Como uma ferramenta de análise de propriedades ópticas a absorção óptica em um material homogêneo pode ser compreendida em termos bastante simples, veja figura 10. Considerando um feixe de fótons descrito por uma onda eletromagnética de frequência ν e intensidade I em função frequência $I(\nu)$ ao passar através um meio, pode ser representado através da interação de um fóton com energia $\hbar\omega$ com um sistema de dois níveis de energia eletrônicos separados por uma energia $\hbar\omega$. A redução sofrida na intensidade no feixe passando pelo material de espessura δx será dada por:

$$-\delta(I(\nu)d\nu) = dn_{1\nu}B_{12}I(\nu)\frac{h\nu}{c}\delta x - dn_{2\nu}B_{21}I(\nu)\frac{h\nu}{c}\delta x \quad (0.1)$$

Onde, $n_{1\nu}$ e $n_{2\nu}$ representam densidades volumétricas de íons (por unidade de volume) do estado eletrônicos de menor e maior energia devido interação do feixe com a matéria, respectivamente; e $B_{ij}I(\nu)/c$ é a probabilidade por unidade de tempo da transição estimulada ocorrer do nível i para o nível j .

A probabilidade de transição do nível i para j é a mesma que j para i exceto para diferentes níveis de degenerescência. Deste modo $B_{21}/B_{12}=g_1/g_2$, onde g_i representa a degenerescência do i -ésimo nível e a probabilidade é dada por $B_{21} = \frac{c^3}{(8\pi h\nu^3 \tau_r)}$.

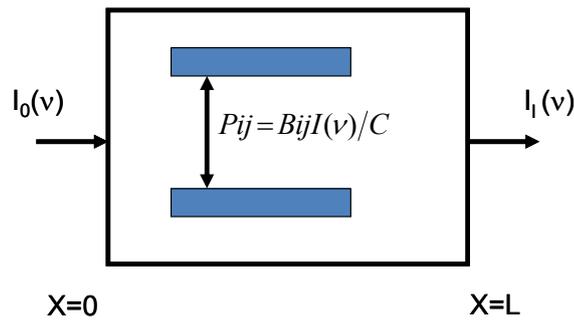


Figura 10: Transmissão de feixe de luz em um material opticamente ativo

Onde, τ_r é o tempo de vida radiativo do nível 2. A partir da equação (0.1) temos,

$$\begin{aligned} \frac{\delta(I(\nu)d\nu)}{I(\nu)\delta x} &= \frac{h\nu}{c} \left(\frac{g_2}{g_1} n_1 - n_2 \right) S(\nu) \\ &= \frac{c^2}{8\pi\nu^2 \tau_r} \frac{g_2}{g_1} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) S(\nu) \\ &= \alpha_a(\nu) \end{aligned} \quad (0.2)$$

Onde $S(\nu)$ representa a função forma de linha. A dependência dos parâmetros do meio no comportamento da absorção da radiação fica incorporada no parâmetro $\alpha_a(\nu)$, com a dimensão de inverso de comprimento (cm^{-1}). Para uma frequência específica a intensidade no feixe de saída que percorreu uma distancia x é dado por:

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha_a x) \quad (0.3)$$

Conhecida como Lei de Beer-Lambert para a absorção.

Onde $I(x)$ é a intensidade da luz transmitida, $I(0)$ a intensidade incidente e α o coeficiente de absorção linear (em cm^{-1}). Este coeficiente é tipicamente dependente do comprimento de onda e da temperatura, e unicamente define o alcance da absorção ótica.

Temos que a absorbância ou Densidade Ótica (DO) é dada por,

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (0.4)$$

Assim,

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{ABS}{x \log e} \quad (0.5)$$

Conseqüentemente sua relação com o coeficiente de absorção ótica α é dada por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} A \quad (0.6)$$

Na absorção ótica, pode-se ter a absorbância ou densidade ótica A em função do comprimento de onda ou em função da energia dos fótons incidentes $E(\text{eV}) = \frac{1239,8}{\lambda} (\text{nm})$. A estreita relação entre a absorção ótica e a interação da radiação eletromagnética levou em 1962, B. Judd [32] e G. Ofelt [33] a, independentemente, explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados 4f, considerando as transições entre mistura de estados da configuração 4fⁿ e 5d nos íons terras-raras. Na seção seguinte serão apresentados alguns conceitos relevantes ao entendimento de tal técnica.

3.2 Introdução à Teoria de Judd-Ofelt

As transições entre os níveis eletrônicos dos íons terras raras (TR^{3+}) são proibidas a partir de mecanismos de dipolo-elétrico devido às regras de seleção de paridade. O orbital ativo para estes sistemas é o 4f, porém a quebra de simetria do campo cristalino devido às suas ligações com a matriz favorece as emissões que são observadas nestes íons. Estes termos misturam as funções de onda da configuração $4f^n$ com as das configurações $4f^{(n-1)}5d$ e $4f^{(n-1)}5g$. Não é escopo deste trabalho detalhar e apresentar a teoria desenvolvida por Judd e Ofelt. Será feito somente uma apresentação dos conceitos fundamentais da mesma. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência [34].

Como demonstrado em diversos artigos encontrados na literatura, a força de oscilador experimental de uma dada transição eletrônica entre dois estados a e b está relacionada com o coeficiente de absorção através da seguinte relação [31, 35, 36].

$$f_{ab}^{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N_0} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (0.7)$$

Onde $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção derivado da lei de Lambert-Beer discutido anteriormente e obtido experimentalmente através dos resultados da absorção; ν é a frequência (s^{-1}) da transição, N_0 é a densidade de íons (cm^{-3}); e $c=2.9979 \times 10^{10} cm.s^{-1}$ é a velocidade da luz no vácuo. Teoricamente a intensidade de linha da mesma transição conectando dois multipletos J é dada por $S_{ab} = \sum_{i,j} |\langle a_i | \hat{D} | b_j \rangle|^2$ sendo \hat{D} os operadores dipolo elétrico ou dipolo magnético.

De acordo com a teoria desenvolvida por Judd e Ofelt, a força de oscilador de uma transição por dipolo elétrico de um estado inicial $|aJ\rangle$ para um estado final $|bJ'\rangle$ pode ser expressa considerando a medida de amplitude relativa das transições eletrônicas dentro de sistemas atômicos e moleculares de uma linha espectral devido a uma transição do J para J' de um determinado íon.

$$f_{de} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{v_p}{(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9ne^2} S \quad (0.8)$$

Onde, $S = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ \| U^{(\lambda)} \| bJ' \rangle \right|^2$ é a intensidade de transição de linha entre os níveis; v_p é a frequência central da transição dada em s^{-1} ; J e J' são os números quânticos de momento angular do estado inicial e final; $\left| \langle aJ \| U^{(\lambda)} \| bJ' \rangle \right|^2$ representa o quadrado dos elementos de matriz reduzidos do operador tensorial unitário que conecta o estado inicial e o final. $U^{(\lambda)}$ foram estabelecidos por Carnall, W.T [37]. Esses elementos de matriz reduzida $U^{(\lambda)}$ não se alteram com a variação da matriz hospedeira, devido a blindagem eletrostática pelas camadas fechadas $5s^2$ e $5p^2$ sobre os elétrons e os níveis da subcamada $4f^n$, o que facilita o tratamento destes; $(2J+1)$ leva em consideração todos os componentes do nível fundamental considerado igualmente ocupado. $\chi = (n^2+2)^2/9n$ é um fator de correção no índice de refração n , do meio que o íon está imerso, conhecido como fator de correção de Lorentz, considera mudanças do campo de radiação externo, devido ao campo elétrico dos íons da rede hospedeira; n é o índice de refração do meio; m_e é a massa do elétron; h é a constante de Planck;

As transições de dipolo magnético são fracas e definidas por,

$$f_{dm} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \chi \frac{n^3 v_p}{2J+1} \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ \| L + 2S \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (0.9)$$

Podendo ser simplificada segundo a equação $P_{md} = nP'$ [38]. Sendo, n o índice de refração e P' a força de oscilador por dipolo magnético, calculada para íons lantanídeos em solução aquosa. Como a transição por dipolo magnético é permitida por paridade dos níveis f^n . Suas regras de seleção são dadas por $\Delta S = \Delta L = 0$ e $\Delta J = 0, \pm 1$, exceto transições $(0 \rightarrow 0)$ [9]. Vale salientar que, apesar da pequena contribuição devido aos dipolos magnéticos, a força de oscilador total é dada por $f_{exp} = f_{ed} + f_{md}$.

O grande mérito para a utilização da técnica de Judd-Ofelt é a possibilidade de comparar os valores das forças de oscilador experimental de diversas bandas com suas respectivas forças de oscilador teóricas. E com isto, utilizando-se métodos numéricos de ajuste de curvas, determinar os valores dos parâmetros Ω_λ uma vez que os valores dos elementos de matrizes reduzidas são

tabelas. O desvio quadrático médio, $\delta_{rms} = \sqrt{\sum_{i=1}^p (f_{cal}^{(i)} - f_{exp}^{(i)})^2 / (p-3)}$ entre as intensidades dos

osciladores dadas pela equação (0.7) e aquelas dadas pela equação (0.8), das p bandas de absorções medidas, determina-se os parâmetros (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) que trazem somente informações inerentes ao íon estudado dentro da respectiva matriz. Ou seja, esses parâmetros são específicos para cada meio.

Sendo assim, com a determinação dos parâmetros podem-se investigar propriedades espectroscópicas desses íons Além disso, a partir da força da interação elétrica entre os dipolos (interação dipolar elétrica) podemos calcular a probabilidade de transição dipolar elétrica, relacionada com a absorção dos íons terras raras.

Os parâmetros Ω_λ obtidos dos resultados experimentais dos espectros de absorção, apesar da dificuldade de ser estimado teoricamente, pode ser utilizado para investigar a influência sofrida pelo íon terra rara devido alterações sofridas na matriz hospedeira. Segundo o desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt, esse parâmetro de ajuste pode ser expresso por:

$$\Omega_{(\lambda)} = (2\lambda + 1) \sum_{s,p} |A_{s,p}|^2 \Xi^2(s, \lambda) (2s + 1)^{-1} \quad (0.10)$$

Os parâmetros de intensidade Ω_λ mantém informações sobre a matriz através dos termos $A_{s,p}$ e $\Xi(s, \lambda)$. Onde $A_{s,p}$ traz informações sobre a ligação do íons terra rara com o campo cristalino [39] através da seguinte expressão:

$$A_{s,p} = (-1)^p \left\{ (s-p)! / (s+p)! \right\}^{1/2} \sum_n g_n \frac{e^2}{r_n^{s+1}} P_s^p(\cos \phi_n) \exp(-ip\theta_n) \quad (0.11)$$

Neste caso o parâmetro g_n localiza as cargas ligantes na coordenada (r_n, θ_n, ϕ_n) , em coordenadas esféricas. Logo, $A_{s,p}$ está associado com os parâmetros do campo local.

Por outro lado, $\Xi(s, \lambda)$ tem mais informações sobre a distribuição eletrônica dentro do íon e sua influência com níveis energeticamente fora da camada 4f. Esta contribuição é proporcional as contribuições $\langle 4f|r|nl \rangle$ e $\langle nl|r^s|4f \rangle$. As contribuições das influências externas a camada 4f é levada em consideração em $\Delta E(nl)$. As contribuições são avaliadas através da expressão final:

$$\Xi(s, \lambda) = \sum_n \left(a(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|nd \rangle \langle nd|r^s|4f \rangle}{\Delta E(nd)} + b(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|ng \rangle \langle ng|r^s|4f \rangle}{\Delta E/ng)} \right) \quad (0.12)$$

Enquanto $\Xi(s, \lambda)$ representa uma complicada soma sobre todas as configurações do estado excitado. Uma explicação dessa equação pode ser encontrada na referencia [34]

A ordem s é determinada pela desigualdade triangular para acoplamento de momentos angulares, $|1-t| \leq s \leq |1+t|$ ($s = 1$ ou 3 para $t = 2$, $s = 3$ ou 5 para $t = 4$, e $s = 5$ ou 7 para $t = 6$). Com esta regra de seleção, os valores dos parâmetros Ω_2 são mais sensíveis a alterações do campo cristalino $A_{s,p}$ do que os parâmetros Ω_4 e Ω_6 [39]. Weber, M.J. [34] mostrou que os valores de Ω_6 são dominado por $\Xi(s, \lambda)$ mais de que por $A_{s,p}$.

Existem certas transições que são mais sensíveis a variações do campo local, estas são definidas como transições hipersensíveis. Embora a literatura específica utilize a regra de seleção $|\Delta J| \leq 2$, $|\Delta L| \leq 2$ e $\Delta S = 0$ para prever a sua ocorrência ela é falha em alguns casos. Recentemente, O. Malta [40] investigou a existência de bandas hipersensíveis e demonstra que, na realidade, o produto $\Omega_2 \left\langle A \left\| U^{(2)} \right\| B \right\rangle^2$ é que é decisivo na sua determinação. [41].

Outro parâmetro muito utilizado na prática para avaliações espectroscópicas de íons terras raras em matrizes é o fator de qualidade. Este é definido pela relação $Qf = \Omega_4/\Omega_6$. Através

desse fator pode-se estimar, como por exemplo, no caso dos íons de neodímio, que transições podem ser beneficiadas dependendo de seu valor. Segundo Richard C. Powell [41], para baixos valores de Qf, a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a razão de ramificação maior, enquanto para altos valores de Qf, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a razão de ramificação é maior.

Além dos *insigts* sobre alterações locais em matrizes dopadas com íons terras raras mencionados acima, através da determinação dos parâmetros fenomenológicos Ω_λ pode-se também estimar parâmetros espectroscópicos relevantes e inacessíveis experimentalmente, como a probabilidade de transição radiativa (A_r), o tempo de vida radiativo (τ_r), a eficiência quântica (η) e a razão de ramificação (β). A taxa de transição radiativa por dipolo elétrico para uma transição J-J' é dada por:

$$A_r(JJ') = \frac{64\pi^4\sigma^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle aJ \left\| U^{(\lambda)} \right\| bJ' \right\rangle \right|^2 \quad (0.13)$$

Sendo, σ a energia da transição (em cm^{-1}) e J o numero quântico de momento angular total do nível emissor.

Relacionado com a probabilidade de transição radiativa há duas quantidades, o tempo de vida do estado excitado que é dado pelo somatório de todas as transições radiativas a partir do nível J para os demais abaixo deste, sendo então:

$$\tau_j = \frac{1}{\sum_{J'} A_R(JJ')} \quad (0.14)$$

A outra quantidade encontrada e que depende de Ω_λ é a razão de ramificação de fluorescência $\beta_{a,b}$ que corresponde ao peso, ou probabilidade estatística, de um sistema excitado no estado b relaxar espontaneamente para um nível energético inferior a . A referência [41] mostra a variação de β como parâmetro Qf.

$$\beta_{a,b} = \frac{A_{a,b}}{\sum_b A_{a,b}} = \tau_a A_{a,b} \quad (0.15)$$

Onde,

$$\sum_b \beta_{a,b} = 1 \quad (0.16)$$

Uma informação relevante sobre a potencialidade de um determinado nível eletrônico como emissor de radiação pode ser avaliado através do conceito de eficiência quântica. Esta relação é definida através da razão entre os tempos de vida medido (τ_f) e o tempo de vida radiativo (τ_r), $\eta_j = \tau_f / \tau_r$, esta relação estima a influência de processos não-radiativos do nível emissor.

Outro parâmetro determinante na eficiência quântica de fluorescência de um nível é a transferência de energia entre íons e entre impurezas. Neste caso Miniscalco e colaboradores [17] propuseram um método de análise experimental para a avaliação das contribuições de processos não radiativos de uma transição através da medida de tempo de vida em função da concentração dos íons terras raras. Para o caso dos meios dopados com íons de neodímio, onde os processos não radiativos relevante são devido à relaxação cruzada [42] o método tem uma expressão relativamente simples para o ajuste de curva. Reescrevendo as contribuições para variações no tempo de vida medido $\tau_f^{-1} = \tau_r^{-1} + W_{Cr}^{nr}$ temos:

$$\tau_f = \frac{\tau_r}{1 + \tau_r W_{Cr}^{nr}} \quad (0.17)$$

Onde a taxa de relaxação cruzada não radiativa é W_{Cr}^{nr} .

As contribuições dos processos não radiativos podem ser determinadas através da teoria de Forster-Dexter [43, 44] para interações dipolo-dipolo elétrico.

$$W_{TE}^{nr} = \frac{1}{\tau_d} \frac{3h^4 c^4}{4\pi \cdot n^4} \left(\frac{1}{R_{da}} \right)^6 \cdot \sigma_{sa} \cdot \int \frac{f_d(E) \cdot F_a(E)}{E^4} dE \quad (0.18)$$

τ_d é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador, ou seja, sem transferência de energia.

No caso particular dos íons de neodímio, onde predominam processos de relaxação cruzada, a expressão acima pode ser simplificada para:

$$W_{Cr}^{nr} = \left(\frac{2\pi\sigma_{sa}\lambda^4\Omega}{3(2\pi n)^4} \right) \frac{\rho^2}{\tau_r} = Q^2 \frac{\rho^2}{\tau_r} \quad (0.19)$$

Definindo,

$$\left(\frac{2\pi\sigma_{sa}\lambda^4\Omega}{3(2\pi n)^4} \right) = Q^2$$

Onde, Ω acima é a integral conhecida como integral de superposição (“overlap”).

O que permite consideravelmente simplificar essa expressão definindo-se um parâmetro para estimar a influência da supressão da luminescência Q ,

$$\tau_r W_{Cr}^{nr} = (\rho/Q)^2 \quad (0.20)$$

E a dependência do tempo de vida medido com a concentração dos íons terras raras dada por:

$$\tau = \frac{\tau_0}{\left[1 + (\rho/Q)^2 \right]} \quad (0.21)$$

Sendo τ o tempo de vida esperado para uma determinada concentração de Neodímio (ρ), τ_0 é o tempo de vida na ausência de processos de transferência de energia, Q é a concentração (para a qual o tempo de vida experimental cai a metade de τ_0 . A equação (0.21) será usada posteriormente para ajuste das curvas dos tempos de vida experimentais.

3.3 Medidas de luminescência e tempo de vida

3.3.1 Luminescência

A luminescência está relacionada com transições eletrônicas em um sistema seguido de emissão de fótons. A transição eletrônica com emissão pode ocorrer entre um nível eletrônico excitado e qualquer outro nível (nos terras raras a maioria das transições com emissão são proibidas por dipolo elétrico) de menor energia que o primeiro, sendo a energia liberada pelo sistema, através do fóton da forma $E_{if} = h\nu$, onde $E_{if} = E_i - E_f$. Na Figura 11 é considerado um processo de excitação e luminescência de um material hipotético.

Por meio de um mecanismo de excitação, o material é levado do estado fundamental de energia E_1 ao estado excitado de energia E_6 . Esse material pode retornar ao seu estado fundamental por vários caminhos: Ele pode chegar primeiro ao estado de energia E_4 , emitindo fótons com energia $E_{6 \rightarrow 5} = h\nu$ e $E_{5 \rightarrow 4} = h\nu$, respectivamente, ou por um passo apenas emitindo um único fóton de energia $E_{6 \rightarrow 4} = h\nu$. Por outro lado, ele pode decair para o nível E_4 por meio de processos não radiativos como mostrado na figura 11 pela interação com fônons, provocando aumento da temperatura do material.

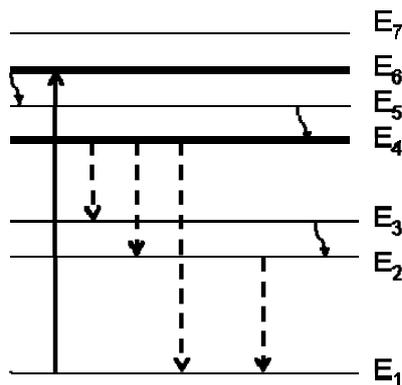


Figura 11: Diagrama de níveis eletrônicos de um material hipotético contendo processos de excitação, emissão espontânea e transições não radiativas.

3.3.1.1 Alargamento Homogêneo e não homogêneo.

Obedecendo ao princípio de incerteza de Heisenberg, $\Delta E \Delta t \sim \hbar$, exceto o nível fundamental que tem um tempo de vida longo, todos os demais apresentam largura de linha diferente de zero devido ao seu respectivo tempo de vida finito. Mesmo do ponto de vista clássico, o modelo de um sistema de dipolo elétrico emissor apresenta uma forma de linha descrita por uma curva Lorentziana. Este comportamento seria reproduzido em escalas macroscópicas se todos os osciladores do meio tivessem as mesmas características e emitissem em fase. Todavia, na prática, quando um átomo terra rara (visto como um sistema oscilador) com muitos elétrons é inserido em um campo externo de energia potencial V , devido ao campo magnético ou elétrico, os níveis de energia são desdobrados. Em geral, quando é aplicado um campo magnético aos íons, os níveis de energia se desdobram em níveis cujo número depende do valor do número quântico do momento angular total J . Em materiais vítreos, a interação eletrostática entre os íons e a rede é dominante, assim o desdobramento dos níveis de energia é devido principalmente ao efeito *Stark*. O número de desdobramento provocado pelo efeito *Stark* é igual a $2J + 1$. Além disso, a magnitude do desdobramento de energia depende da magnitude do campo elétrico local, interação Coulombiana, acoplamento Spin-Órbita, perturbação do campo cristalino, que varia dependendo de sua localização na matéria.

Esta variação no desdobramento de energia *Stark* fornece a banda espectral características de absorção e fluorescência dos íons de terras raras. Conseqüentemente, diferentes matrizes vítreas como vidro de sílica, vidro fluoreto e cristais apresentam características espectrais individuais diferentes devido aos diferentes desdobramentos *Stark* dos níveis de energia. Entretanto, devido ao caráter amorfo do vidro, a magnitude do desdobramento *Stark* é levemente diferente em cada íon devido às suas diferenças sítio-sítio do campo cristalino nas vizinhanças dos íons de terra rara. Portanto, como resultado macroscópico os níveis *Stark* apresentam um aparente alargamento originado dos diferentes sítio-sítio no nível *Stark* dos íons individuais. Este alargamento é comumente denominado de alargamento não-homogêneo e origina-se na estrutura da matriz vítrea [45].

3.3.2 Medidas de tempo de vida

Nesta sessão descreveremos um dos métodos de medida de tempo de vida usando excitação modulada.

Considere a população do estado $N_j(t)$ de um nível j de um átomo isolado ou molécula que é submetido a alguma excitação dependente do tempo $E(t)$. Não considerando outras fontes de população, tal como dos estados excitados superiores, podemos escrever que,

$$\frac{dN_j}{dt} = -\frac{N_j}{\tau_j} + E \quad (0.22)$$

Onde τ_j é o tempo de vida do nível. Geralmente só dois tipos de modulação são usados para medir o tempo de vida: Excitação modulada pulsada e senoidal. Discutiremos o método excitação modulada pulsada, pois foi o utilizado neste trabalho.

3.3.3 Excitação Pulsada

Se a excitação $E(t)$ é subitamente interrompida num tempo $t=0$, então a equação (0,22) terá uma solução dada por [39],

$$N_j(t) = N_j(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right). \quad (0.23)$$

Onde, $N_j(0)$ é a população do estado inicial no tempo $t=0$. Como vemos na equação (0.23), num experimento de excitação pulsado, a população do nível j terá um decaimento exponencial. A expressão pode ser aplicada diretamente na prática se o tempo de vida de interesse é muito maior que o tempo de corte da excitação e se o tempo entre cada pulso de excitação (na maioria das vezes usa-se um trem de pulso de excitação, ao invés de um único pulso) é muito maior que o tempo de vida [39].

4 Referências

1. Hynes, M.J. and B. Jonson, Lead, glass and the environment. *Chemical Society Reviews*, 1997. 26(2): p. 133-146.
2. Akerman, M., *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*, in CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro. 2000.
3. Alves, O.I. Modernas aplicações de vidros Disponível em:http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_revisao_oswaldo_aplicacoes_vidros.pdf. Acessado em 28/07/2009.
4. Pereira, D.B.M., Aplicação de Amplificadores de Fibra Dopadas com Érbio na Banda L. *Revista do DETUA*, 2002. 3: p. 628-633.
5. Righini, G.C. and M. Ferrari, Photoluminescence of rare-earth-doped glasses. *Rivista Del Nuovo Cimento*, 2005. 28(12): p. 1-53.
6. Kenyon, A.J., Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 2002. 26(4-5): p. 225-284.
7. Ribeiro, J.A.J., *Características da Propagação em Fibras Ópticas*. Instituto Nacional de Telecomunicações Departamento de Telecomunicações.
8. Weber, M.J., Science and Technology of Laser Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990. 123(1-3): p. 208-222.
9. Vermelho, M.V.D., A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition, in University of Glasgow. 1999.
10. Zachariasen, W.H., Atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc*, 1932. 54: p. 3841–3851.

11. Fragoso, W.D., Espectroscopia e Transferência de Energia em Vidros La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃, in Departamento de Química Fundamental - Centro de Ciências Exatas e da Natureza. 2003, Universidade Federal de Pernambuco - Recife. p. 123.
12. Oswaldo Luiz Alves, I.d.F.G.e.I.O.M., Vidros. Cadernos Temáticos – Química Nova Na Escola, 2001. Edição especial.
13. Shelby, J.E., Introduction to Glass Science and Technology, Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 1997.
14. Araujo, E.B.d., Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. Revista Brasileira de Ensino de Física, 1997. 19: p. 325-329.
15. Paula, P.M.N.d. and Uberlândia, Análises das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes concentrações de Dopantes, in Instituto de Física - Programa de Pós-Graduação em Física. 2006, Universidade Federal de Uberlândia - Uberlândia. p. 153.
16. Mohan, S., et al., Optical properties of alkali and alkaline-earth lead borate glasses doped with Nd³⁺ ions. Glass Physics and Chemistry, 2008. 34(3): p. 265-273.
17. Sales, B.C. and L.A. Boatner, Optical, Structural, and Chemical Characteristics of Lead-Indium Phosphate and Lead-Scandium Phosphate-Glasses. Journal of the American Ceramic Society, 1987. 70(9): p. 615-621.
18. Saisudha, M.B. and J. Ramakrishna, Effect of host glass on the optical absorption properties of Nd³⁺, Sm³⁺, and Dy³⁺ in lead borate glasses. Physical Review B, 1996. 53(10): p. 6186-6196.
19. Cao, G.X., et al., A new fluorogermanate glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. 326: p. 170-176.
20. Yu, C.L., et al., Investigation on nonradiative decay of the Er³⁺ I13/2)-I-4 -> I-4(15/2) transition in different tellurite glass matrix. Chinese Physics Letters, 2005. 22(11): 2926.

21. Snitzer, E., Optical Maser Action of Nd^{+3} in a Barium Crown Glass. *Physical Review Letters*, 1961. 7(12): p. 444-&.
22. Miniscalco, W.J., Optical and Eletronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses.
23. Carnall, W.T., et al., A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single-Crystal LaF_3 . *Journal of Chemical Physics*, 1989. 90(7): p. 3443-3457.
24. Martins, T.S. and P.C. Isolani, Rare earths: Industrial and biological applications. *Quimica Nova*, 2005. 28(1): p. 111-117.
25. Tanabe, S., Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. 259: p. 1-9.
26. Babu, P., et al., Optical spectroscopy, 1.5 μm emission, and upconversion properties of Er^{3+} -doped metaphosphate laser glasses. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2007. 24(9): p. 2218-2228.
27. Babu, P., et al., 1.55 μm emission and upconversion properties of Er^{3+} -doped oxyfluorotellurite glasses. *Chemical Physics Letters*, 2007. 445(4-6): p. 162-166.
28. Piasarski, W.A., et al., Erbium-doped oxide and oxyhalide lead borate glasses for near-infrared broadband optical amplifiers. *Chemical Physics Letters*, 2009. 472(4-6): p. 217-219.
29. Rao, L.S., et al., Spectroscopic features of Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} and Er^{3+} ions in Li_2O -MO (Nb_2O_5 , MoO_3 and WO_3)- B_2O_3 glass systems. *Physica B-Condensed Matter*, 2008. 403(17): p. 2542-2556.
30. Conti, G.N., et al., Spectroscopic and lasing properties of Er^{3+} -doped glass microspheres. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. 352(23-25): p. 2360-2363.
31. Baesso, M.L., et al., Nd_2O_3 doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 1999. 85(12): p. 8112-8118.

32. Judd, B.R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 1962. 127(3): p. 750-&.
33. Ofelt, G.S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Journal of Chemical Physics*, 1962. 37(3): p. 511-&.
34. Walsh, B.M., Judd-Ofelt, Principles and Practices. Nasa Langley Research Center.
35. Wang, H.S., et al., Spectroscopic properties and Judd-Ofelt theory analysis of erbium chelates. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005. 62(1-3): p. 146-152.
36. Brito, T.B., et al., Optical characterization of Nd³⁺- and Er³⁺-doped lead-indium-phosphate glasses. *Journal of Applied Physics*, 2007. 102(4)
37. Carnall, W.T., P.R. Fields, and B.G. Wybourne, Spectral Intensities of Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution .I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, and Yb³⁺. *Journal of Chemical Physics*, 1965. 42(11): p. 3797-&.
38. Weber, M.J., Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er³⁺ in Laf₃. *Physical Review*, 1967. 157(2): p. 262-&.
39. Imhof, R.E. and F.H. Read, Measurement of Lifetimes in Atoms, Molecules and Ions. *Reports on Progress in Physics*, 1977. 40(1): p. 1-104.
40. Malta, O.L. and L.D. Carlos, Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quimica Nova*, 2003. 26(6): p. 889-895.
41. Powell, R.C., *Physics of Solids-State Laser Materials*. 1998.
42. Nie, Q.H., et al., Investigation of concentration quenching and 1.3 μ m emission in Nd³⁺-doped bismuth glasses. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008. 70(3): p. 537-541.
43. Förster, T., *Naturforschung*, 1950. 12.

44. Dexter, D.L., J. Chem. Phys, 1960. 8.
45. Bigot, L., Resonant fluorescence line narrowing measurements in erbium-doped glasses for optical amplifiers. physical review b, 2002. 66.

Capítulo II - 1ª Parte Experimental

5 Espectroscopia em vidros Aluminoboratosodico de Chumbo (BNPA) e Aluminoboratosodico de Chumbo com Titânio (BNPAT) dopados com Íons Terras Raras

5.1 Introdução

Materiais vítreos contendo íons terras raras trivalentes são amplamente estudados em função de suas potenciais aplicações como dispositivos ópticos (lasers e fibras ópticas para amplificadores, entre outros) ou como componente ativo em fotônica. Por exemplo, lasers de alta potência terawatts(10^{12} W é equivalente a 1000 joules liberado em um pulso de nanosegundo) incorporando íons de Nd^{3+} , são atualmente utilizados para fusão termonuclear.

Recentemente, tem sido também de grande interesse a conversão de infravermelhos para a luz visível por conversão ascendente de energia, devido a potencial aplicação em fotônica, incluindo armazenamento óptico de dados, lasers, sensores ópticos e displays. Os vidros dopados com terras raras têm, de fato, uma grande vantagem sobre os sistemas cristalinos, geralmente eles podem ser facilmente preparados com alta qualidade óptica e em grande variedade de composições químicas. Eles podem ser utilizados, tanto na forma de *bulk* ou em dispositivos de fibra óptica e guias de onda [40].

As redes de telecomunicações ópticas têm sido desenvolvidas, desde seus primórdios, através da utilização de fibras ópticas a base de vidros silicatos e vidros germano-silicato. Essas matrizes vítreas pertencem ao grupo dos formadores dos vidros óxidos. Um dos grandes desafios atuais no desenvolvimento de dispositivos fotônicos para redes de telecomunicações com arquitetura totalmente óptica, além de sua funcionalidade, é a compatibilidade óptica entre os novos dispositivos e a rede existente. Esta compatibilidade está relacionada a fatores operacionais tais como, a redução de perdas ópticas nos acoplamentos [46].

Os vidros óxidos boratos são bastante conhecidos como excelentes hospedeiros para íons terras raras [28]. Deste modo, estes têm sido amplamente utilizados nos desenvolvimentos de matrizes vítreas dopadas com íons terras raras mais eficientes utilizados na fabricação de dispositivos fotônicos [4, 5]. As elevadas temperaturas, geralmente acima de 1450°C, necessárias para o desenvolvimento dos vidros silicatos torna geralmente uma desvantagem a sua aplicação em dispositivos fotônicos, apesar de sua similaridade com as redes existentes. Desta forma, a investigação de novas matrizes hospedeiras se faz sempre necessário[47].

Estudos espectroscópicos têm mostrado que, largas variações em importantes parâmetros são possíveis quando mudamos as composições químicas da matriz hospedeira. Vidros dopados com íons terras raras emitindo na região do infravermelho próximo são de grande interesse tecnológico devido a seu potencial como material laser hospedeiro e amplificador óptico usado em telecomunicações [48].

A utilização da teoria de Judd-Ofelt como procedimento para a análise das propriedades espectroscópicas dos íons terras raras em diferentes matrizes vítreas tem sido largamente

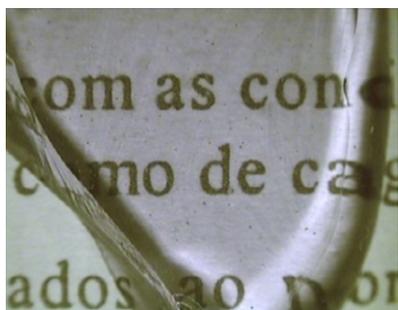
utilizada devido a sua relativa simplicidade [35]. Esta técnica permite avaliar, entre outras, a interação dos íons terras raras com o meio em que está incorporado [16].

Entre vários trabalhos encontramos na literatura, estudos de matrizes borato investigando as suas propriedades ópticas com o aumento da concentração de íons terras raras. Essas propriedades são bastante importantes para a eficiência laser. Porém, o aumento da concentração do íon dopante, leva o material a baixa eficiência em altas concentrações que é devido ao aumento do decaimento não radiativo [47], principalmente devido a processos de transferência de energia entre os íons. Outros trabalhos relacionam a mudança das matrizes com a adição de metais pesados em sua estrutura para diminuição da energia de fônons [16], como também a incorporação desses óxidos de metais pesados resulta em um aumento do índice de refração [49], conseqüentemente favorece o aumento da eficiência quântica do estado excitado do íon terra rara devido à menor taxa de decaimento por multifônons e alta probabilidade de transição radiativa [48]. Outros trabalhos relacionam mudanças na temperatura de transição vítrea com a modificação na concentração de íons dopantes nas matrizes borato [50]

Aqui foram investigadas as alterações nas características espectroscópicas dos íons de neodímio devido à adição de óxido de titânio na composição da matriz. Já é sabido na literatura específica que a adição de óxido de titânio (metal de transição) na composição da matriz favorece o aumento do índice de refração [51]. Como conseqüência direta, esse aumento proporciona também um acréscimo na correção do campo local, aumentando assim a probabilidade de emissão radiativa da transição, equação (0.13). Também é conhecido na literatura que a introdução de íons da primeira série dos metais de transição em vidros pode provocar intensas absorções na região do visível e do ultravioleta [52].

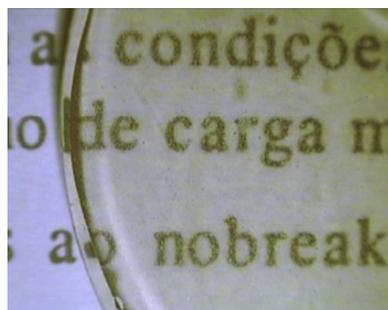
Motivados por essas contribuições e pelas boas características dos vidros boratos, faremos neste capítulo a análise da caracterização óptica das matrizes vítreas borato. Dos compostos boratos estudados, estamos particularmente interessados no sistema borato de chumbo e borato de chumbo com titânio. Esses materiais foram desenvolvidos no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

As composições das amostras usadas neste trabalho são $60\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - 10\text{PbO} - 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) e $60\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Na}_2\text{O} - 10\text{PbO} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{TiO}_2$ (mol%). Essas matrizes serão denominadas por BNPA e BNPAT respectivamente. Elas são dopadas com íons de Nd^{3+} nas concentrações de 0,1, 0,7, 1,3 e 1,9 wt%, formando óxidos de neodímio na forma Nd_2O_3 . As figuras 12 e 13 mostra as fotografias das amostras BNPA e BNPAT com concentração de 1,3 wt% e 0,1 wt% de Nd^{3+} respectivamente.



(A)

Figura 12: amostra BNPA com Nd^{3+} 1,3 wt%



(B)

Figura 13: amostra BNPAT com Nd^{3+} 0,1 wt%

Através das fotografias podemos observar pequenas bolhas criadas no processo de fabricação. Essas amostras foram polidas para então fazermos sua caracterização óptica.

Neste capítulo foram realizadas medidas experimentais para obtenção da densidade das amostras através do método de Arquimedes. Em seguida foram determinadas as concentrações dos íons terras raras. Posteriormente, medidas de absorção óptica para determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt, medidas de luminescência e tempo de vida. Todas as medidas foram obtidas em temperatura ambiente.

5.2 Medidas de densidade

As medidas de densidades das amostras foram feitas usando o método de Arquimedes [53]. O procedimento adotado fez uso de uma balança analítica de alta precisão, água deionizada a temperatura ambiente como líquido de referência e termômetro.

As medidas de densidade são necessárias para determinação da concentração de íons terras raras e através destes valores, as medidas da força de oscilador experimentais e teóricas podem ser determinadas, como vimos nas equações (0.7) e (0.8).

Nas medidas usou-se uma balança Bel *Engineering*, modelo Mark 210A, com precisão de 0,0001g. Alguns procedimentos foram tomados quando na execução das medidas, pois pequenas variações no ambiente afetavam as medidas. Um exemplo foi o desligamento do ar condicionado que gerava oscilações no líquido de referência e conseqüentemente erros na medida, mas por não se tratar de um ambiente isolado, estava sujeito a outros tipos de perturbações.

Um suporte de acrílico no formato retangular sobre a plataforma da balança foi utilizado para manter o recipiente perfurado suspenso onde as amostras foram colocadas, conforme figura 15. Nesta situação a balança foi tarada. Em seguida foi colocado um segundo suporte para acomodar um recipiente contendo a água, no qual as amostras foram submersas. Foi usada água deionizada como o meio de imersão. Inicialmente procedeu-se a medição das massas das amostras (m_0) com a balança de precisão, tal como se observa na figura 14a. Em seguida as massas das amostras foram medidas imersas na água determinando as massas aparentes (m_A), como se observa na figura 14b.

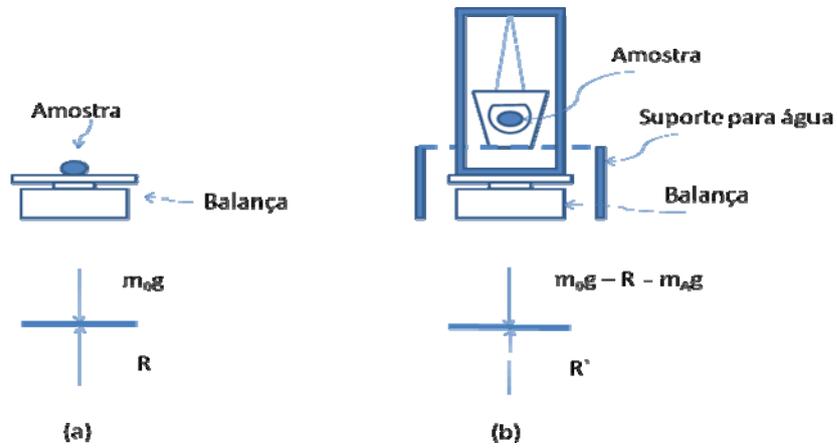


Figura 14: Aparato experimental para as medidas de densidade



Figura 15: Fotografia do aparato experimental para medida de densidade

Através do princípio de Arquimedes pode-se relacionar a densidade das amostras (d_A) com a densidade do líquido de referência (d_L) através da relação:

$$d_A = \left(\frac{m_0}{m_0 - m_{AP}} \right) d_L \quad (0.24)$$

Os resultados encontrados estão mostrados nas Tabela 5 e Tabela 6.

BNPA: 6B₂O₃ . 2Na₂CO₃ . PbO . Al₂O₃ (mol%)**Tabela 5:** Valores das densidades (g/cm³) e concentração de íons terras raras nas amostras dopadas com neodímio

BNPA + (xNd ₂ O ₃) (wt %)	Densidade (g/cm ³)	Concentração de íons (×10 ²⁰ íons / cm ³)
x=0,1	3,1029	0,043
x=0,7	2,4914	0,24
x=1,3	2,4184	0,43
x=1,9	2,5422	0,67

BNPAT: 12B₂O₃ . 3Na₂CO₃ . 2PbO . 2Al₂O₃ . TiO₂ (mol%)**Tabela 6:** Valores das densidades (g/cm³) e concentração de íons terras raras nas amostras dopadas com neodímio

BNPAT + (xNd ₂ O ₃) (wt%)	Densidade (g/cm ³)	Concentração de íons (×10 ²⁰ íons / cm ³)
x=0,1	2,6017	0,017
x=0,7	2,6391	0,12
x=1,3	2,5458	0,22
x=1,9	2,5555	0,33

A concentração de terras raras em íons/cm³ é determinada pela relação:

$$N = (2) \left(\frac{wt\%}{100} \right) \frac{N_{Av}}{P_M} d_A \quad (0.25)$$

O fator (2) é introduzido para considerar que são dois íons de terras raras em cada molécula de TR₂O₃. Onde, wt% é a dopagem de terra rara da amostra em peso percentual, N_{Av} é o número de Avogrado, P_M é o peso molecular na matriz e d_A é a sua densidade medida. Os valores calculados estão dispostos na última coluna das Tabela 5 e Tabela 6. Como comportamento geral a densidade aumenta com o aumento da concentração de Nd³⁺, porem isto não está acontecendo. Uma possibilidade na mudança da densidade pode ser a quebra das pontes dos átomos de

oxigênio. O aglomeramento de íons terras raras pode ser um dos fatores que contribuem para a variação na densidade em altas concentrações [47].

Mais informações sobre a incorporação desses íons na rede pode ser investigado através da teoria de Judd-Ofelt. Na próxima seção apresentaremos essas análises, iniciando pelas medidas de absorção óptica das amostras.

5.3 Absorção óptica

A Espectroscopia de absorção óptica é uma técnica utilizada para o reconhecimento da estrutura eletrônica de sólidos, moléculas, íons, etc. Os espectros de absorção de um determinado material apresentam informações sobre a forma e energia relativas às bandas de transições eletrônicas. É através destes resultados que se obtêm os parâmetros de intensidade Ω_λ da teoria de Judd-Ofelt. A partir do espectro de absorção, calculam-se as forças de oscilador experimentais para cada transição utilizando a equação (0.7). Comparando esses resultados com as forças de oscilador teóricas, equação (0.8), os parâmetros de intensidade Ω_λ são obtidos conforme descrito no primeiro capítulo.

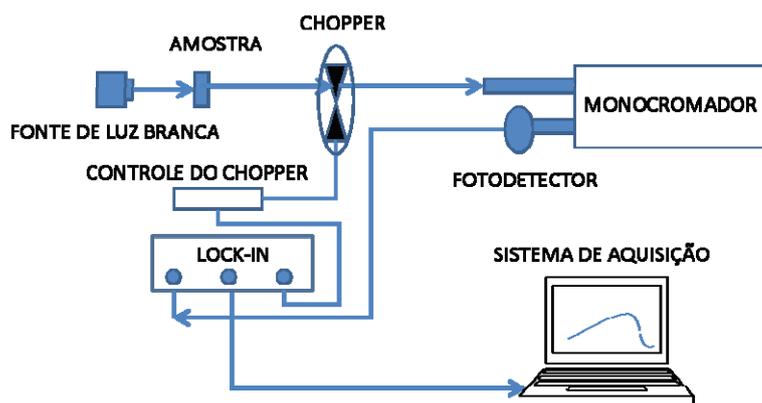


Figura 16: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para obtenção das medidas de absorção óptica.

As medidas de absorção desenvolvidas neste trabalho estão compreendidas na faixa espectral de comprimento de onda na região de 400 nm a 1100 nm, as quais foram obtidas com o aparato experimental mostrado na Figura 16. Utilizamos uma fonte de luz (*Ocean Optic*) com espectro de emissão entre 360-2500 nm. O sistema de aquisição consistiu de um monocromador (*sciencetech 9055F*) de resolução 0.1 nm, uma fotomultiplicadora S20 para as medidas na região do visível e um fotodetector InGaAs (*Electrooptics systems*) para a detecção no infravermelho. O uso do *chopper* (SR 540) com pá de seis furos, operando na frequência de 137 Hz. A modulação do sinal foi utilizada como sinal de referência para o amplificador *Lock-in* (*Stanford research system -SR530*). Em comprimentos de onda acima de 700nm, filtros espectrais foram utilizados para prevenir efeitos de segunda ordem da grade de difração. Neste caso utilizamos um filtro *cold mirror* com transmissão para comprimentos de onda superiores a 700nm.

As figuras 17 e 18 mostram os espectros de absorção óptica para a amostra BNPA e BNPAT dopadas com 1,9 wt% de Nd^{3+} . Os resultados foram corrigidos pela espessura das respectivas amostras. Podemos observar as transições características do íon Nd^{3+} a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ para os estados que estão destacados em cada pico de absorção mostrados nas figuras. O alargamento espectral observado nas bandas de absorção são características dos íons terras-raras quando incorporados em materiais vítreos. O alargamento não homogêneo, no caso de vidros hospedeiros é relacionado à existência de muitos diferentes sítios para os íons terras raras. Estas formas de linhas são descritas como um conjunto de formas de linhas gaussianas. Para vidros, este alargamento é de centenas de números de onda (cm^{-1}), cerca de 1000 vezes maior que nos cristais onde o ambiente é muito mais uniforme [54].

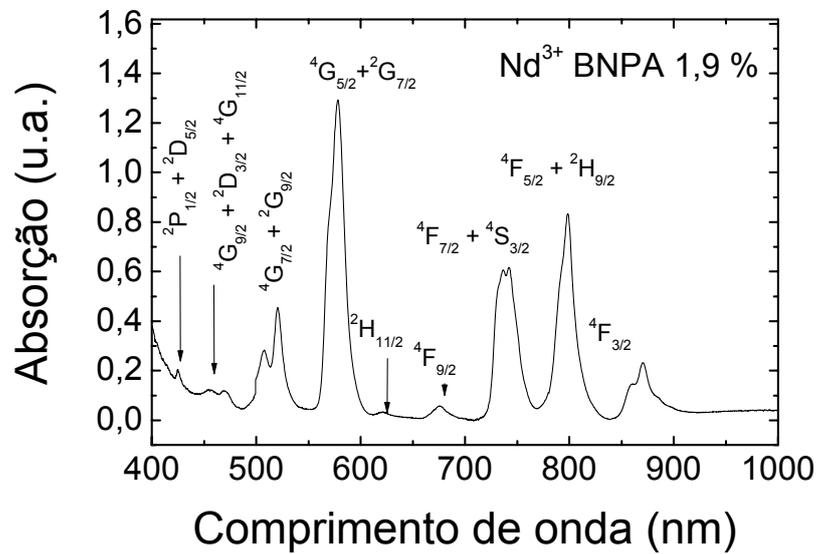


Figura 17 - Espectro de absorção típico da amostra BNPA dopada com 1,9 wt% de Nd³⁺ e suas respectivas transições.

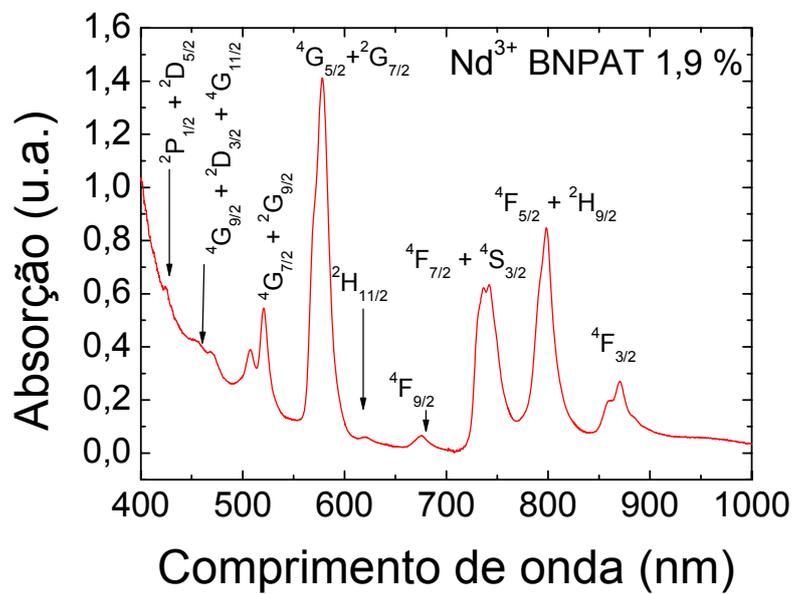


Figura 18: Espectro de absorção típico da amostra BNPAT dopada com 1,9 wt% de Nd³⁺ e suas respectivas transições.

Observamos que a presença do titânio incorporado na matriz ocasiona uma diminuição na janela óptica na região espectral referente aos menores comprimentos de ondas [52]. Os espectros de outras amostras contendo concentrações de 0,1 a 1,3 wt% de Nd^{3+} são similares, porém com menores intensidades das bandas devido à diminuição dos íons dopantes. Com os resultados experimentais de absorção podemos calcular os parâmetros de Judd-Ofelt, como descrito no primeiro capítulo. Uma observação importante na determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt é que o número de transição tem que ser maior que três, ou seja, o número de picos no espectro de absorções [34].

A transição ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}, {}^2\text{H}_{9/2}$ tem uma forte absorção do Nd^{3+} que compreende o comprimento de onda em torno 800nm, permitindo que esta amostra possa ser bombeada por lasers de diodo [31].

A posição, intensidade e forma de certas transições de dipolo elétricos de íons terras raras mostram ser muito sensível a variação do meio em que se encontram. A banda com hiper sensibilidade para o Nd^{3+} é a transição ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$. Estas são transições que tem grandes valores dos produtos $\Omega_2 \left| \langle \varphi_a \| U^{(2)} \| \varphi_b \rangle \right|^2$ e obedece a regra de seleção $|\Delta J| \leq 2$, $|\Delta L| \leq 2$ e $\Delta S=0$. Isto resulta em valores de Ω_2 muito sensíveis ao ambiente local [55].

Observamos nos resultados mostrados na Tabela 7, que a adição do titânio muda o campo local, sendo essas mudanças comprovadas pela teoria de Judd-Ofelt, pois o valor de Ω_2 aumentou para essa amostra com titânio. Estes valores de Ω_2 mostram que os íons terras raras sentem mais a influência do campo cristalino ao seu redor. As equações (0.11) e (0.12) mostram a dependências destes valores com a posição em que o íon terra rara se encontra com relação à matriz.

5.4 Procedimento Experimental para Obtenção dos parâmetros de Judd-Ofelt.

A teoria de Judd-Ofelt descreve as transições radiativas via dipolo elétrico e magnético dos íons terras raras. Mas, nenhum processo não radiativo como as transferências de energia entre os íons terras raras e as relaxações por multifonons são considerados em sua formulação. Assim, os resultados obtidos por essa teoria são equivalentes aos medidos em amostras com baixas concentrações, desconsiderando-se efeitos de transferência de energia e decaimentos não-radiativos. Tendo em vista a discussão apresentada no primeiro capítulo sobre a teoria de Judd-Ofelt, um resumo através do fluxograma mostrado na Figura 19, descreve os passos para a obtenção dos parâmetros de intensidade e os resultados que deles podemos retirar para a análise de nossas matrizes vítreas.

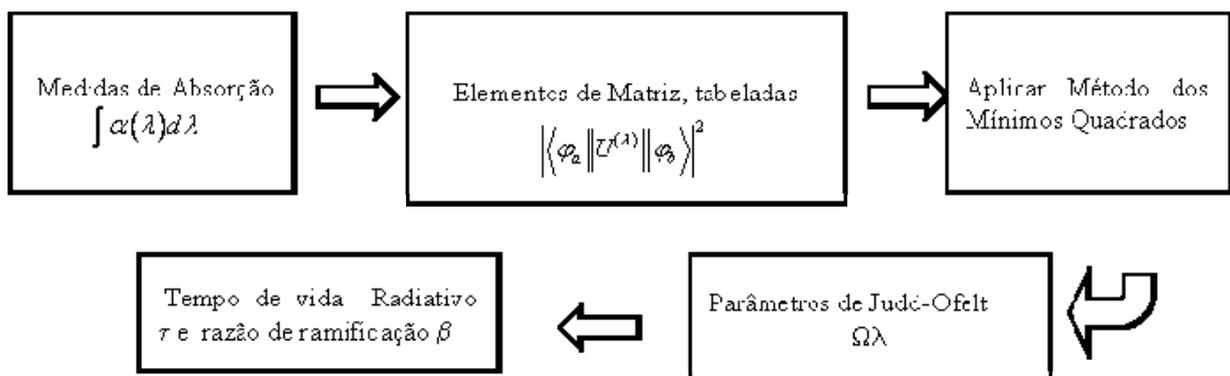


Figura 19: Fluxograma para obtenção dos parâmetros de Judd-Ofelt

Assim, através dos resultados de absorção, encontrados experimentalmente para as amostras dopadas com 1,9 wt% de Nd^{3+} , encontramos os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e posteriormente encontraremos a razão de ramificação, o tempo de vida radiativo e o fator de qualidade referente a essas amostras.

Tabela 7: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e fator de qualidade das amostras BNPA, BNPAT e outras matrizes vítreas. Medidas feitas em temperatura ambiente.

Matriz	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	Qf
BNPA	4,46	4,50	4,30	1,04
BNPAT	5,30	4,54	5,45	0,83
20Li2O · 30PbO · 49,5B2O3 · 0,5Nd2O3 [16]	4,84	5,32	6,21	0,86
20K2O · 30PbO · 49,5B2O3 · 0,5Nd2O3 [16]	5,90	5,71	7,10	0,80
20NaF · 30PbO · 49,5B2O3 · 0,5Nd2O3 [48]	4,69	5,09	6,5	0,78
20NaCl · 30PbO · 49,5B2O3 · 0,5Nd2O3 [48]	4,84	5,31	6,32	0,84

O parâmetro de intensidade Ω_2 é definido como mais sensível ao ambiente em que o íon terra rara se encontra. A adição de óxido de titânio traz mudanças no meio, a qual está sendo observada pela variação deste parâmetro, mostrando que os íons dopantes sentem mais a variação do campo cristalino, como podemos concluir analisando a equação (0.10).

A razão Ω_4/Ω_6 é denominada fator de qualidade espectroscópico Q_f . Este fator possibilita avaliar o comportamento de determinada transição. No caso dos íons de Nd^{3+} , por exemplo, os canais de relaxação do estado metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$ para estados menos energéticos, incluindo o estado fundamental, é subdividido em 4 contribuições distintas. Entretanto as rotas de relaxação para os estados ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1.640 nm) e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (890 nm) são os que apresentam a maior relevância prática. Através dos valores obtidos para Q_f pode-se prever qual das relaxações será beneficiada em determinada matriz. Foi observado que a razão de ramificação ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ é maior, concordando com o valor alto de Q_f na matriz BNPA, estando também de acordo com a razão de ramificação β maior nessa matriz [55]. Observando os valores na Tabela 7 e comparando-os com os resultados experimentais Figura 25, esses resultados estão de acordo.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos para a probabilidade de transição radiativa (A), a probabilidade transição radiativa total (A_T), o tempo de vida radiativo (τ_R) e a razão de ramificação (β_R), ou seja, a relação de intensidades das transições eletrônicas que ocorrem a partir do mesmo nível emissor. Uma particularidade dos valores dos elementos de matriz reduzida do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ dos íons de neodímio faz do fator de qualidade um excelente parâmetro para avaliação da

eficiência desse nível. Conforme mostrado na referência [56] os valores do tensor $\|U^{(2)}\|$ são nulos para esse nível, logo, Ω_2 não influencia na caracterização da propriedade de fluorescência do nível ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J = 15/2, 13/2, 11/2$ e $9/2$ respectivamente). Assim a equação da razão de ramificação dependerá explicitamente dos valores de Ω_4 e Ω_6 .

Em geral a adição de metais de transição na composição da matriz aumenta o índice de refração e conseqüentemente aumenta a probabilidade de transição radiativa e reduzindo o tempo de vida radiativo [49, 51]. Esses valores estão na tabela 4, que mostra os resultados obtidos pela teoria de Judd-Ofelt.

Algumas propriedades ópticas dos vidros óxidos e os efeitos dos metais de transição na sua composição com mudanças nas propriedades ópticas então detalhadas na referência [49].

Tabela 8: Probabilidade de transição radiativa (A), Probabilidade de transição radiativa total (A_T), Tempo de vida radiativo (τ_R) e a razão de ramificação (β_R) do estado excitado ${}^4F_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} nas matrizes BNPA e BNPAT dopadas com Nd^{3+} na amostra com 1,9 wt%.

Transição de ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	BNPA		BNPAT		Ref.[48]		Ref.[5]	
	A(s^{-1})	β_R (%)						
${}^4I_{15/2}$	11,5	0,4%	14,6	0,5%	22	0,5	22	0,5
${}^4I_{13/2}$	289,6	11%	367,5	12%	427	10,2	420	9,9
${}^4I_{11/2}$	1176,9	44%	1411,8	46%	2077	49,4	2070	48,7
${}^4I_{9/2}$	1183,7	44%	1252,4	41%	1673	39,8	1737	40,8
$A_T(s^{-1})$	2661,7		3046,3		4199		4249	
τ_R (μs)	375,7		328,3		238		235	

Os valores de β_R mostraram que a adição de titânio beneficiou a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ correspondendo ao comprimento de onda de 1064 nm, em detrimento da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Isto torna a transição laser mais eficiente neste tipo de matriz. De acordo com o exposto sobre a teoria de Judd-Ofelt, pode-se esperar que a adição de titânio na amostra altere a distribuição eletrônica de tal forma a beneficiar essa transição, conforme explicado pela dependência dos parâmetros Ω_4 e Ω_6

5.5 Fotoluminescência

A fotoluminescência é um processo que permite a análise da eficiência de emissão de um íon quando esse é excitado por uma fonte externa de radiação. Com isto pode-se determinar experimentalmente quais comprimentos de onda emitirão radiativamente de forma eficiente. A fonte usada na excitação possui energia maior que a luz emitida pelo sistema. Dessa forma, basicamente o nome fotoluminescência significa emissão de luz induzida por fótons. O processo de luminescência está relacionado com transições eletrônicas em um sistema seguido de emissão de um fóton. A transição eletrônica pode ocorrer entre um nível eletrônico excitado e qualquer outro nível permitido de menor energia.

A figura 20 mostra o diagrama de energia simplificado do Nd^{3+} com as emissões que 890nm, 1060 nm, 1330 nm e 1800nm. Devido a pequena diferença de energia entre os ${}^2\text{H}_{9/2}$ + ${}^4\text{F}_{5/2}$ e o nível metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$ estes são considerados termicamente acoplados.

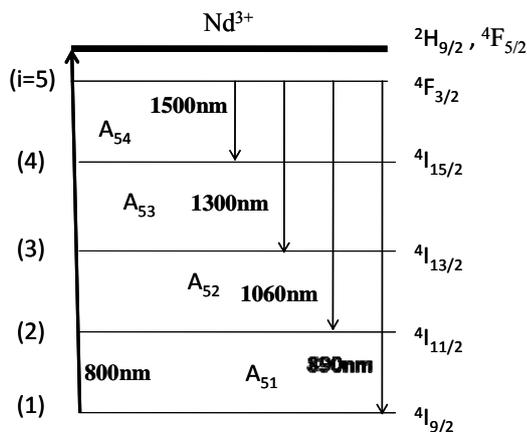


Figura 20: Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons de Nd^{3+} .

Os espectros de luminescência foram obtidos através do aparato experimental mostrado na figura 21. Um Laser de Diodo operando em 808nm (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}, {}^4\text{F}_{5/2}$) foi utilizado como fonte de excitação. Utilizamos para minimizar a alta divergência do feixe um telescópio 6,3× e distância focal de 10 cm. Este feixe foi modulado por um *chopper* mecânico - modelo SR540 - com frequência de 145Hz e utilizado como sinal de referência no amplificador *lock-in*. A focalização do feixe de excitação na amostra foi feito por uma lente biconvexa com foco de 5 cm. A fluorescência a ser detectada foi coletada na fenda de entrada do monocromador

perpendicularmente ao feixe de bombeamento como forma de minimizar sua interferência nas medidas. As fluorescências emitidas passam por um telescópio desenhado de forma a maximizar a coleta de radiação isotrópica das amostras. O monocromador *ScienceTech* (mod. 9055F) de resolução ~ 0.1 nm tem resposta espectral na região de 400 a 1500 nm (ultravioleta a infravermelho próximo). Na conversão do sinal luminoso em elétrico, na saída do monocromador, foi utilizado um fotodetector de germânio refrigerado, InGaAs (*Electrooptics systems*), para a medida no infravermelho na região de 800-1800 nm. O sinal do fotodetector amplificado pelo *lock-in* da *Stanford Research* (mod. SR530) é adquirido por um computador. Na figura 22 é mostrada uma fotografia do aparato para a medida de luminescência.

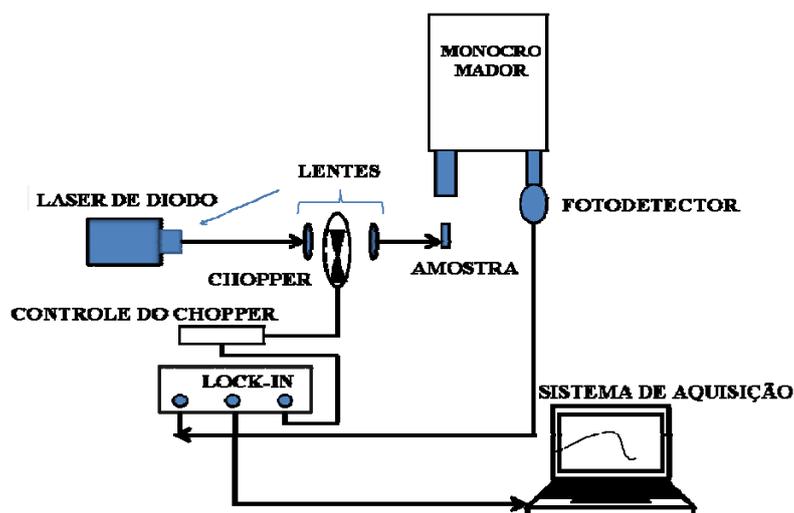


Figura 21: Aparato experimental para medida de luminescência

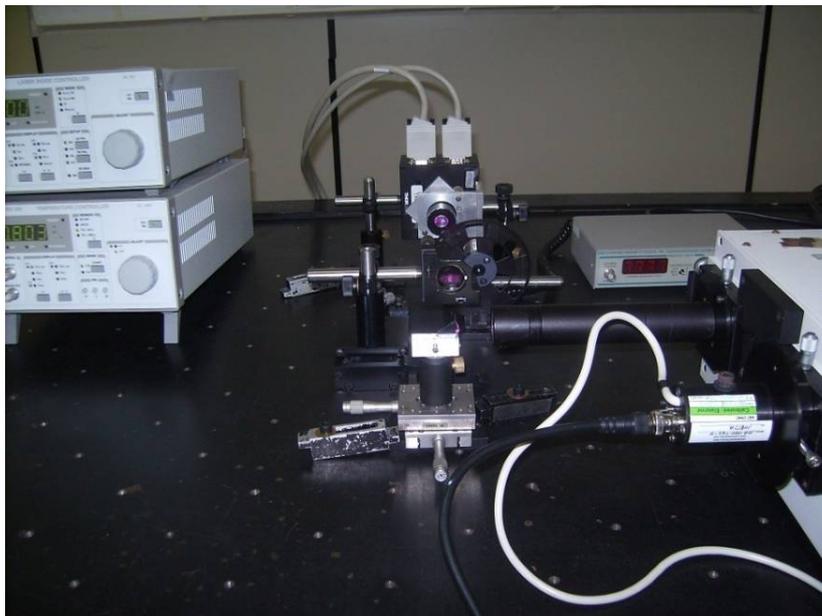


Figura 22: Foto do aparato experimental

Em amostras dopadas com Nd^{3+} como observado nas figuras 17 e 18, há uma absorção do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ para o estado excitado $\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$ no comprimento de onda de 808 nm, mostrando que este íon pode ser excitado por um laser de diodo comercial. A vantagem em se utilizar esse laser está na sua eficiência, portabilidade e custo.

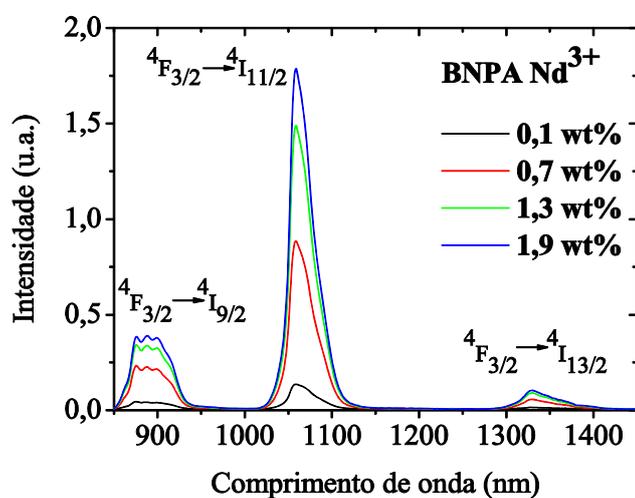


Figura 23: Espectro de luminescência típico das amostras de vidro BNPA dopadas com diversas concentrações de íons Nd^{3+} , bombeio com laser de diodo com comprimento de onda em 808 nm.

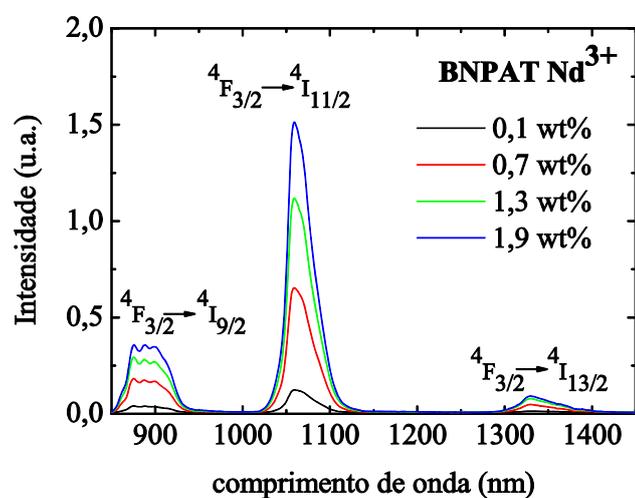


Figura 24: Espectro de luminescência típico das amostras de vidro BNPAT dopadas com diversas concentrações de íons Nd^{3+} , bombeio com laser de diodo com comprimento de onda em 808 nm.

Como observado nas figuras 23 e 24, a intensidade de luminescência do sinal aumenta com o aumento da concentração. Porém, esse aumento na concentração pode ocasionar uma

diminuição na luminescência, pois começa a ocorrer a transferência de energia entre os íons dopantes, devido a distância entre eles diminuir e favorecer a transferência de energia por relaxação cruzada. Faremos um breve comentário deste processo quando discutirmos a supressão da luminescência na próxima seção.

A princípio não houve mudança estrutural nos vidros devido à adição de titânio que pudesse ser detectada por alterações nos espectros de luminescência ou absorção. Os resultados das emissões 890nm, 1060nm e 1330nm das duas matrizes BNPA e BNPAT dopadas com Nd^{3+} com concentração 1,9 wt% são mostrados na figura 25. Estes foram normalizados aos valores de pico da radiação em 1064 nm.

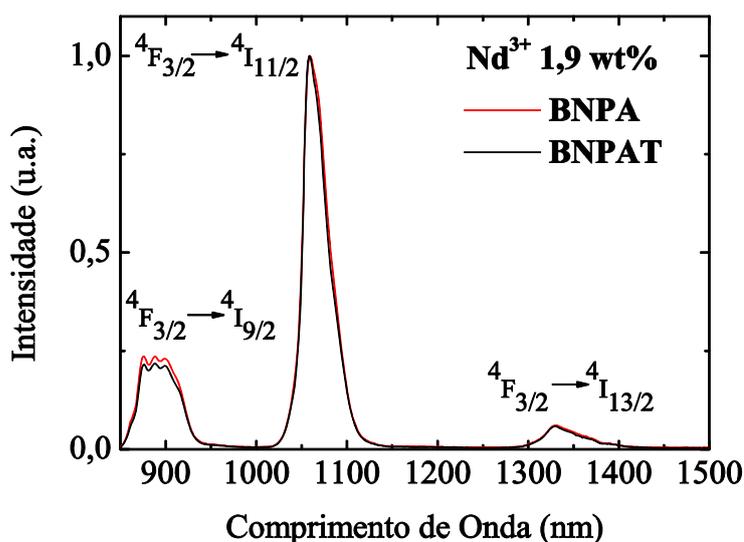


Figura 25: Espectro de emissão das amostras BNPA e BNPAT dopados com Nd^{3+} 1,9 wt%

Os resultados mostrados na figura 25 concordam com os valores mostrados na Tabela 8. Observamos que a amostra BNPA tem uma razão de ramificação maior que a BNPAT na transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. A transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, esperada em 1800 não foi detectada. Duas razões podem ser mencionadas para essa ausência: inicialmente a probabilidade de transição radiativa é

muito pequena quando comparada com as outras detectadas, tal resultado está sendo mostrado na Tabela 8; Além disso, existe a possibilidade de sua energia ser reabsorvida por outro íon através da transição $^4I_{9/2}$ para $^4I_{15/2}$. Também, outro fator limitante para a não observação é a sensibilidade do sistema de detecção empregado. De acordo com a especificação do detector o limite de sua sensibilidade é exatamente na região de 1800nm.

Esta limitação do sistema de detecção pode ser também a razão da discrepância entre os valores relativos das bandas de emissão medidas e as razões de ramificação teórica. A curva de resposta do detector é mostrada na figura 26.

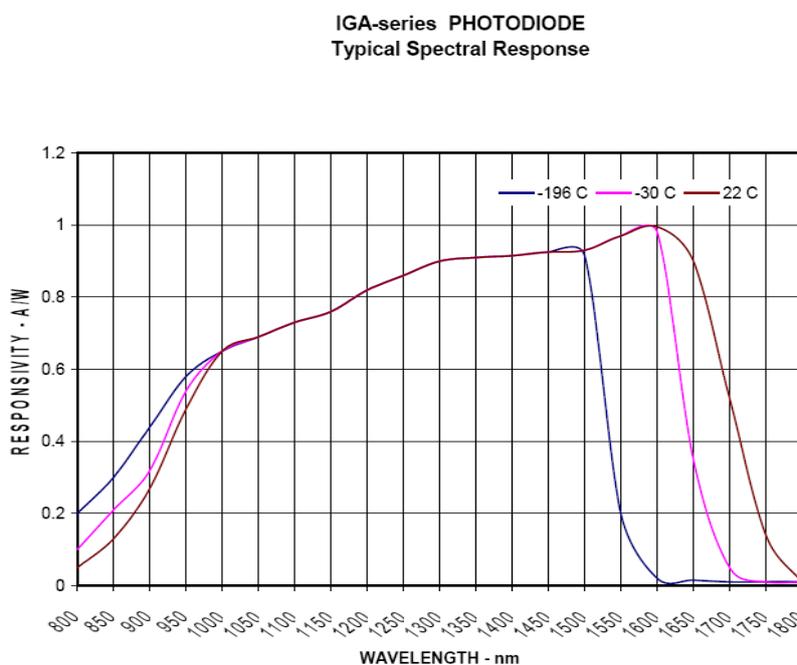


Figura 26 Curva de resposta do fotodetector de Germânio refrigerado [57]

A dinâmica de processos de transferência de energia reflete diretamente sobre as propriedades espectroscópicas dos íons terras raras. Uma das propriedades que possibilita esta estimativa corresponde a variações do tempo de vida de uma dada transição com a variação da concentração de íons terras raras. Na próxima seção serão apresentados os resultados dessa investigação.

5.6 Tempo de vida

O tempo de vida (τ) do estado emissor ${}^4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} e as contribuições radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) são relacionadas pela expressão:

$$A_{\text{total}} = \frac{1}{\tau} = \sum_{4F_{3/2}} \left(A_{\text{rad}}^{3/2,J} + A_{\text{nrad}}^{3/2,J} \right) \quad (0.26)$$

Onde τ é o tempo de vida determinado experimentalmente através da exponencial da curva de decaimento da luminescente do nível emissor ${}^4F_{3/2}$. O tempo de vida de luminescência (τ) é definido como o tempo médio no qual o sistema permanece no estado excitado, depois de interrompida a fonte de excitação. Admite-se a ocorrência de uma transição eletrônica espontânea a partir de um nível emissor ${}^4F_{3/2}$, no caso do íon Nd^{3+} , para um nível fundamental ${}^4I_{9/2}$. O decaimento total envolve a soma de todas as possíveis contribuições radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) que contribuem para o processo de depopulação eletrônica do estado emissor.

Nas medidas do tempo de vida utilizamos as amostras BNPA e BNPAT dopadas com Nd^{3+} nas concentrações de 0,1 a 1,9 wt%. O aparato experimental é mostrado na figura 27. Como fonte de bombeamento das amostras foi utilizado um laser de Argônio sintonizado em 514nm que corresponde a absorção do estado fundamental ao ${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2}$. As primeiras medidas foram feitas utilizando o monocromador *McPherson* 207, com 0.67m para a seleção do comprimento de onda a ser medido. Porém, as grandes perdas do sistema de aquisição não permitiram a detecção do sinal pelo fotodetector de germânio amplificado que tem um tempo de resposta de 25 μs . Sendo assim, foi utilizado um filtro passa banda centrado em 1064 nm, com largura espectral de 10 nm para seleção do sinal. Os testes iniciais mostraram que, dentro da sensibilidade disponível, o sistema não detectava o comprimento de onda de bombeamento. Este sistema consistiu de um telescópio formado por duas lentes de distância focal de 10 cm. A cintura do feixe no foco do telescópio foi estimada da ordem de $\sim 20\mu\text{m}$. Modulando o feixe de bombeamento com *chopper* mecânico colocado na cintura do feixe permitiu esse tempo de resposta. As medidas foram adquiridas por um osciloscópio *Tektronix* TDS 2022B com dois canais e posteriormente a aquisição dos dados por uma interface com o computador utilizando o programa de aquisição do

próprio fabricante do osciloscópio.

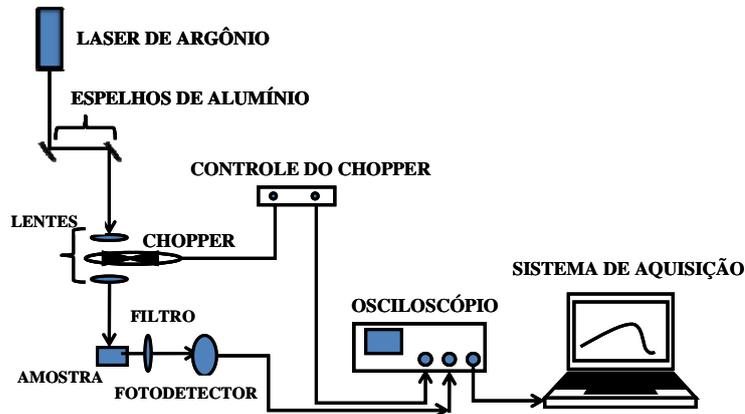


Figura 27: Aparato Experimental para as medidas do tempo de vida

O decaimento do nível obedece a uma lei exponencial com um tempo característico τ dado pela relação:

$$I = I(0)e^{-t/\tau} \quad (0.27)$$

No qual, $I(0)$ é a intensidade da luminescência em $t=0$, e τ é o tempo de vida do nível estudado. O comportamento típico das medidas de tempo de vida são mostrados na figura 28. Em primeira aproximação, os decaimentos temporais das luminescências apresentaram o comportamento exponencial esperado. Todavia, efeitos de transferências de energia entre íons terras raras manifestam através de um rápido decaimento inicial na curva da intensidade da luminescência. A intensidade da luminescência obedece a seguinte relação:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau} - \gamma\sqrt{t} - K_H t\right) \quad (0.28)$$

Onde γ e K_H são parâmetros que consideram diferentes processos de transferência de energia, e a sua discussão detalhada foge ao escopo deste trabalho. Pela equação (0.5) vemos que o tempo de vida é obtido a partir de ajuste dos dados experimentais com esta equação. Outro procedimento

para minimizar erros de medidas devido à presença de processos de transferência de energia é linearizar a função, pois vemos que a equação pode ser reescrita como: $\ln(I) = \ln I(0) - \left(\frac{1}{\tau}\right)t - \gamma\sqrt{t} - K_H t$. Possíveis mudanças de inclinações da reta poderão ser percebidas, e o tempo de vida será obtido pela inclinação da reta com maior tempo de decaimento.

Medimos o tempo de vida na parte relacionada com a queda da mesma fazendo uso de um ajuste com uma função exponencial simples, encontrando os tempos de vida em μseg .

O tempo de decaimento depende da concentração de íons na matriz. Assim, o efeito da concentração dos dopantes no tempo de vida foi estudado medindo o tempo de vida máximo com diferentes dopagens. Os resultados obtidos para os tempos de vida para os sistemas vítreos BNPA e BNPAT em função concentração estão ilustrados na Figura 30.

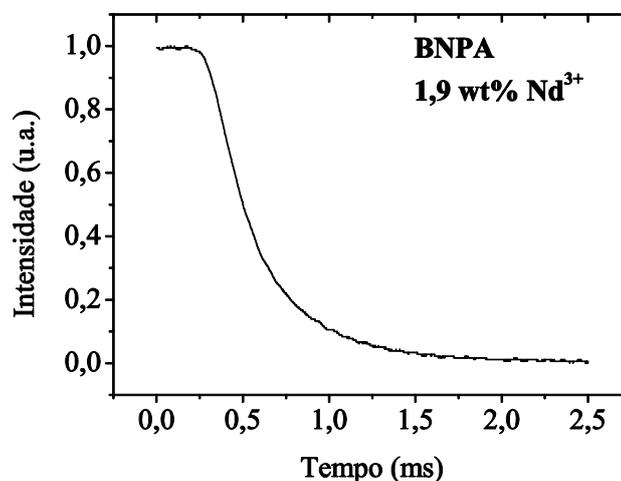


Figura 28: Medida do tempo de vida da amostra BNPA dopada com 1,9 wt% de Nd³⁺

Os tempos de vida para cada amostra foi determinado considerando essas variações. Conforme mostrado na figura 29, para cada medida foram consideradas as possíveis variações nas inclinações da reta do tempo de vida. Esses resultados estão mostrados na figura 30 para todas as amostras. As barras de erro são as possíveis variações nas inclinações das retas.

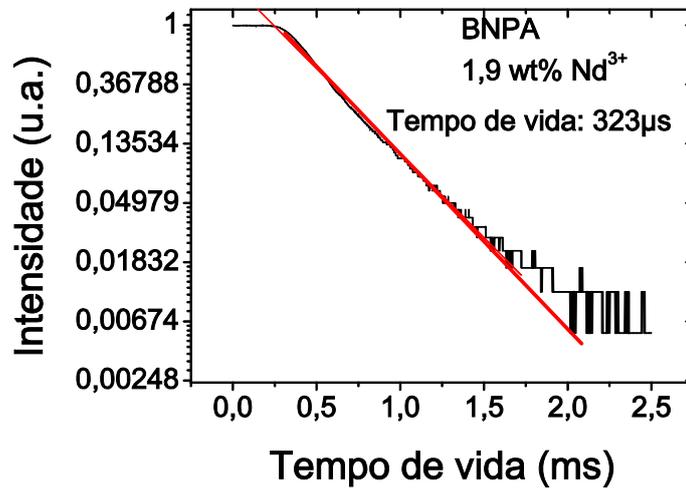


Figura 29: Linearização da curva da figura 28 e reta de ajuste para medida em pontos diferentes no resultado experimental

Podemos verificar que, independentemente da composição da matriz vítrea, o tempo de vida experimental decai com o aumento da concentração, o que já era esperado. Todavia, um comportamento atípico foi observado. O aumento de concentração de neodímio tem um efeito muito mais pronunciado nas matrizes com titânio. Muito embora, para baixas concentrações de terras raras, a adição de titânio foi benéfica para um aumento no tempo de vida medido.

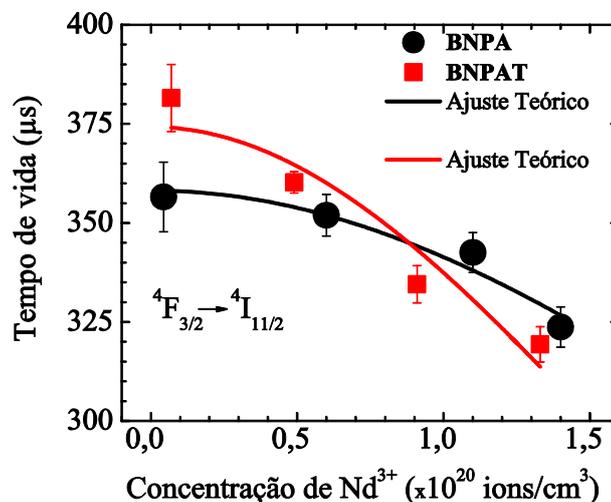


Figura 30 :Dependência do tempo de vida da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} em função da concentração para as amostras BNPA e BNPAT.

A justificativa para esse comportamento do tempo de vida da fluorescência é que, mesmo a baixas concentrações de neodímio há probabilidade de transferência de energia entre eles nos vidros BNPA. Conforme é conhecido na literatura, os metais de transição – que corresponde aos elementos com números atômicos compreendidos entre 21 e 30 – quando incorporados nas matrizes vítreas apresentam comportamentos distintos dependendo do nível de dopagem utilizados. Esses íons dissolvem de forma homogênea nos vidros quando incorporados com dosagens da ordem de 0,1-0,5wt% sem interferir nas propriedades dos vidros. Para quantidades maiores que as mencionadas anteriormente eles interferem mudando da condição de modificadores de rede para formadores de rede [58]. Neste caso podendo inclusive mudar a coloração do vidro como foi observado nas amostras investigadas. Na Tabela 9 são apresentadas algumas características dos íons participantes na composição das matrizes borato estudadas:

Tabela 9: Raio iônico, força eletrostática e número de coordenação dos íons participantes na composição das matrizes borato estudadas.

Íon	Raio iônico – a [II]	Força Eletrostática eZ/a^2	Número de Coordenação
B^{3-}	0,20	75,00	3 ou 4
Na^+	0,95	1,11	6
Pb^{2+}	0,84	2,85	8
Al^{3+}	0,50	12,00	4 (6)
Ti^{4+}	0,68	8,70	6 (4)

A concentração de titânio utilizada na composição dos vidros BNPAT permite que os mesmos atuem como formadores de rede. A mudança de comportamento observada no tempo de vida para altas concentrações de neodímio pode ser explicada baseando-se nos altos números de coordenação de ambos, Neodímio e Titânio. As altas concentrações aliado a seus números de coordenação facilitam a aglomeração de neodímio. Este efeito é menos pronunciado nos vidros sem titânio.

Esse processo de diminuição do tempo de vida acarreta diminuição no tempo de emissão da fluorescência através de interações que reduzem o tempo de vida do nível ('quenching') pode ser causado por transferência de energia que acontece em elevadas concentrações do íon dopante [42]. Faremos na próxima seção um breve comentário sobre transferência de energia por relaxação cruzada, que pode ser um dos fatores para a diminuição do tempo de vida [58].

5.6.1 Supressão da luminescência devido à concentração de terras raras (Concentration quenching)

Um dos processos que pode ocasionar a supressão da luminescência no caso dos vidros dopados com neodímio é a relaxação cruzada ou transferência de energia entre íons idênticos. Conforme observado na figura 31, a relaxação cruzada pode ocorrer através dos processos de migração de excitação entre os íons doadores quando o nível envolvido é idêntico ou através de *quenching* quando os níveis são diferentes.

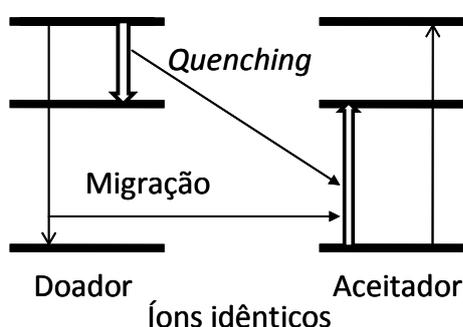


Figura 31: Processo de relaxação cruzada por migração da excitação e quenching.

- Transferência de energia por migração da excitação: corresponde ao processo de relaxação cruzada entre íons idênticos originando a migração de energia por difusão ou por saltos (hopping model). Nesse processo, a energia de excitação de um íon doador é transferida totalmente, de forma não radiativa, para um íon vizinho de mesma espécie.
- Quenching ou relaxação cruzada entre íons idênticos: corresponde ao processo de transferência de energia que ocorre entre os íons doadores, tal que a energia de excitação é parcialmente transferida, de forma não radiativa, para um íon vizinho deixando ambos em estados excitados intermediários.

Em ambos os processos, a eficiência de luminescência diminui com o aumento da concentração do íon dopante [59]. Com o aumento da concentração, a proximidade entre doador e aceitador diminui, assim favorecendo o processo de relaxação cruzada que é um fator dominante para íons de neodímio [22]. O tempo de vida do estado excitado é reduzido e conseqüentemente diminuindo a eficiência [5, 51]. Isso ocorre porque a probabilidade de

transferência de energia entre íons muito próximos é maior que a probabilidade de decaimento radiativo.

Miniscalco [22] define *Concentration Quenching* como a redução da eficiência quântica de um íon com o aumento da concentração de íons terras raras. Para examinarmos a *concentration quenching* a partir dos dados experimentais do tempo de vida em função da concentração Figura 30. A equação comumente usada é a $\tau_{\text{exp}} = \tau_0 / (1 + (N_t / Q)^p)$ [55], conforme mostrado no primeiro capítulo para o caso dos íons neodímio. Esta equação pode ser ajustada aos valores medidos de tempo de vida, conforme Figura 30, utilizando τ_0 e Q como parâmetros de ajuste. Neste caso τ_0 corresponde ao tempo de vida no limite de baixas concentrações onde somente decaimento radiativo é considerado; e Q é a concentração que reduz a metade o tempo de vida. Neste caso, este valor nos dá informação da quantidade de íons terras raras que o material suporta sem afetar consideravelmente o tempo de vida. O expoente p é também tratado como um parâmetro ajustável, todavia, para sistemas dopados com Nd^{3+} em que somente um processo de transferência de energia é considerado, ele é igual a dois [22, 31]. Os valores obtidos pelas duas matrizes são mostrados na Tabela 10 e o que se observa é que ambos os materiais apresentam valores consideráveis para Q .

Tabela 10: Tempo de vida radiativo τ_0 (μs) e a concentração Q onde o tempo de vida cai a metade daquele na ausência transferência de energia

Amostra	Tempo de Vida Radiativo Q ($\times 10^{20}$ ions / cm^3)	
	τ_0 (μs)	
BNPA	358	4,5
BNPAT	374	3,1

Além disso, observamos que o tempo de vida é beneficiado para os vidros BNPAT quando neodímio é usado em baixas concentrações.

6 Conclusões

Neste capítulo fizemos as caracterizações ópticas das matrizes borato de chumbo e borato de chumbo com titânio dopadas com Nd^{3+} com variação na concentração de 0,1% a 1,9 wt%.

Através do método de Arquimedes realizamos as medidas densidade. Observamos uma redução na janela óptica quando adicionamos o titânio na composição do vidro. Isto se deve ao fato do TiO_2 ter absorção nesta região do espectro, entre 350 nm a aproximadamente 600.

Através dos parâmetros de Judd-Ofelt Ω_λ ($\lambda=2,4,6$), determinamos o fator de qualidade Qf para as amostras BNPA e BNPAT. Assim, na amostra BNPA $Qf=1,04$, este valor é reduzindo quando na adição de óxido de titânio $Qf=0,83$, mas em comparação com algumas matrizes borato esses valores são maiores. Assim, a adição de titânio mostra indícios do favorecimento da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. O aumento de Qf para amostras BNPA indica o favorecimento da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ nesses vidros.

Os valores de Ω_2 para a mostra com titânio são maiores, dando indícios de que o neodímio sente mais as mudanças no ambiente local. Logo, quando incorporado o titânio, esse traz mudanças no campo local provocar mudanças intensas nas ligações do vidro base, provocando um rearranjo estrutural no meio.

Os resultados de tempo de vida das amostras BNPA e BNPAT mostraram o comportamento que as matrizes têm com relação à concentração. A medida que aumentamos a concentração há uma supressão da luminescência, nas duas matrizes BNPA com BNPAT, devido a transferência de energia entre íons de Nd^{3+} , pois os íons tendem a ficar mais próximos, favorecendo a relaxação cruzada.

Um resultado importante neste capítulo foi o fato de que as medidas de tempo de vida nas matrizes borato com a adição de TiO_2 aumentarem em baixas concentrações com relação às amostras BNPA. Porém, este resultado não é o mesmo em altas concentrações de Nd^{3+} , onde para as amostras BNPA o valor de tempo de vida é maior. A mudança no comportamento do tempo de

vida com relação à concentração pode ser atribuída ao alto número de coordenação do Neodímio e Titânio, pois para quantidades maiores eles interferem mudando da condição de modificadores de rede para formadores de rede aliado a mudança no número de coordenação do boro.

Os valores de Q , que é a concentração que reduz a metade o tempo de vida foi maior para a mostra BNPA, indicando que essa matriz vítrea pode receber maior concentração de íon de neodímio comparado com as BNPAT.

Diante dos parâmetros obtidos, tomando como base os resultados encontrados na literatura, essas matrizes se mostram favoráveis ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

7 Referências

1. Malta, O.L. and L.D. Carlos, Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quimica Nova*, 2003. 26(6): p. 889-895.
2. Rivera, V.A.G., Fabricação e Caracterização de Guias de Onda para Amplificadores Ópticos Curtos com Vidros Germano-Teluritos, in Instituto De Fisica Gleb Wataghin - Departamento de Eletrônica Quântica - Laboratório de Novos Materiais Vítreos. 2005, Universidade Estadual - De Campinas: Campinas - SP.
3. Pisarski, W.A., et al., Erbium-doped oxide and oxyhalide lead borate glasses for near-infrared broadband optical amplifiers. *Chemical Physics Letters*, 2009. 472(4-6): p. 217-219.
4. Mohan, S., Effect of Nd³⁺ concentration on the Physical and Absorption Properties. *Brasilian Journal of Physics*, 2007. 37: p. 1306-1313.
5. Mohan, S., et al., Spectroscopic investigations of Nd³⁺ doped fluoro- and chloro-borate glasses. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008. 70(5): p. 1173-1179.
6. Wang, H.S., et al., Spectroscopic properties and Judd-Ofelt theory analysis of erbium chelates. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005. 62(1-3): p. 146-152.
7. Mohan, S., et al., Optical properties of alkali and alkaline-earth lead borate glasses doped with Nd³⁺ ions. *Glass Physics and Chemistry*, 2008. 34(3): p. 265-273.
8. Abdel-Baki, M. and F. Ei-Diasty, Optical properties of oxide glasses containing transition metals: Case of titanium- and chromium-containing glasses. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2006. 10(5-6): p. 217-229.

9. Karthikeyan, B., Spectroscopic and glass transition studies on Nd³⁺-doped sodium zincborate glasses. *Physical B*, 2003. 337: p. 6.
10. Balda, R., et al., Spectroscopy and concentration quenching of the infrared emissions in Tm³⁺-doped TeO₂-TiO₂-Nb₂O₅ glass. *Optics Express*, 2007. 15(11): p. 6750-6761.
11. Novatski, A., Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com TiO₂. 2006, Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul: Maringá.
12. Mazali, I.O., determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes. p. http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf. acessado em 03/06/2009.
13. Bigot, L., et al., Resonant fluorescence line narrowing measurements in erbium-doped glasses for optical amplifiers. *Physical Review B*, 2002. 66(21)
14. Walsh, B.M., Judd-Ofelt, Principles and Practices. Nasa Langley Research Center.
15. Baesso, M.L., et al., Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 1999. 85(12): p. 8112-8118.
16. Powell, R.C., *Physics of Solid -State Laser materials*. 1998.
17. Carnall, W.T., P.R. Fields, and K. Rajnak, Spectral Intensities of Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution .2. Pm³⁺ Sm³⁺ Eu³⁺ Gd³⁺ Tb³⁺ Dy³⁺ and Ho³⁺. *Journal of Chemical Physics*, 1968. 49(10): p. 4412-&.
18. Pátek, K., *Glass Lasers* in Ed. J. G. Edwards CRC Press. 1970: Cleveland, Ohio. p. 43.
19. Nie, Q.H., et al., Investigation of concentration quenching and 1.3 μm emission in Nd³⁺-doped bismuth glasses. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008. 70(3): p. 537-541.
20. Urquhart, P., Review of Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers. *Iee Proceedings-J Optoelectronics*, 1988. 135(6): p. 385-402.

21. Miniscalco, W.J., Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses.
22. Righini, G.C. and M. Ferrari, Photoluminescence of rare-earth-doped glasses. *Rivista Del Nuovo Cimento*, 2005. 28(12): p. 1-53.
23. Abou Sharma, A., et al., RDF analysis, positron annihilation and Raman spectroscopy of $x\text{TiO}_2-(60-x)\text{SiO}_2-40\text{Na}_2\text{O}$ non-linear optical glasses: III. Non-bridging oxygen bonds tracing and structure analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007. 353(28): p. 2708-2716.

Capítulo III - 2ª Parte Experimental

8 Espectroscopia em vidros Aluminosilicatos de chumbo (SNAP) e Aluminosilicatos de chumbo e Titânio (SNPAT) dopados com Íons Terras Raras.

8.1 Introdução

Os íons terras raras como elementos ativos em dispositivos fotônicos, como lasers ou amplificadores, participam como dopantes na composição da matriz vítrea. A particularidade dessa grande potencialidade dos íons terras como meio ativo é devido à pequena interferência em suas características espectroscópicas causada pelas energias de íons livre e interações estáticas com a rede onde os mesmo são incorporados. Todavia, mudanças na composição de uma matriz vítrea mudam suas características que, através das energias das interações dinâmicas entre

íons/rede podem afetar significativamente o comportamento de suas características espectroscópicas.

Investigamos no capítulo anterior o efeito da inclusão de íons de titânio na composição dos vidros chumbo boratos. Conforme relatos na literatura, metais de transição na composição do vidro podem alternar as suas classificações entre formadores de rede ou modificadores de rede dependendo de sua concentração. Altas dosagens, como no caso do titânio em nossas amostras, tendem a torná-los formadores de rede. Os fatores que tem relevância neste comportamento são as dimensões de seus raios iônicos e a intensidade eletrostática. Nos vidros boratos a base dos vidros são formadas por B_2O_3 devido a seu pequeno tamanho, baixo ponto de fusão e o baixo número de valência do Boro. O fato da coordenação trivalente do Boro permite que a formação de vidro com coordenação triangular com oxigênios seja facilitada (Yawale et al 2000). A adição de óxidos compostos por elementos de transição (elementos com números atômicos ente 21-30) em vidros boratos tem sido investigada por várias técnicas, como NMR (Silver & Bray 1958; Bray et al 1963) e espectroscopia vibracional (Krogh Moe 1965; Konijnendijk & Stevels 1975), identificando vários arranjos estruturais entre Boro-Oxigênios dependendo da concentração desses metais de transição.

Avramov e colaboradores investigando as temperaturas de transições dos vidros boratos e silicatos mostraram que esses vidros apresentam comportamentos distintos nas suas temperaturas de transição com a adição de modificadores de rede em suas composições. Enquanto dos vidros silicatos foi reduzida a temperatura de transição com a adição dos respectivos modificadores de rede, os boratos dentro da mesma faixa mostrou inicialmente um aumento seguido de redução. Este efeito é conhecido como anomalia do boro, observado como uma região de mínimo no coeficiente de expansão térmica linear. Isto é consequência da eletronegatividade de $[BO_4]^-$ em obter a neutralidade eletrônica com os íons alcalinos.

Sendo assim, a proposta deste capítulo é investigar as alterações sofridas nos tempos de vida dos íons de neodímio devido à presença dos íons de titânio em vidros silicatos. É suposto que os íons dos metais de transição possam ter comportamento semelhante na presença dos íons alcalinos causando alterações de coordenação dos seus formadores de rede principais. Desta forma, com as mudanças de coordenações será afetada a incorporação dos íons terras raras

refletindo assim nos valores dos seus tempos de vida devido a efeitos de supressão de luminescência devido à concentração facilitando a formação de aglomerados.

8.2 As composições das amostras

Os vidros silicatos utilizados para essa investigação têm composição semelhante aos boratos do capítulo anterior, com o óxido de boro sendo substituído pelo óxido de silício. Vale ressaltar que os vidros boratos levados à temperatura de fusão de 1300°C foram suficientes para atingir o ponto de liquidez suficiente para retirada do cadinho por processo de derramamento. Por outro lado, as amostras de vidro silicato mesmo a temperatura de 1400°C não atingiu o mesmo estado de liquidez. Mas como mostrado a seguir as amostras apresentaram o estado vítreo esperado conforme mostrados nas Figura 32.

Os vidros foram preparados com as seguintes composições típicas: SNPA: 60SiO₃-20Na₂O-10PbO-10Al₂O₃ (mol%) e SNPAT: 60SiO₃-15Na₂O-10PbO-10Al₂O₃-5TiO₂ (mol%). Ambas, SNPA e SNPAT, foram dopadas com íons de Nd³⁺ com as seguintes concentrações 0,1, 0,7, 1,3 e 1,9 wt%.

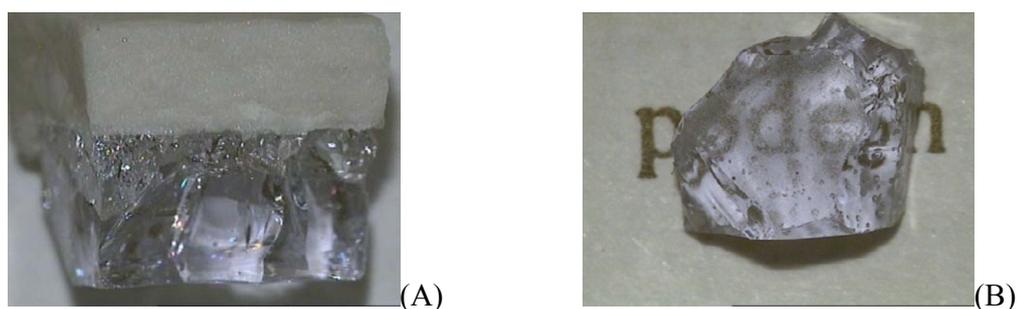


Figura 32(A): Fotografia da amostra com pedaço do cadinho de cerâmica; **1(B):** Fotografia da amostra SNPA dopada com 1,9 wt% de Nd³⁺ apresentando a típica coloração púrpura desses íons em vidros

As técnicas de caracterização utilizadas serão semelhantes às usadas anteriormente: iniciaremos com a absorção óptica na região 400-1400nm, luminescência excitando as amostras através de bombeamento ressonante, e tempo de vida com bombeamento utilizado para luminescência.

8.3 Caracterização óptica

Neste trabalho utilizamos as técnicas de absorção óptica, luminescência e tempo de vida para a caracterização das amostras. Serão utilizados os espectros de fluorescências para avaliar possíveis alterações sofridas pelos íons, através das mudanças no comportamento relativo de suas áreas e largura a meia altura.

8.4 Medidas de Absorção das amostras SNPA e SNPAT dopadas com Nd³⁺ nas concentrações de 0,1 wt% a 1,9 wt%

Utilizamos para as medidas de absorção o aparato experimental mostrado na figura 33. As medidas de absorção desenvolvidas neste trabalho estão compreendidas na faixa espectral de comprimento de onda na região de 350nm a 900nm. Utilizamos uma fonte de luz branca (*Ocean Optic*) com espectro de emissão entre 360-2500nm. O sistema aquisição consiste de um monocromador (*sciencetech 9055F*) com resolução de 0.1 nm e abertura das fendas de 50µm, uma fotomultiplicadora S20 para as medidas na região do visível e um fotodetector de germânio InGaAs (*Electrooptics systems*) para a detecção no infravermelho. O uso do *chopper* (SR 540) com pá de 6 furos e frequência de 140 Hz, foi necessário para a modulação do sinal utilizado como referência para o amplificador *Lock-in* (*Stanford research system -SR530*). Para região espectral com comprimentos de onda acima de 700nm foram utilizados filtros espectrais (*cold mirror*) com transmissão acima de 700 nm, como forma de eliminar sobreposição de comprimento de ondas de segunda ordem da grade de difração.

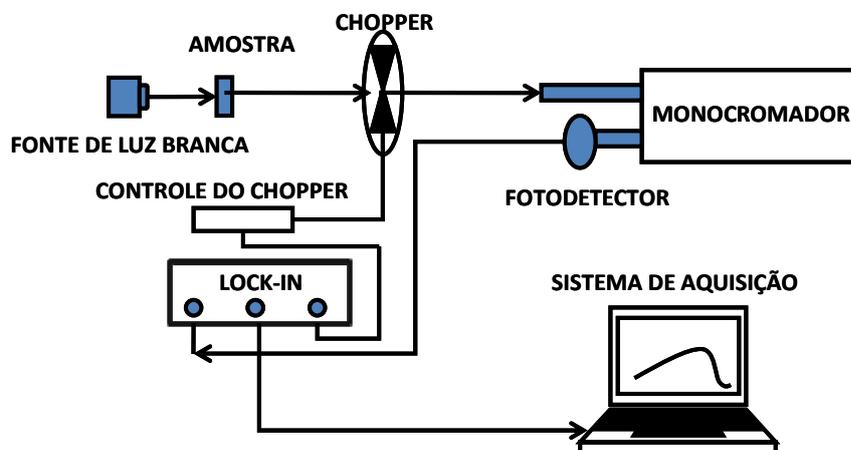


Figura 33: Aparato experimental para medidas de absorção das amostras SNPA e SNPAT

Os resultados para as amostras SNPA e SNPAT são mostrados nas figuras 34 e 35. Os resultados apresentaram os comportamentos esperados como nos vidros anteriormente estudados. Observamos aumento na absorção próximo ao ultravioleta com a adição de óxido de titânio, contribuindo assim para a redução da janela óptica. Não foi observada qualquer mudança nas intensidades relativas entre as bandas medidas para um mesmo vidro. Isto indica que, pelo menos as medidas de absorção não apresentaram sensibilidade para detectar tais alterações.

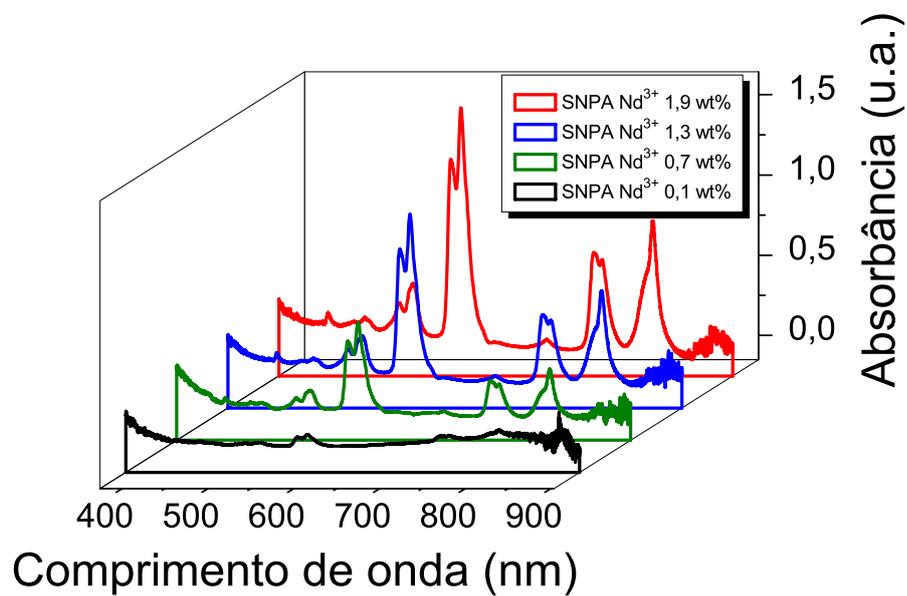


Figura 34: Absorção óptica das Amostras SNPA dopadas com Nd^{3+} nas concentrações de 0,1 wt% a 1,9 wt %

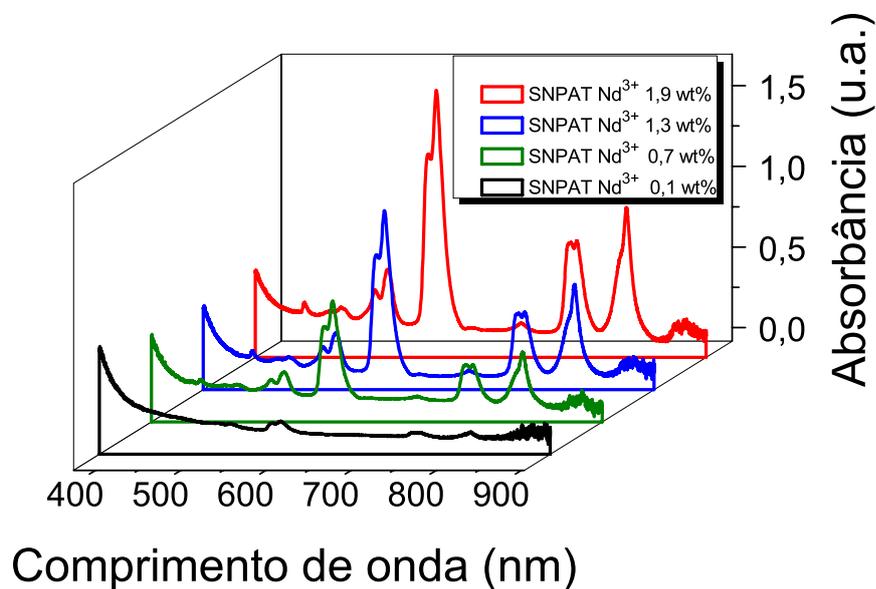


Figura 35: Absorção óptica das Amostras SNPAT dopadas com Nd^{3+} nas concentrações de 0,1 wt% a 1,9 wt%

8.5 Fotoluminescência

Os espectros de luminescência das amostras SNPA e SNPAT foram obtidos através do aparato experimental mostrado na figura 36. Utilizou-se como fonte de bombeio um Laser de Titânio Safira sintonizado em 808nm correspondendo a absorção dada pela transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$ conforme mostrado na figura 37. Utilizamos para direcionamento do feixe laser dois espelhos de ouro e posteriormente duas lentes com distância focal de 5cm para focalizar o feixe perpendicularmente sobre a amostra. A emissão da amostra é modulado por um *chopper* modelo SR540 com frequência de 135hz. A frequência do *chopper* foi utilizada como sinal de referência para o amplificador Lock-in da Stanford Research (mod. SR530). Um telescópio foi utilizado para coletar a radiação de forma otimizada até a entrada do monocromador *ScienceTech* (mod. 9055F). Este tem resolução de ~ 0.1 nm com grade holográfica com resposta espectral na região entre 350 e 1100 nm (ultravioleta a infravermelho próximo). O sinal foi coletado por um fotodetector refrigerado, InGaAs (*Electrooptics systems*), medido pelo amplificador *lock-in* da *Stanford Research* (mod. SR530) e aquisitionado por um computador.

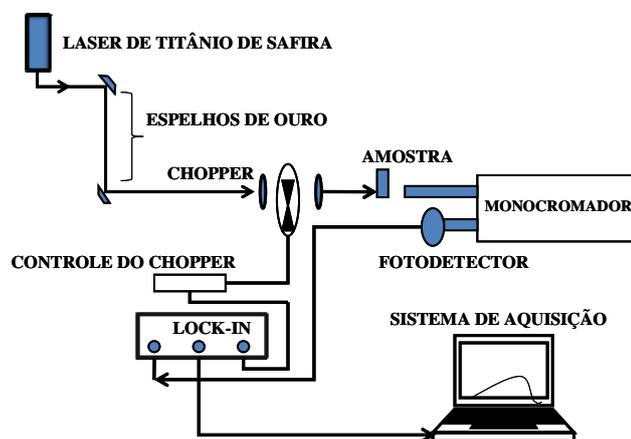


Figura 36: Aparato experimental para obtenção da luminescência

Resultados típicos de luminescências das amostras SNPA e SNPAT para todas as concentrações (0,1-1,9wt%) são mostradas nas figuras 38 e 39. Vale ressaltar que, durante as

medidas foram observados comportamentos diferenciados nas intensidades das luminescências em pontos distintos dentro de uma mesma amostra. Na mesma figura é mostrado os comportamentos entre pontos com maiores e menores intensidades de emissão. Este comportamento foi associado à formação de aglomerados de íons terras raras. Foi verificado também que as distâncias entre esses pontos obedeciam a uma escala com a concentração dos íons, reduzindo consideravelmente para os mais dopados.

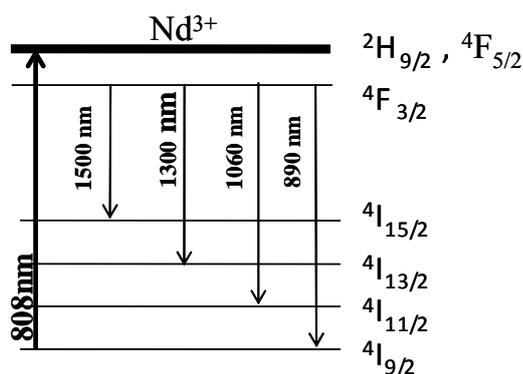


Figura 37: bombeio em 808 nm, transições em 890 nm, 1,064 e 1,332 μm , a partir do nível excitado $4F_{3/2}$, como indicado no diagrama de níveis no detalhe da Figura.

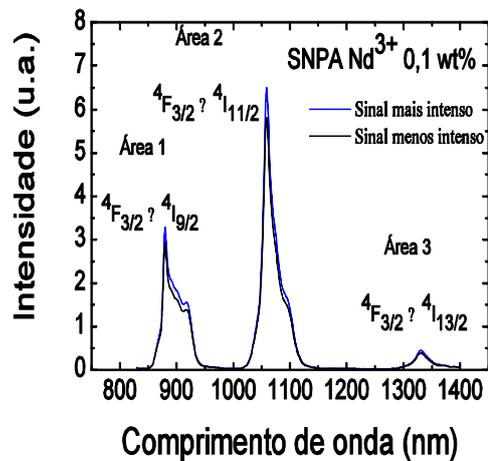
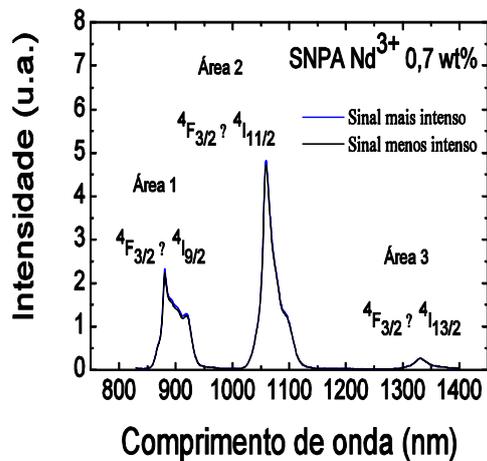
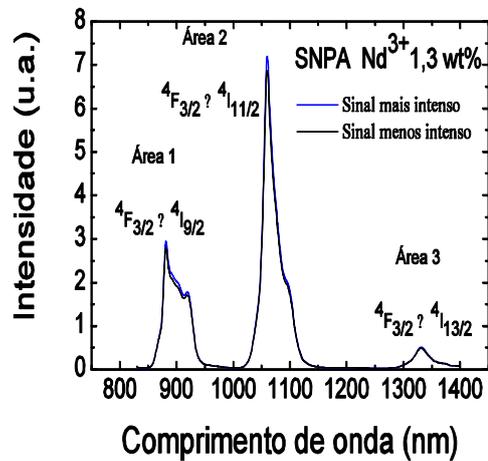
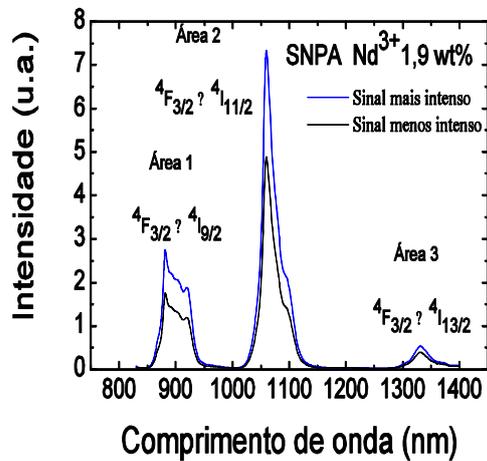


Figura 38: Medidas de luminescência das amostras SNPA dopados com Nd³⁺ nas concentrações de 0,1 a 1,9 wt% feitas em pontos das amostras com maior e menor intensidade de emissão.

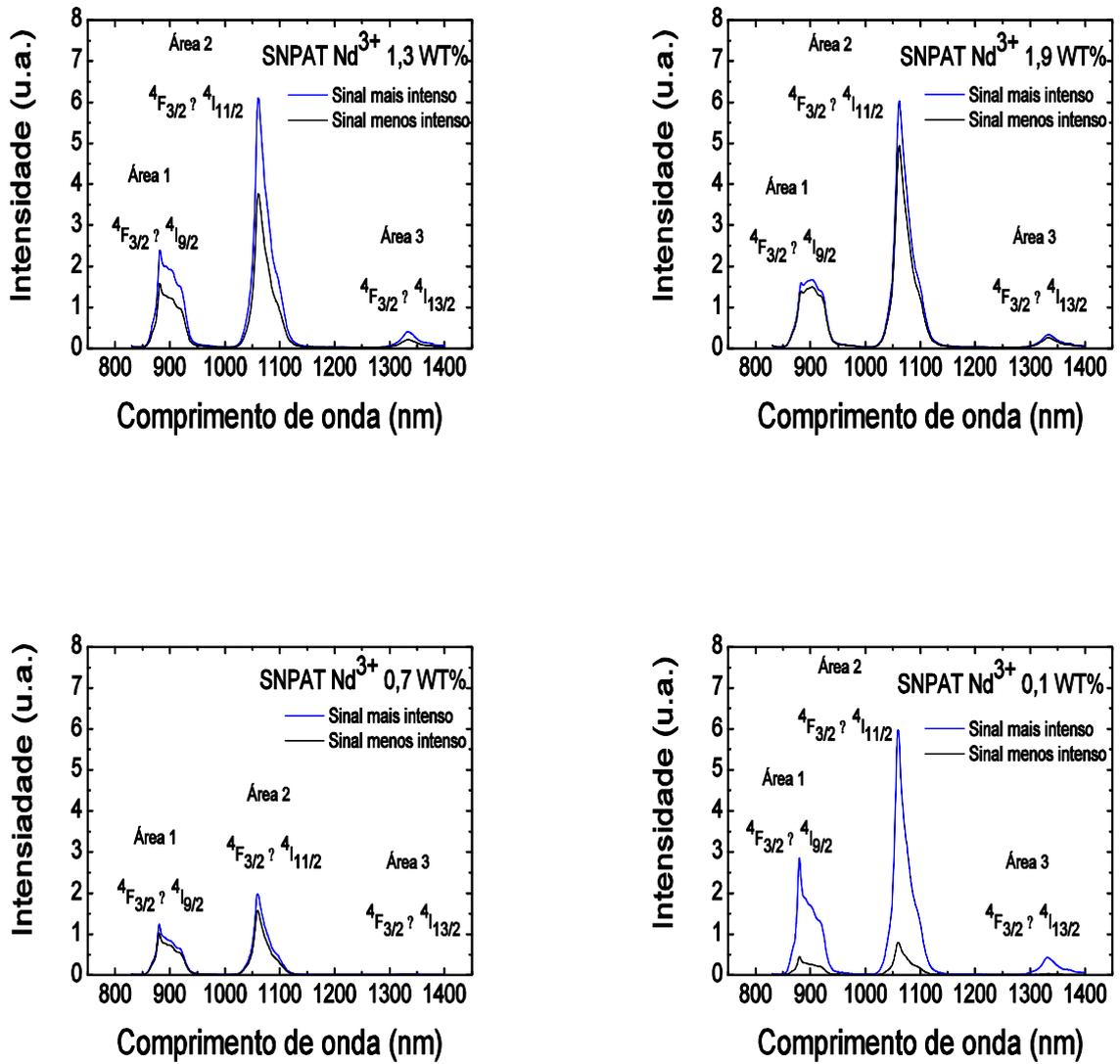


Figura 39: Medidas de luminescência das amostras SNPAT dopados com Nd³⁺ nas concentrações de 0,1 a 1,9 wt% feitas em pontos das amostras com maior e menor intensidade de emissão

Como mostrado no capítulo 1, seção 3, a mudança no ambiente em que os íons terras raras se incorporam afetam suas características espectroscópicas. Uma forma de avaliar essas influências pode ser dada através da teoria de Judd-Ofelt [32, 33]. No caso específico dos íons de neodímio, é muito útil a definição do parâmetro denominado de Parâmetro de Qualidade, definido pela razão Ω_4/Ω_6 . Segundo Powell, R.C [55] os valores desses parâmetros é um indicativo de alterações na razão de ramificação do nível $^4F_{3/2}$: para baixos valores de Qf a razão de ramificação da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ é maior, enquanto para altos valores de Qf a razão de ramificação fica maior para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$.

Dentro do mesmo conceito, os dados experimentais de luminescência serão utilizados para avaliar possíveis alterações sofridas pelos íons através do comportamento relativo de suas fluorescências. Os resultados de emissão das amostras SNPA e SNPAT foram divididos em três regiões com os picos das emissões localizados em ~ 890 nm, ~ 1064 nm e ~ 1320 nm, estas foram denominadas de áreas 1, 2 e 3 respectivamente. Os espectros foram normalizados individualmente pelos picos das luminescências em 1064 nm e as áreas de cada uma dessas regiões foi integrada numericamente e seus valores foram comparados ente si. Os resultados são mostrados nas figuras 40 e 41 abaixo.

Observa-se que as áreas de cada banda sofreram alteração com aumentos na concentração dos íons terras raras. Este comportamento foi atribuído a alargamento não homogêneo devido a variações locais nos sítios dos íons quando incorporados na matriz devido a diferentes efeitos dos campos cristalinos.

Vidros SNPA

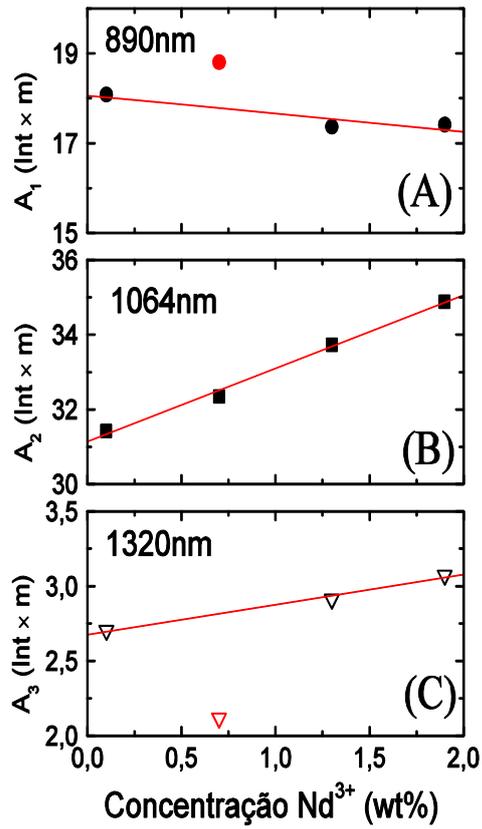


Figura 40: Áreas integradas das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostras SNPA.

$$A_1 = 18,06 - 0,40N_{Nd} (wt\%)$$

$$A_2 = 31,13 + 1,96N_{Nd} (wt\%)$$

$$A_3 = 2,68 + 0,20N_{Nd} (wt\%)$$

Vidros SNPAT

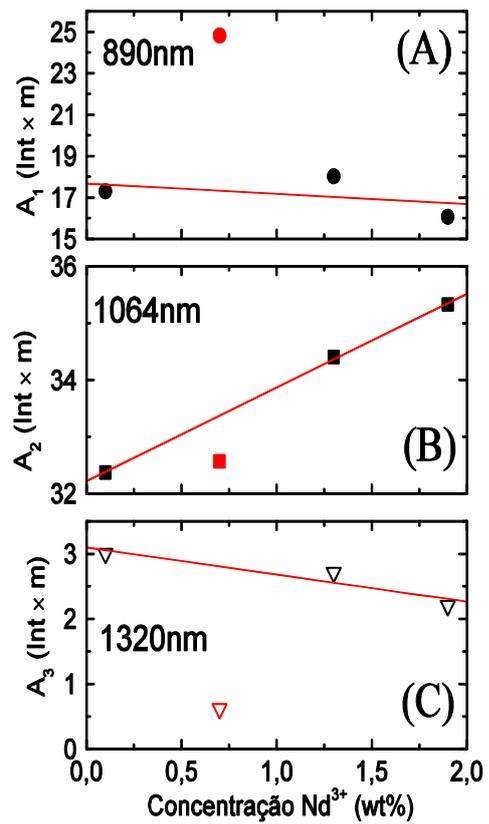


Figura 41: Áreas integradas das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostras SNPAT.

$$A_1 = 17,67 - 0,50N_{Nd} (wt\%)$$

$$A_2 = 32,22 + 1,65N_{Nd} (wt\%)$$

$$A_3 = 3,10 - 0,42N_{Nd} (wt\%)$$

Vidros SNPA

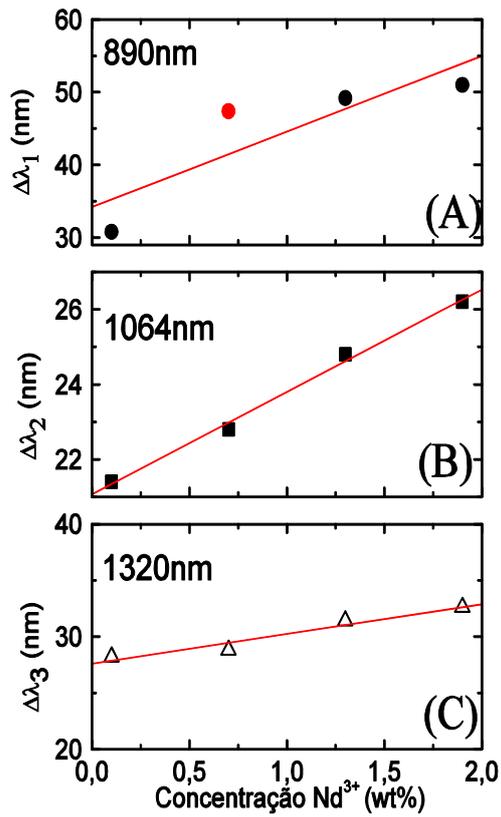


Figura 42: Largura a meia altura das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostras SNPA.

$$\Delta\lambda_1 = 34,2 + 10,4N_{Nd} (wt\%)$$

$$\Delta\lambda_2 = 27,6 + 2,6N_{Nd} (wt\%)$$

$$\Delta\lambda_3 = 21,1 + 2,7N_{Nd} (wt\%)$$

Vidros SNPAT

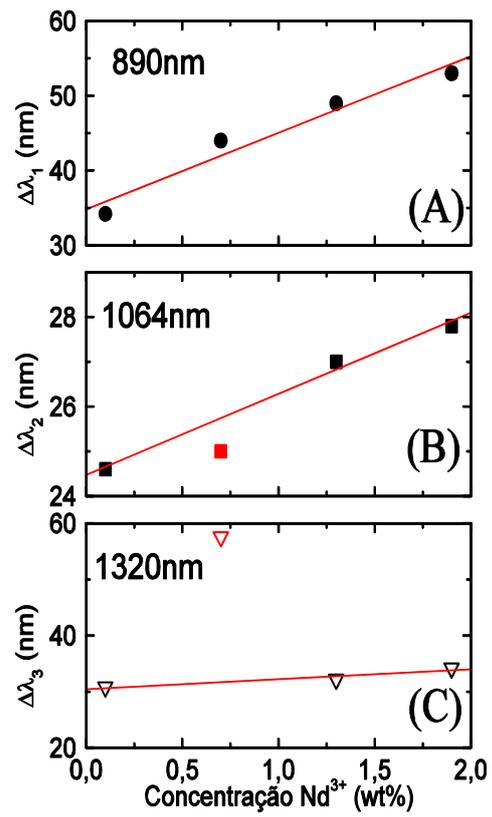


Figura 43: Largura a meia altura das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostras SNPAT.

$$\Delta\lambda_1 = 34,8 + 10,2N_{Nd} (wt\%)$$

$$\Delta\lambda_2 = 24,5 + 1,8N_{Nd} (wt\%)$$

$$\Delta\lambda_3 = 30,4 + 1,8N_{Nd} (wt\%)$$

Esta hipótese é corroborada observando-se o comportamento da largura espectral a meia altura de cada banda. Como mostrado nas figuras 42 e 43 acima, todas as bandas sofreram alargamento com a inclusão dos íons na matriz. Os ajustes das curvas foram feitos desconsiderando os pontos em vermelho no gráfico, pois estes apresentaram comportamento anômalo. As retas obtidas para todos os comportamentos estão abaixo dos respectivos gráficos. Análises semelhantes foram feitas para os vidros boratos e os resultados estão mostrados nas figuras 44 e 45 abaixo.

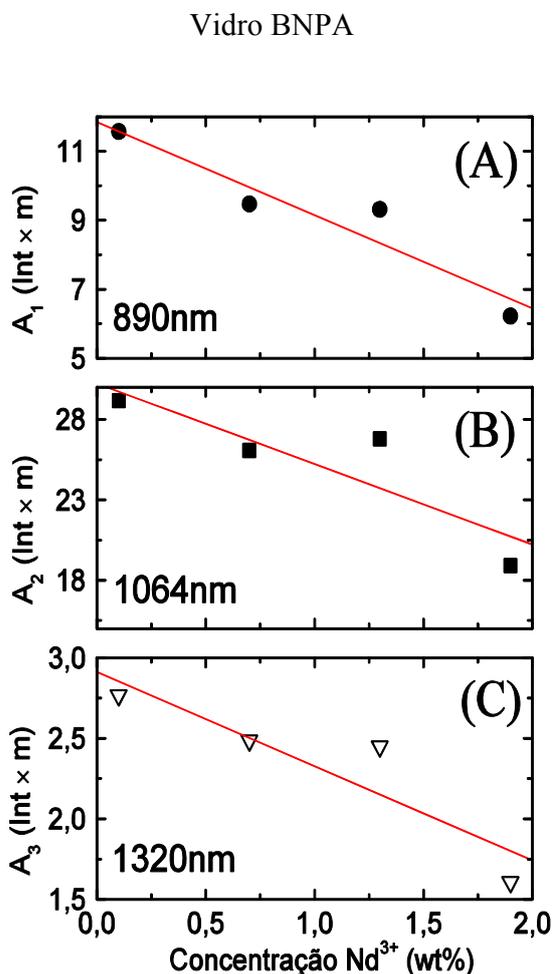


Figura 44: Áreas integradas das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostras BNPA.

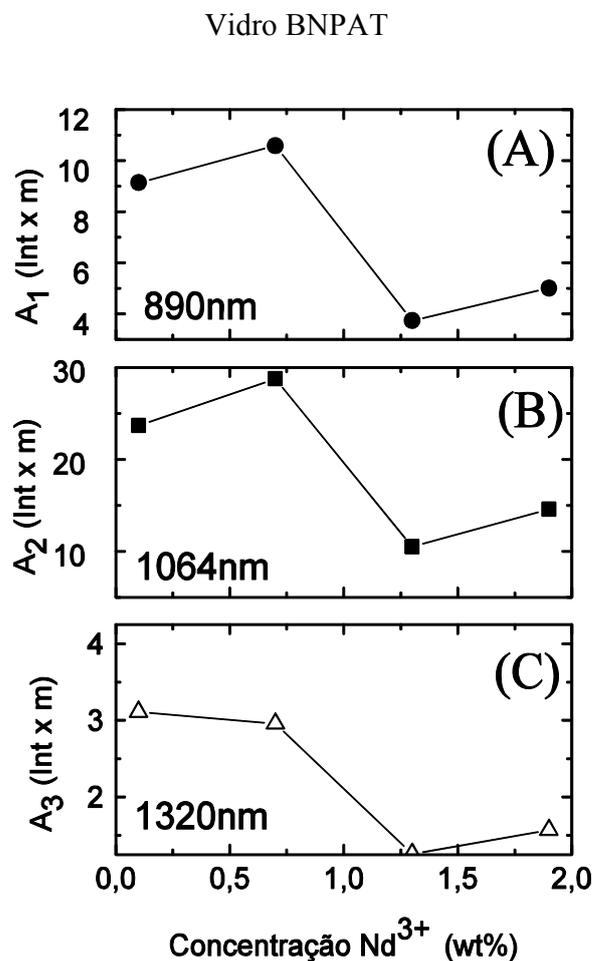


Figura 45: Áreas integradas das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostras BNPAT.

O que de notável foi observado é que os vidros BNPA mostraram reduções nas áreas das luminescências acompanhando uma tendência linear com a concentração dos íons terras raras. Todavia os vidros BNPAT apresentaram tendência de redução nas áreas com uma aleatoriedade nos valores calculados. Este fato pode ser associado à hipótese levantada no capítulo anterior de que, devido às altas concentrações dos íons de titânio na composição do vidro, ele tenha sido incorporado como formador de rede. Isto causaria a aleatoriedade observada na luminescência dos íons terras raras.

As larguras espectrais a meia altura das bandas versus a concentração de íons terras raras não apresentaram qualquer comportamento com justificativa baseada na hipótese investigada relacionada ao acréscimo dos íons terras raras na matriz, conforme mostrado nas figuras 46 e 47 abaixo:

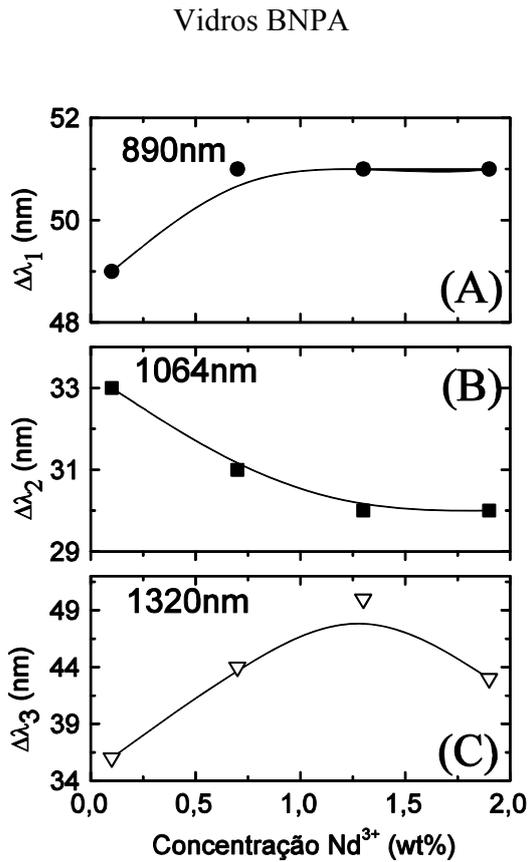


Figura 46: Largura a meia altura das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostras BNPA.

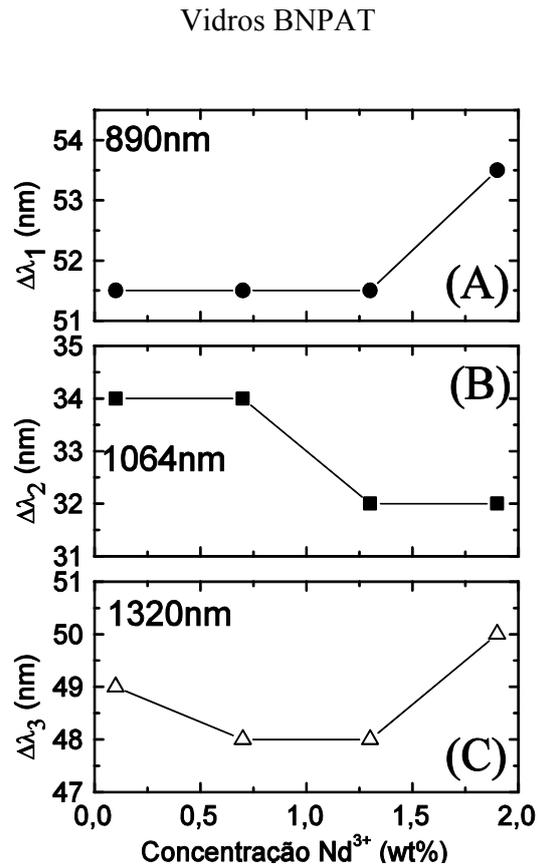


Figura 47: Largura a meia altura das bandas 890 nm, 1064nm e 1320 nm em função da concentração das amostras BNPAT.

Os efeitos da aglomeração de íons terras raras podem ser observados pelo tempo de vida da radiação com a concentração desses íons. Altas concentrações reduzem o tempo de vida devido interações com troca de energia entre esses íons.

8.6 Tempo de vida

As medidas do tempo de vida para as amostras SNPA e SNPAT dopadas com Nd^{3+} nas concentrações de 0,1 a 1,9 wt% foram feitas com o mesmo aparato experimental mostrado na figura 27 para as medidas das amostras BNPA e BNPAT. Usamos como fonte de excitação para as medidas do tempo de vida um laser de Argônio sintonizado em 514nm. Em princípio utilizamos o aparato experimental convencional com o sinal passando por um monocromador que seleciona o comprimento de onda do qual desejamos medir o tempo de vida do estado excitado. Porém, devido às perdas dentro do monocromador e da baixa sensibilidade do fotodetector, optamos por trabalhar com o aparato experimento proposto.

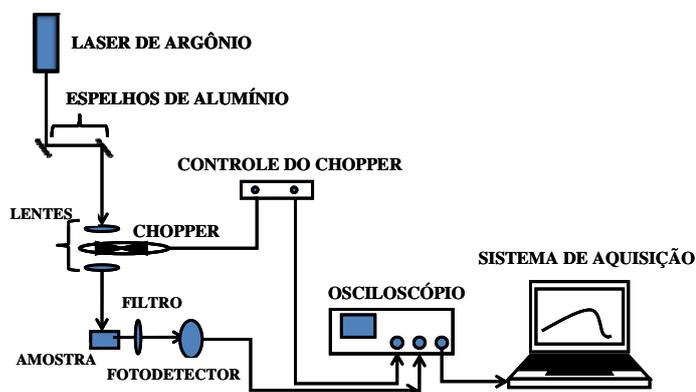


Figura 48: Aparato experimental para medição do tempo de vida

Para a solução do problema na aquisição do tempo de vida do nível do nível $^4\text{F}_{3/2}$, observando a emissão em 1064 nm, usamos um filtro de interferência em 1064nm com largura de banda de $\Delta\lambda = 10\%$. Os resultados foram coletados por um osciloscópio *Tektronix* TDS 2022B com dois canais para aquisição dos dados.

Conforme discutido no capítulo anterior, estes resultados foram linearizados, figura 49, para a determinação do decaimento relativo ao tempo de vida. Para evitar erros sistemáticos, cada medida de tempo de vida foi feita a partir da média de cinco medidas em diferentes pontos da reta.

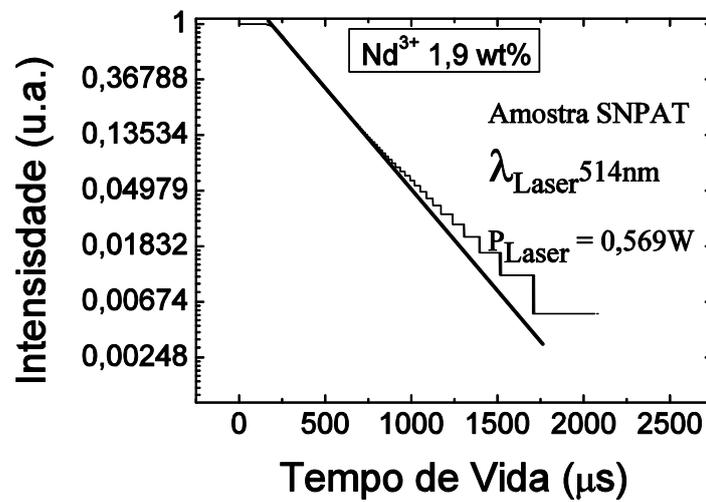


Figura 49: Medida do tempo de vida para a amostra SNPAT transformando a escala do tempo de vida em logarítmica.

Essas medidas foram feitas para todas as concentrações de terras raras, o que possibilitou a construção do gráfico com barras de erros.

Partindo do fato da existência dos pontos localizados no interior das amostras exibindo eficiência de luminescência diferenciada, foram determinados tempos de vida para duas situações distintas: tempos de vida com luminescência de maiores e menores intensidades. As mesmas figuras 50 e 51 mostram os resultados da medida do tempo de vida obtido para as amostras SNPA e SNPAT.

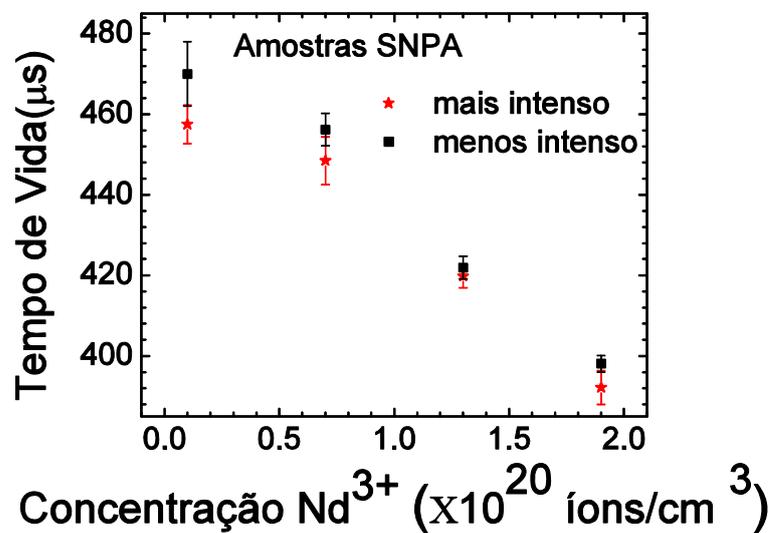


Figura 50: Tempo de vida em função da concentração de Nd^{3+} para as amostras SNPA em pontos mais e menos intensos.

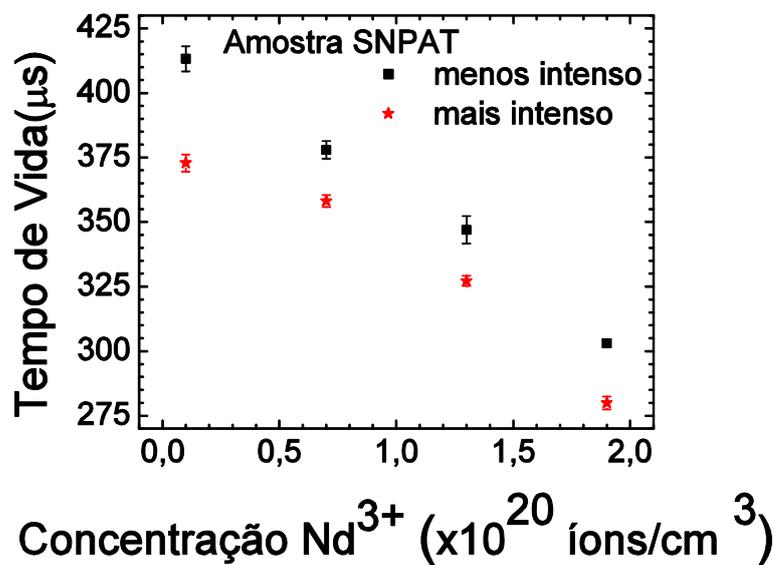


Figura 51: Tempo de vida em função da concentração de Nd^{3+} para as amostras SNPAT em pontos mais e menos intensos.

Conforme esperado, para aglomerados de íons terras raras, processos de transferência de energia entre íons são favorecidos. Isto é refletido em todos os resultados com o tempo de vida

dos sinais mais intensos serem menores que os outros menos intensos.

Normalmente, o aumento na concentração é uma eficaz solução para obter elevada potência de saída ou alto ganho em lasers e amplificadores ópticos [8]. Infelizmente a maioria dos lasers sólidos exibem pronunciada supressão na luminescência em baixas dopagens. Por exemplo, o Érbio normalmente quando dopado acima de $1-2 \cdot 10^{20}$ íons/cm³, Transferência não radiativa de energia entre Er³⁺ - Er³⁺ ocorre visivelmente e conseqüentemente, reduz a eficiência quântica [60].

Várias são as causas para a supressão da luminescência, a qual reduz a eficiência quântica de fluorescência [22]. É observado em vários trabalhos encontrados na literatura que quando há um acréscimo na concentração de íons terras raras, ocorre um decréscimo do tempo de vida, esse efeito é conhecido como supressão da luminescência [42]. Na figura 52 são apresentadas as curvas de decaimento do tempo de vida do nível ⁴F_{3/2} para o íon de Nd³⁺. Como se pode observar, a medida que a concentração de Nd³⁺ aumenta de 0,1 para 1,9 wt% Nd₂O₃ os tempos de vida ficam menores. A explicação para isso é que, com a maior proximidade dos íons, maior é a interação entre eles e os processos de relaxação cruzada e migração de energia têm uma probabilidade maior de acontecer. A relaxação cruzada constitui um meio de perda para o nível ⁴F_{3/2}, pois reduz a população excitada do mesmo por meio de decaimento não radiativo, este é um fator dominante em íons de neodímio [22] e na migração, a energia de excitação é espalhada pela amostra até que se perca em algum defeito.

Os resultados para as duas amostras SNPA e SNPAT foram ajustados com a equação (0.21) e mostrados na Tabela 1. Este ajuste permite a determinação do tempo de vida radiativo para baixas concentrações e a concentração Q onde o tempo de vida cai à metade daquele na ausência transferência de energia ($\tau(Q) = \tau_0/2$). O parâmetro p é comumente ajustável também, todavia, para sistemas dopados com Nd³⁺, p é aproximadamente dois [22, 31]. Usualmente em baixas concentrações, a transição elétrica dipolo-dipolo é o mecanismo de transferência energia dominante em Nd³⁺ [22, 55].

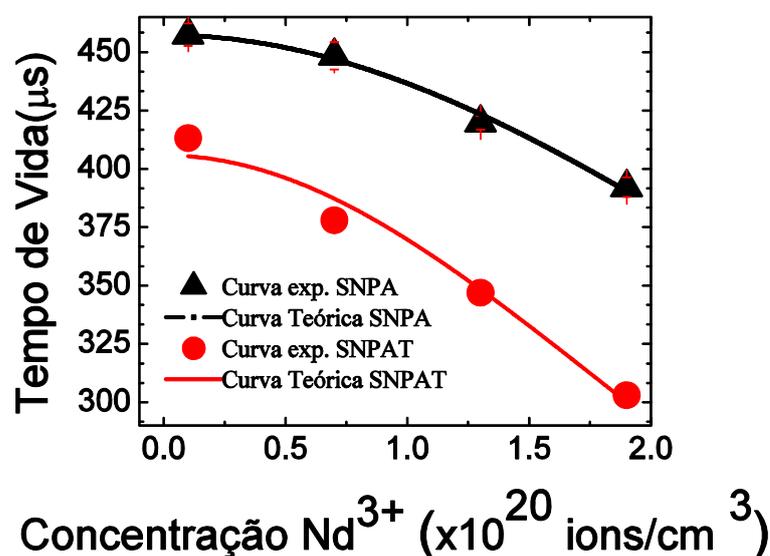


Figura 52: Tempo de vida experimental do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} em função da concentração para as amostras SNPA e SNPAT.

Tabela 11: Tempo de vida radiativo τ_0 (μs) e a concentração Q onde o tempo de vida cai a metade daquele na ausência da transferência de energia

Amostra	Tempo de Vida Radiativo τ_0 (μs)	Q (10^{20} ions / cm^3)
SNPA	457	4,6
SNPAT	406	3,2

Observamos pelos resultados obtidos, Tabela 11, que nas amostras SNPA pode-se utilizar um valor maior de concentração. Isto é favorável quando necessitamos de dispositivos com maior dopagem sem que ocorra a supressão da luminescência [31]. Quando se aumenta a dopagem de íons terras raras pode ocorrer aglomeramentos destes íons e ocorrendo a interação entre eles, promovendo a relaxação cruzada [22]. A ocorrência de cluster e *concentration quenching* em altas concentrações de íons terras raras em várias matrizes vítreas tem sido um dos maiores obstáculos nesta área [61]

9 Conclusão

No capítulo anterior observamos que o titânio acarreta mudanças internas provocando o rearranjo estrutural. Tais modificações levou a um comportamento diferenciado no tempo de vida com a concentração de Nd^{3+} . O comportamento observado pode ser atribuída ao alto numero de coordenação do Neodímio e Titânio e ao comportamento associado a mudanças no número de coordenação do boro de três para quatro.

Neste capítulo investigamos as alterações nas características espectroscópicas quando alterado o formador vítreo B_2O_3 por SiO_3 e estudamos as modificações trazidas pelo óxido de titânio nessa nova matriz.

Nas medidas de luminescência avaliamos as possíveis alterações sofridas pelos íons através do comportamento relativo de suas fluorescências. Nos resultados de emissão das amostras SNPA e SNPAT observa-se que as áreas de cada banda sofreram alterações com aumentos com a concentração. O fato de adicionarmos óxido de titânio não trouxe mudanças significativas no comportamento, pois os mesmo são lineares com o aumento da concentração de Nd^{3+} . As matrizes boratos não apresentaram o mesmo comportamento. A hipótese é o fato do boro apresentar diferentes números de coordenação, três e quatro, mudando assim seu arranjo estrutural, reflete no seu comportamento dentro da matriz. Com a incorporação de titânio, existe a possibilidade de que este seja incorporado como formador vítreo devido às mudanças no numero de coordenação do boro.

O tempo de vida para as amostra SNPA e SNPAT como esperado, diminuiu com o aumento da concentração, mas não tiveram as mesmas características encontradas nos vidros boratos, devido ao já citado, comportamento do boro. A diminuição do tempo de vida é devido a possíveis aglomerados de íons terras raras, possibilitando a transferência de energia entre eles. Este resultado é corroborado pelo fato dos tempos de vida diminuem quando medidos em sinais mais intensos. Assim, as mudanças no formador vítreo não trouxeram mudanças nas características espectroscópicas quando incorporado óxidos de titânio, pois não observamos comportamentos atípicos.

10 Referencias

1. Hynes, M.J. and B. Jonson, Lead, glass and the environment. *Chemical Society Reviews*, 1997. 26(2): p. 133-146.
2. Akerman, M., Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro, in CETEV - Centro Técnico De Elaboração Do Vidro. 2000.
3. Alves, O.I. Modernas aplicações de vidros Disponível em:http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_revisao_oswaldo_aplicacoes_vidro.pdf. Acessado em 28/06/2009.
4. Pereira, D.B.M., Aplicação de Amplificadores de Fibra Dopadas com Érbio na Banda L. *Revista do DETUA*, 2002. 3: p. 628-633.
5. Righini, G.C. and M. Ferrari, Photoluminescence of rare-earth-doped glasses. *Rivista Del Nuovo Cimento*, 2005. 28(12): p. 1-53.
6. Kenyon, A.J., Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 2002. 26(4-5): p. 225-284.
7. Ribeiro, J.A.J., Características da Propagação em Fibras Ópticas. Instituto Nacional de Telecomunicações -Departamento de Telecomunicações.
8. Weber, M.J., Science and Technology of Laser Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990. 123(1-3): p. 208-222.
9. Vermelho, M.V.D., A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition, in University of Glasgow. 1999.
10. Zachariasen, W.H., Atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc*, 1932. 54: p. 3841–3851.
11. Fragoso, W.D., Espectroscopia e Transferência de Energia em Vidros La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃, in Departamento de Química Fundamental - Centro de Ciências Exatas e da Natureza. 2003, Universidade Federal de Pernambuco - Recife. p. 123.
12. Oswaldo Luiz Alves, I.d.F.G.e.I.O.M., Vidros. *Cadernos Temáticos – Química Nova Na Escola*, 2001. Edição especial.
13. SHELBY, J.E., Introduction to Glass Science and Technology, Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 1997.
14. Araujo, E.B.d., Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 1997. 19: p. 325-329.

15. Paula, P.M.N.d. and Uberlândia, Análises das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes concentrações de Dopantes, in Instituto de Física - Programa de Pós-Graduação em Física. 2006, Universidade Federal de Uberlândia - Uberlândia. p. 153.
16. Mohan, S., et al., Optical properties of alkali and alkaline-earth lead borate glasses doped with Nd³⁺ ions. *Glass Physics and Chemistry*, 2008. 34(3): p. 265-273.
17. Sales, B.C. and L.A. Boatner, Optical, Structural, and Chemical Characteristics of Lead-Indium Phosphate and Lead-Scandium Phosphate-Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987. 70(9): p. 615-621.
18. Saisudha, M.B. and J. Ramakrishna, Effect of host glass on the optical absorption properties of Nd³⁺, Sm³⁺, and Dy³⁺ in lead borate glasses. *Physical Review B*, 1996. 53(10): p. 6186-6196.
19. Cao, G.X., et al., A new fluorogermanate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. 326: p. 170-176.
20. Yu, C.L., et al., Investigation on nonradiative decay of the (Er³⁺+I^{13/2})-I⁴ -> I⁴(15/2) transition in different tellurite glass matrix. *Chinese Physics Letters*, 2005. 22(11): p. 2926-2928.
21. Snitzer, E., Optical Maser Action of Nd³⁺ in a Barium Crown Glass. *Physical Review Letters*, 1961. 7(12): p. 444-&.
22. Miniscalco, W.J., Optical and Eletronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses.
23. Carnall, W.T., et al., A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single-Crystal LaF₃. *Journal of Chemical Physics*, 1989. 90(7): p. 3443-3457.
24. Martins, T.S. and P.C. Isolani, Rare earths: Industrial and biological applications. *Quimica Nova*, 2005. 28(1): p. 111-117.
25. Tanabe, S., Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. 259: p. 1-9.
26. Babu, P., et al., Optical spectroscopy, 1.5 μ m emission, and upconversion properties of Er³⁺-doped metaphosphate laser glasses. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2007. 24(9): p. 2218-2228.
27. Babu, P., et al., 1.55 μ m emission and upconversion properties of Er³⁺-doped oxyfluorotellurite glasses. *Chemical Physics Letters*, 2007. 445(4-6): p. 162-166.
28. Pisarski, W.A., et al., Erbium-doped oxide and oxyhalide lead borate glasses for near-infrared broadband optical amplifiers. *Chemical Physics Letters*, 2009. 472(4-6): p. 217-219.

29. Rao, L.S., et al., Spectroscopic features of Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ and Er³⁺ ions in Li₂O-MO (Nb₂O₅, MoO₃ and WO₃)-B₂O₃ glass systems. *Physica B-Condensed Matter*, 2008. 403(17): p. 2542-2556.
30. Conti, G.N., et al., Spectroscopic and lasing properties of Er³⁺-doped glass microspheres. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. 352(23-25): p. 2360-2363.
31. Baesso, M.L., et al., Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 1999. 85(12): p. 8112-8118.
32. Judd, B.R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 1962. 127(3): p. 750-&.
33. Ofelt, G.S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Journal of Chemical Physics*, 1962. 37(3): p. 511-&.
34. Walsh, B.M., Judd-Ofelt, Principles and Practices. Nasa Langley Research Center.
35. Wang, H.S., et al., Spectroscopic properties and Judd-Ofelt theory analysis of erbium chelates. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005. 62(1-3): p. 146-152.
36. Brito, T.B., et al., Optical characterization of Nd³⁺- and Er³⁺-doped lead-indium-phosphate glasses. *Journal of Applied Physics*, 2007. 102(4): p. -.
37. Carnall, W.T., P.R. Fields, and B.G. Wybourne, Spectral Intensities of Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution .I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, and Yb³⁺. *Journal of Chemical Physics*, 1965. 42(11): p. 3797-&.
38. Weber, M.J., Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er³⁺ in LaF₃. *Physical Review*, 1967. 157(2): p. 262-&.
39. Imhof, R.E. and F.H. Read, Measurement of Lifetimes in Atoms, Molecules and Ions. *Reports on Progress in Physics*, 1977. 40(1): p. 1-104.
40. Malta, O.L. and L.D. Carlos, Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quimica Nova*, 2003. 26(6): p. 889-895.
41. Powell, R.C., *Physics of Solids-State Laser Materials*. 1998.
42. Nie, Q.H., et al., Investigation of concentration quenching and 1.3 μ m emission in Nd³⁺-doped bismuth glasses. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008. 70(3): p. 537-541.
43. Förster, T., *Naturforschung*, 1950. 12.
44. Dexter, D.L., *J. Chem. Phys*, 1960. 8.

45. Bigot, L., Resonant fluorescence line narrowing measurements in erbium-doped glasses for optical amplifiers. *Physical Review B*, 2002. 66.
46. Rivera, V.A.G., Fabricação e Caracterização de Guias de Onda para Amplificadores Ópticos Curtos com Vidros Germano-Teluritos, in Instituto De Física Gleb Wataghin - Departamento De Eletrônica Quântica - Laboratório De Novos Materiais Vítreos. 2005, Universidade Estadual - De Campinas: Campinas - SP.
47. Mohan, S., Effect of Nd³⁺ concentration on the Physical and Absorption Properties. *Brasilian Journal of Physics*, 2007. 37: p. 1306-1313.
48. Mohan, S., et al., Spectroscopic investigations of Nd³⁺ doped fluoro- and chloro-borate glasses. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008. 70(5): p. 1173-1179.
49. Abdel-Baki, M. and F. Ei-Diasty, Optical properties of oxide glasses containing transition metals: Case of titanium- and chromium-containing glasses. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2006. 10(5-6): p. 217-229.
50. Karthikeyan, B., Spectroscopic and glass transition studies on Nd³⁺-doped sodium zincborate glasses. *Physical B*, 2003. 337: p. 6.
51. Balda, R., et al., Spectroscopy and concentration quenching of the infrared emissions in Tm³⁺-doped TeO₂-TiO₂-Nb₂O₅ glass. *Optics Express*, 2007. 15(11): p. 6750-6761.
52. Novatski, A., Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com TiO₂. 2006, Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul: Maringá.
53. Mazali, I.O., determinação da desidade de sólidos pelo método de Arquimedes. p. http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf.
54. Bigot, L., et al., Resonant fluorescence line narrowing measurements in erbium-doped glasses for optical amplifiers. *Physical Review B*, 2002. 66(21): p. -.
55. Powell, R.C., *Physics of Solid -State Laser materials*. 1998.
56. Carnall, W.T., P.R. Fields, and K. Rajnak, Spectral Intensities of Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution .2. Pm³⁺ Sm³⁺ Eu³⁺ Gd³⁺ Tb³⁺ Dy³⁺ and Ho³⁺. *Journal of Chemical Physics*, 1968. 49(10): p. 4412-&.
57. Inc, E.-O.S., IGA-series Photodiode - Typical Spectral Response - in www.eosystems.com.
58. Pátek, K., *Glass Lasers* in Ed. J. G. Edwards CRC Press. 1970: Cleveland, Ohio. p. 43.
59. Urquhart, P., Review of Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers. *Iee Proceedings-J Optoelectronics*, 1988. 135(6): p. 385-402.

60. Feng, X., S. Tanabe, and T. Hanada, Spectroscopic properties of erbium-doped ultraphosphate glasses for 1.5 μ m amplification. *Journal of Applied Physics*, 2001. 89(7): p. 3560-3567.
61. Zhang, J., Effect of concentration quenching on the spectroscopic properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped AlFe₃-based glasses. *Chinese optics letters*, 2004. 2: p. 4.

Capítulo IV - Conclusões e Trabalhos Futuros

11 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho de dissertação investigamos as propriedades espectroscópicas das matrizes borato de chumbo (BNPA) e borato de chumbo com titânio (BNPAT) dopadas com íons de Nd^{3+} como possíveis candidatas a aplicações em fotônica. As composições típicas dos vidros foram $60\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - 10\text{PbO} - 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) (BNPA) e $60\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Na}_2\text{O} - 10\text{PbO} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{TiO}_2$ (mol%) (BNPAT) ambas com as seguintes concentrações de Nd^{3+} : 0,1 , 0,7 , 1,3 e 1,9 wt%. Os íons de titânio foram incorporados numa concentração de 5 mol% em substituição ao óxido de sódio. Foi observado que nessa concentração o óxido de titânio (TiO_2) foi incorporado na matriz como formador de rede.

Através de medidas de absorção óptica, na região espectral entre 400 nm e 1100 nm, verificou-se que a adição de óxido de titânio reduziu a janela óptica dos vidros, conforme conhecido na literatura. Os resultados experimentais de absorção permitiram a determinação dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt Ω_λ ($\lambda=2,4,6$) somente para as amostras com dopagem

de 1,9wt%. As outras concentrações não permitiram medidas com resolução suficiente para resultados com precisão. Os valores obtidos neste trabalho dos parâmetros fenomenológicos para a matriz BNPA são $\Omega_2=4,46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4=4,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6=4,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e para as amostras BNPAT são $\Omega_2=5,30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4=4,54 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6=5,45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Estes parâmetros possibilitaram o cálculo das taxas de transição radiativas, razão de ramificação e tempo de vida radiativo destas amostras. A razão de ramificação depende das probabilidades de emissão espontânea, Para as amostras BNPAT obtivemos $\beta_r=46\%$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) em comparação com $\beta_r=44\%$ da amostra BNPA, indicando o favorecimento dessa transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ na amostra BNPAT, porém para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ é favorecida nas amostras BNPA, pois obtivemos $\beta_r=44\%$ em comparação com $\beta_r=41\%$ da amostra BNPAT, estas indicações estão de acordo com os resultados experimentais.

Apesar do número reduzido de resultados para comparar, observamos que a presença de titânio favorece o aumento de Ω_2 , fato indicativo de que os íons terras raras sentem mais a presença do campo cristalino próximo.

Outro fator calculado com os dos parâmetros de Judd-Ofelt é o fator de qualidade espectroscópica Q_f definido pela razão Ω_4/Ω_6 . Na amostra BNPA $Q_f=1,04$. Este valor é reduzindo para a amostra BNPAT $Q_f= 0,83$. Assim, a adição de titânio indica favorecimento da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. O aumento de Q_f para amostras BNPA indica o favorecimento da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ nesses vidros.

Os resultados das emissões em 890nm, 1060nm e 1330nm das duas matrizes BNPA e BNPAT dopadas com Nd^{3+} com concentração 1,9 wt% são mostrados na figura 25. Estes foram normalizados aos valores de pico da radiação em 1064 nm. Não foi observada a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ correspondente ao comprimento de onda de 1800 nm. Algumas razões são apontadas para essa ausência, como: a) a reduzida probabilidade de transição radiativa comparada com as outras detectadas; b) a reabsorção através da transição ${}^4I_{9/2}$ para ${}^4I_{15/2}$; c) a limitação do sistema de detecção empregado, etc.

O efeito da supressão da luminescência no tempo de vida do estado excitado ${}^4F_{3/2}$ foi diferenciado para as amostras BNPA e BNPAT. O efeito foi muito mais pronunciado nas amostras BNPAT, embora para baixas concentrações de terras raras a presença dos íons de

titânio favoreceu um aumento no tempo de vida se comparado com os vidros BNPA. Para os vidros BNPAT o tempo de vida de 0,1 wt% foi reduzido de 375 μs (amostra com 0,1wt%) para 315 μs (amostra de 1,9 wt%). Enquanto na mesma faixa de concentração de Nd^{3+} no vidro BNPA os tempos de vida reduziram de 360 μs para 325 μs . Estes resultados mostraram que o fato dos íons de titânio atuarem como formadores de rede possibilitou, também, a participação dos íons terras raras nesta mesma função na matriz quando em altas concentrações. Esta hipótese foi corroborada determinando experimentalmente o valor da concentração cujo tempo de vida é reduzido à metade. Estes valores foram reduzidos de $4,5 \times 10^{20}$ ions/cm³ dos vidros BNPA para $3,1 \times 10^{20}$ ions/cm³ para os vidros BNPAT. Tal redução de ~30% evidencia os processos de transferência de energia entre íons terras raras devido as suas proximidades quando incorporados na matriz.

Esta hipótese de participação dos íons de titânio e terras raras na matriz foi testada utilizando uma matriz vítrea semelhante aos boratos de chumbo, todavia substituindo o principal formador da matriz por um que tenha um número de coordenação diferente do boro. Neste caso foram preparadas matrizes de vidros silicatos de chumbo (SNPA) e silicato de chumbo com titânio (SNPAT) com as seguintes composições: 60SiO₃-20Na₂O-10PbO-10Al₂O₃ (mol%) e SNPAT: 60SiO₃-15Na₂O-10PbO-10Al₂O₃-5TiO₂ (mol%) respectivamente.

As comparações foram efetuadas através do comportamento das áreas das luminescências em 890nm, 1060nm e 1330nm em função das concentrações Nd^{3+} . Todos os resultados foram normalizados pelo pico das luminescências em 1060 nm. Neste caso, se verificou que para os vidros silicatos, independentemente da presença dos íons de titânio, apresentaram variações lineares com as concentrações de íons terras raras, e a largura de linha a meia altura de todas as bandas aumentaram devido ao alargamento não homogêneo. Todavia, para os vidros boratos a presença do óxido de boro na matriz não mostrou nenhuma tendência nos comportamentos das intensidades nem das larguras das bandas. Isto foi assumido como um indicativo da participação dos mesmos na matriz vítrea. Além disso, o efeito da supressão da luminescência dos íons de neodímio nos vidros silicatos apresentou comportamento semelhante com a presença ou não de titânio.

Como futuros trabalhos sugerem-se a investigação da função do óxido de titânio com a

concentração nos vidros boratos. Se os mesmos facilitaram a incorporação dos íons terras raras pode-se determinar a concentração desses íons que maximize a concentração de terras raras. Sendo possível a incorporação de altas concentrações desses íons é possível preparar vidros boratos de chumbo com titânio dopado com íons de térbio para aplicações dessas matrizes almejando-se efeitos magneto-ópticos para desenvolvimento de dispositivos baseados no efeito Faraday.