

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais

**INVESTIGAÇÃO DE VIDROS
ALUMINATO DE CÁLCIO
DOPADOS COM ÍONS
TERRAS-RARAS**

JURACÍ APARECIDO SAMPAIO

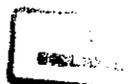
Orientador.....: Prof. Dr. Sergio Gama

Co-Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

*Este exemplar corresponde
à versão final da tese
de Juraci A. Sampaio aprovada pelo
comitê de avaliação
11/9/98*

Dissertação apresentada para obtenção
do título de mestre em Física.

Agosto de 1997



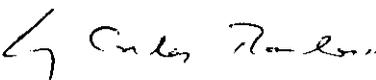
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE
JURACI APARECIDO SAMPAIO

DATA : 25 / 08 / 97

BANCA EXAMINADORA:


- Prof. Dr. Sérgio Gama (Orientador do Candidato)


- Prof. Dr. Tomáz Catunda


- Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

A meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Sérgio Gama, pela orientação, apoio, incentivo e amizade no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Mauro Luciano Baesso, pela sugestão do tema da tese, orientação, incentivo, amizade e por colocar a disposição o Laboratório de Fototérmica, do Departamento de Física da UEM-Universidade Estadual de Maringá, onde as medidas de lente térmica foram realizadas.

Ao Prof. Antonio Carlos Bento por colocar a disposição o Laboratório de Fototérmica do Departamento de Física da UEM.

Ao Adelino de Aguiar Coelho, pela sua valiosa ajuda no dia-a-dia no laboratório.

À Cleuza Barnabé, pela ajuda na parte de polimento das amostras.

Ao Orival Florindo da Silva e ao Walter Valongo, pela usinagem de diversas peças que foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Ao José Roberto Dias Pereira, pelo seu empenho em montar e informatizar o experimento de lente térmica.

Ao Antonio Carlos da Costa, pela ajuda na parte de espectrofotometria e refratometria.

A Maria del Carmem, sempre prestativa e eficiente na parte burocrática.

Ao Prof. Tomaz Catunda, pela amizade, sugestões e convívio durante os experimentos de lente térmica.

Ao Acácio Aparecido Andrade, pela amizade e convívio durante os experimentos de lente térmica.

Ao Prof. Luis Antonio de Oliveira Nunes, Edson Pecoraro, Dione F. de Souza, Fernando Zonetti e Cristina Tereza Monteiro Ribeiro, pelas medidas de luminescência e cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt, realizados no IFSC-USP.

A minha família, pelo apoio e compreensão durante este trabalho.

A Lu, pelo incentivo.

Ao Ivair Aparecido dos Santos, pela amizade e convívio durante o mestrado.

Ao CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, participaram no desenvolvimento deste trabalho.

“Vencer Pela Vontade.

Construir Pelo Ideal.”

Anônimo.

“Tout est bien qui finit bien”

Provérbio francês

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
1.1. <i>Breve Resumo Histórico da Evolução Tecnológica dos Vidros</i>	4
1.2. <i>Vidros Ópticos</i>	5
1.3. <i>Composição e Estrutura dos Vidros Óxidos e a Hipótese de Rede Aleatória de Zachariasen</i>	6
1.4. <i>Materiais na Região do Infravermelho</i>	13
2. O SISTEMA ALUMINATO DE CÁLCIO	17
2.1. <i>Introdução</i>	17
2.2. <i>O Sistema Aluminato de Cálcio</i>	17
2.3. <i>Influência de diversos óxidos no sistema binário CaO:Al₂O₃</i>	20
3. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	29
3.1. <i>Introdução</i>	29
3.2. <i>Íons Terras-Raras em Vidros</i>	29
3.3. <i>Concentração Ideal de Íons Terras-Raras</i>	35
3.4. <i>Descrição do forno utilizado na preparação de amostras</i>	37
3.5. <i>Preparação de amostras de vidros de aluminato de cálcio</i>	39
4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDROS ALUMINATO DE CÁLCIO	42
4.1. <i>Microscopia Óptica</i>	42
4.2. <i>Difração de Raios-X</i>	43
4.3. <i>Espectrofotometria</i>	44

4.3.1. Transmitância.....	44
4.3.2. Absorbância e Luminiscência.....	49
4.4. Refratometria	51
4.5. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TEMOGRAVIMÉTRICA.....	52
4.5.1. Introdução	52
4.5.2. A Análise Térmica Diferencial: DTA	53
4.5.3. Análise Termogravimétrica: TG.....	55
4.5.4. Resultados Obtidos Através DTA e TG.....	56
5. A ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	60
5.1. INTRODUÇÃO	60
5.2. CARACTERÍSTICAS DE UM FEIXE GAUSSLIANO	62
5.3. MODELO DESCASADO DE LENTE TÉRMICA	64
5.4. DETERMINAÇÃO DO AUMENTO DE TEMPERATURA NA AMOSTRA	66
5.5. GRADIENTE DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DIFERENÇA DE FASE DO FEIXE DE PROVA..	67
5.6. PROPAGAÇÃO DO FEIXE DE PROVA	70
5.7. A EFICIÊNCIA QUÂNTICA	74
5.8. DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL.....	75
5.9. RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA.....	76
5.9.1. Determinação do coeficiente de Absorção Óptica (α)	79
5.9.2. Determinação de θ (diferença de fase induzida pela lente térmica).....	81
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	88
7. APÊNDICE 1 - TRABALHOS PUBLICADOS	91
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

LISTA DE TABELAS

1. *Tabela I.I - Constituintes mais comuns dos vidros óxidos e influências sobre suas propriedades..... 12*
2. *Tabela II.I - Resumo da influência de vários óxido nas propriedades físicas dos vidros aluminato de cálcio 28*
3. *Tabela III.I - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados com vários teores de Nd_2O_3 40*
4. *Tabela III-II - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados com vários teores de Er_2O_3 40*
5. *Tabela III.III - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados em vários teores de Nd_2O_3 substituindo-se a alumina por terra-rara..... 41*
6. *Tabela III.IV - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados com vários teores de Sm_2O_3 , substituindo-se a alumina por terra-rara..... 41*
7. *Tabela III.V - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados com vários teores de Er_2O_3 e Yb_2O_3 , substituindo-se a alumina por terra-rara. 41*
8. *Tabela IV.I - Eventos térmicos para o sistema $CaO:Al_2O_3$ através DTA (T em $^{\circ}C$)..... 57*
9. *Tabela V-I Posição da Cintura do Laser..... 78*
10. *Tabela V-II - Valores dos parâmetros obtidos 78*
11. *Tabela V-III Parâmetros termo-ópticos experimentais dos vidros investigados.84*

LISTA DE FIGURAS

1. *Figura 1.1 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de (a) um composto cristalino hipotético A_2O_3 e (b) a forma vítrea do mesmo composto.* 7
2. *Figura 1.2 - Representação esquemática de várias espécies de silicato Q^n em vidros silicatos. a) Tetraedro elementar Q^3 com 3 oxigênios “bridging” e 1 oxigênio “non-bridging”. b) Exemplo de oxigênios “non-bridging” aparelhados e isolados. c) Vidro composicionalmente ordenado. d) Rede aleatória.....* 9
3. *Figura 1.3 - Representação esquemática do Al_2O_3 na rede da sílica.....* 11
4. *Figura 2.1 - Região de vitrificação em relação ao digrama de fase do sistema binário $CaO-Al_2O_3$ [Rawson, 1967].* 18
5. *Figura 2.2 - Região de vitrificação para o sistema aluminossilicato de cálcio. A temperatura da linha liquidus é de 1600 °C e está indicada pela linha em azul; as linhas em preto indicam as composições estudadas [Shelby, 1985; Levin et al., 1964].* 19
6. *Figura 2.3 - Etapas de remoção de água de uma amostra de vidro de aluminato de cálcio com 1mm de espessura: 1) como preparada, ar; 2) 3 min a vácuo; 3) 10 min a vácuo* 20
7. *Figura 2.4 - Curva de transmitância do vidro $CaO-Al_2O_3$* 21
8. *Figura 2.5 - Curva de transmitância do vidro $CaO-Al_2O_3-Be$* 21
9. *Figura 2.6 - Curva de transmitância do vidro $CaO-Al_2O_3-BaO-BeO-PbO$.* 22
10. *Figura 2.7 - Curva de transmitância do vidro $CaO-Al_2O_3-BaO-BeO-Bi_2O_3$...* 22

11. *Figura 2.8 - Efeito da composição do vidro sobre a densidade, em vidros com teor de SiO₂ constante. Pode-se notar a ausência de qualquer mudança abrupta em Al₂O₃/CaO=1, o que sugere que não há mudança de coordenação do Al. 24*
12. *Figura 2.9 - Efeito do teor de sílica sobre T_g para várias razões de CaO/Al₂O₃ constantes..... 25*
13. *Figura 2.10 - Efeito do teor de sílica sobre o índice de refração para várias razões de CaO/Al₂O₃. As curvas são desenhadas para guiar os olhos olho.... 26*
14. *Figura 2.11 - Efeito do teor de sílica sobre os coeficientes de expansão térmica dos vidros para várias razões Al₂O₃/CaO constantes. 26*
15. *Figura 3.1 - Diagrama dos níveis de energia simplificado para o Nd:vidro... 32*
16. *Figura 3.2 - Níveis de Energia e transições em lasers de vidro dos terras-raras trivalentes. Os comprimentos de ondas típicos das transições são dados em micra..... 33*
17. *Figura 3.3 - Absorção da luz causando uma excitação inicial para níveis de energia mais altos e subseqüentemente dando o surgimento de (a) fluorescência e (b) up-conversion, para um íon terra-rara hipotético. 34*
18. *Figura 3.4 - Níveis de energia de um vidro silicato dopado com Nd³⁺ mostrando a banda de bombeamento em 0.8 μm e a transição fluorescente próximo a 0.92, 1.06 e 1.35 μm. As transições não radiativas são indicadas pelas linhas em forma de ondas..... 36*
19. *Figura 3.5 - Concentração de quenching do íon Nd³⁺ excitado A, com um outro íon B no estado fundamental, levando ambos íons a fazer transições não*

<i>radiativas do estado $^4I_{15/2}$, do qual eles decaem não radiativamente ao estado fundamental.</i>	36
20. <i>Figura 3.6 - Representação esquemática do forno utilizado na preparação de amostras de vidros de aluminato de cálcio.</i>	38
21. <i>Figura 4.1 - Foto das amostras após corte e polimento.</i>	43
22. <i>Figura 4.2 - Difratoograma dos vidros aluminato de cálcio obtido através de raios-X.</i>	44
23. <i>Figura 4.3 - Espectro de transmissão região do visível e infravermelho do vidro aluminato de cálcio com 2.3 mm de espessura e vidro silicato com 2.0 mm de espessura.</i>	46
24. <i>Figura 4.4 - Espectro de transmissão na região do visível do vidro aluminato de cálcio dopado com 0.5% de Nd_2O_3. Espessura 4.55 mm.</i>	47
25. <i>Figura 4.5 - Espectro de Transmissão na região do visível do vidro aluminato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3. Espessura 2.15 mm.</i>	47
26. <i>Figura 4.6 - Espectro de transmissão na região do infravermelho do vidro aluminato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3. Espessura 2.15 mm.</i>	48
27. <i>Figura 4.7 - Espectro de transmissão na região do infravermelho do vidro aluminato de cálcio de amostras dopados com 4.0 de Nd_2O_3, 3,38 mm (curva em vermelho) e com 2.0% Er_2O_3 + 2.0% de Yb_2O_3, 2,6 mm (curva em azul).</i>	48
28. <i>Figura 4.8 - Espectro de Absorbância do vidro aluminato de cálcio dopado com 0.5 % de Nd_2O_3.</i>	49
29. <i>Figura 4.9 - Espectro de Absorção do vidro aluminato de cálcio dopado com 4.5% de Nd_2O_3. Espessura 2.09 mm</i>	50

30. <i>Figura 4.10 - Luminiscência no infravermelho para o vidro aluminato de cálcio dopado com diversas concentrações de Nd₂O₃.</i>	50
31. <i>Figura 4.11 - Comportamento do índice de refração em função do aumento do teor de dopante.</i>	51
32. <i>Figura 4.12 - Representação esquemática de uma curva de DTA</i>	54
33. <i>Figura 4.13 - Representação esquemática de uma curva de TG</i>	56
34. <i>Figura 4.14 - Curvas de DTA para amostras de vidro aluminato de cálcio dopadas em diferentes concentrações de neodímio.</i>	58
35. <i>Figura 4.15 - Curvas de TG para diversas amostras de vidro aluminato de cálcio dopadas com Nd₂O₃.</i>	59
36. <i>Figura 5.1 - Contorno de um feixe Gaussiano.</i>	63
37. <i>Figura 5.2 - Representação esquemática da posição geométrica dos feixes lasers no modelo descasado no experimento de lente térmica com dois feixes.</i>	64
38. <i>Figura 5.3 - Representação esquemática da mudança do comprimento do caminho óptico depois da absorção da energia do feixe de excitação.</i>	68
39. <i>Figura 5.3 - Diagrama esquemático do aparato experimental de lente térmica modelo descasado.</i>	76
40. <i>Figura 5.4 - Posição da cintura do laser de He-Ne, $\lambda = 632.8$ nm.</i>	77
41. <i>Figura 5.5 - Posição da Cintura do laser Ar, $\lambda = 514.5$ nm.</i>	77
42. <i>Figura 5.6 - Determinação do coeficiente de absorção óptica, α, através do ajuste linear da curva da potência transmitida em função da potência incidente. Amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 2.5 (peso %) de Nd₂O₃. Espessura: 3.29 mm.</i>	80

43. <i>Figura 5.7 - Comportamento do coeficiente de absorção óptica em função da concentração de Nd_2O_3.</i>	80
44. <i>Figura 5.8 - Diferença de fase induzida pela lente térmica, θ, no estado estacionário para uma amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 0.5% (em peso) de Nd_2O_3.</i>	82
45. <i>Figura 5.9 - Sinal de lente térmica normalizado em função da concentração de Nd_2O_3. Feixe do laser de excitação em 514.5 nm e o feixe do laser de prova em 632.8 nm.</i>	82
46. <i>Figura 5.10 - Sinal de lente térmica no estado estacionário para diferentes concentrações de Nd_2O_3 em função da potência de excitação.</i>	83
47. <i>Figura 5.11 - Resolução temporal de lente térmica para uma amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 2.5% (em peso) Nd_2O_3 Espessura: 3.30 mm. Potência aplicada: 51 mW.</i>	83
48. <i>Figura 5.12 - Difusividade térmica para várias concentrações de Nd_2O_3 em vidros aluminato de cálcio com pouca sílica.</i>	85
49. <i>Figura 5.13 - Eficiência quântica obtida para amostras de vidro de aluminato de cálcio com pouca sílica dopadas com Nd_2O_3.</i>	86
50. <i>Figura 5.14 - Comportamento do tempo de vida da fluorescência em função da concentração de Nd_2O_3 em vidros aluminato de cálcio. A 300 K e 77 K.</i>	87
51. <i>Figura 6.1 - Espectro da fluorescência em 2.7 μm de uma amostra de vidro aluminato de cálcio com pouca sílica dopada com 2.0% Er_2O_3 e co-dopada com 2.0% de Yb_2O_3.</i>	90

RESUMO

Os vidros aluminato de cálcio com pouca sílica são transparentes na região do infravermelho (IR) até aproximadamente 6 μm . Estes vidros são interessantes devido às suas excelentes propriedades, i. e., boa durabilidade química, alta temperatura de vitrificação, e porque são obtidos sem o uso de formadores de rede tradicionais.

A introdução de pequenas quantidades de sílica e óxido de magnésio (ou óxido de bário) no sistema binário, $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, melhora a formação de vidro sem que haja uma significativa perda na transmissão no IR. A adição de óxidos terras-raras na sua composição induz mudanças estruturais, modificando suas propriedades físicas. Vidros dopados com íons terras-raras são de interesse para muitas aplicações ópticas, incluindo meio ativo para laser de estado sólido.

A grande limitação de se trabalhar próximo ao limite do diagrama de fase, como no caso dos vidros aluminato de cálcio com pouca sílica, é que pequenas quantidades de terra-rara, na sua composição, ocasiona a devitrificação. Desta maneira, é desejável introduzir grandes quantidades de terra-rara e investigar as mudanças induzidas nas propriedades do vidro.

Neste trabalho, vidros aluminato de cálcio com pouca sílica, 47.4% CaO , 41.5% Al_2O_3 , 7% SiO_2 e 4.1% MgO (em peso), foram preparados com

diferentes concentrações de Nd_2O_3 , de 0.5 a 5.0% (em peso), e fundidas a vácuo. Eles apresentaram boa qualidade óptica. Através da técnica difração de raios-X foi possível confirmar a não cristalização dos mesmos. Além disso, Utilizamos para caracterizá-los outras técnicas, i. e., Análise Térmica Diferencial, DTA; Análise Térmica Gravimétrica, TG; Espectrofotometria, Refratometria.

Além destas técnicas, utilizou-se, em especial, a Espectroscopia de Lente Térmica (TLS - Thermal Lens Spectroscopy), na configuração de modo descasado, que é a mais sensível já encontrada, e que vem sendo utilizada nos últimos três anos na análise de vidros para a obtenção de propriedades termo-ópticas. Apresentamos um novo método para medida da eficiência quântica a partir de modificações do modelo teórico de lente térmica. A principal vantagem desse novo método é o de fornecer o valor absoluto da eficiência quântica do material fluorescente, sem a necessidade de determinar o tempo de vida fluorescente, como geralmente é utilizado na literatura através do método de Judd-Ofelt.

INTRODUÇÃO

O vidro sem dúvida participou decisivamente da evolução do homem através dos tempos. Até um certo período da história ele foi utilizado apenas na confecção de objetos de decoração, em razão da física e a química não estarem avançadas para auxiliar no desenvolvimento dos processos de alta temperatura e de novos elementos químicos. Pouco a pouco a ciência foi evoluindo e o vidro começou a ter novas aplicações.

A utilização de vidros para aplicações tecnológicas em larga escala só veio a ocorrer nos últimos cem anos, graças ao desenvolvimento de vidros com propriedades especiais, ou seja, aqueles que são utilizados para aplicações tecnológicas específicas e altamente sofisticadas. Tais vidros, como por exemplo, vidros ópticos, metálicos, de spin, semicondutores, poliméricos, cerâmicos, etc., desempenharam um papel fundamental no avanço tecnológico deste século.

Esta tese focalizará vidros ópticos, mais especificamente, vidros transparentes na região do infravermelho e vidros dopados com terras-raras para utilização como meio ativo de laser de estado sólido.

O vidro objeto desta tese será o aluminato de cálcio, cuja transparência na região do infravermelho chega a até aproximadamente 6 μm . Este comportamento indica que este vidro é um forte candidato para aplicações em sistemas ópticos nesta região espectral, tais como: janela óptica, filtro de absorção óptica, e como matriz para meio ativo para lasers de estado sólido, este último através da introdução de íons terras-raras em sua composição. No caso de vidros dopados com terras-raras é essencial que o vidro base (aluminato de cálcio) apresente absorção óptica muito baixa na região de comprimento de onda onde haverá a emissão do laser, obtendo-se uma melhor eficiência no processo de conversão de luz para luz, reduzindo assim o efeito de lente térmica, ou seja, a interferência dos efeitos térmicos durante a operação do laser.

Do ponto de vista tecnológico o desenvolvimento de vidros com terras-raras é de interesse para a obtenção de lasers de estado sólido para a região do infravermelho próximo. Os lasers comercializados atualmente operam nos comprimentos de onda entre 1.0 μm a 2.0 μm , entretanto há um grande interesse em se obter lasers para a região de comprimento de onda entre 2.0 μm a 4.0 μm , devido às suas aplicações no campo da medicina. Estes lasers são atualmente obtidos a partir de cristais. Para conseguir-se um ganho maior na potência destes lasers é necessário desenvolver vidros que sejam transparentes nestes comprimentos de onda e dopá-los com elementos terras-raras.

Nosso objetivo nesta tese é o de estudar a formação de vidro no sistema aluminato de cálcio com baixo teor de sílica dopados com terras-raras. Utilizamos para caracterização das amostras obtidas as técnicas de microscopia óptica, análise térmica diferencial e termo-gravimétrica, difração de raios-X, espectrofotometria e refratometria.

Além destas técnicas, utilizou-se, em especial, a Espectroscopia de Lente Térmica (TLS - Thermal Lens Spectroscopy), que é uma técnica muito sensível e que vem sendo utilizada nos últimos três anos na análise de vidros para a obtenção de propriedades termo-ópticas. Utilizaremos em nosso estudo a configuração de modo descasado que é a mais sensível já encontrada. Apresentaremos um novo método para medida da eficiência quântica a partir de modificações do modelo teórico. A principal vantagem deste método é o de fornecer o valor absoluto da eficiência quântica do material fluorescente sem a necessidade de determinar o tempo de vida fluorescente, como geralmente é utilizado na literatura através do método de Judd-Ofelt.

A Organização do Trabalho em Capítulos

No primeiro capítulo faremos um breve resumo histórico da evolução tecnológica dos vidros. Em seguida comentaremos sobre as propriedades físicas dos vidros ópticos e vidros óxidos, uma vez que o sistema aluminato de cálcio está incluso nestas famílias de vidros.

O segundo capítulo será dedicado ao sistema aluminato de cálcio. Neste capítulo faremos uma revisão bibliográfica dos trabalhos publicados até agora apresentando algumas das propriedades físicas deste vidro.

No terceiro capítulo descrevemos a preparação das amostras de vidros aluminato de cálcio com pouca sílica e suas respectivas composições. Além disso discutiremos a influência e a importância dos elementos terras-raras em vidros.

No quarto capítulo apresentaremos os resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização utilizadas: análise térmica diferencial - DTA e termo-gravimétrica - TG; espectrofotometria, i.e., transmitância nas regiões do visível e infravermelho, absorção na região do visível; refratometria, índice de refração; e análise de difração de raios-X.

No quinto capítulo discutiremos as análises das amostras obtidas através da Técnica de Espectroscopia de Lente Térmica. Um novo método para medir a eficiência quântica de materiais fluorescentes será também apresentado.

Finalmente, no sexto capítulo concluiremos nosso trabalho e apresentaremos propostas para trabalhos futuros.

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1. Breve Resumo Histórico da Evolução Tecnológica dos Vidros

O vidro é um dos materiais mais comuns e versáteis feito pelo homem. Não se sabe onde, quando ou como os primeiros vidros foram manufaturados, embora haja um pouco de dúvida que há 1500 anos a.C. a “indústria” tinha se estabelecido. Descobertas arqueológicas revelaram que objetos decorativos simples e vasos de vidros eram muito comuns nas civilizações do mediterrâneo naquele período. A maioria dos processos de moldar o vidro a altas temperaturas, incluindo soprar, desenhar, dar formas, estavam bem estabelecidos no terceiro século d.C., e desta maneira os artigos de vidros se espalharam por todo o Império Romano [Holloway, 1973].

Os vidros podem também ser encontrados na natureza. A obsidiana, mineral usualmente de coloração marrom avermelhado escuro e translúcido, é um vidro natural formado a partir de lava que resfriou rapidamente; ela tem uma composição química não muito diferente dos vidros de janela. Vidros esponjosos (pomes) e vidros fibrosos são também encontrados próximos de vulcões. Objetos encontrados tais como facas, lanças e pontas de flechas em locais onde o mineral obsidiana ocorre dão evidência que a arte de manipular vidros vem desde a Idade da Pedra.

O ponto de partida de várias descobertas na ciência moderna dependeu da disponibilidade de aparatos de vidros, e desde a Idade Média o vidro foi uma escolha preeminente dos alquimistas e químicos para seus aparatos. Embora o vidro de borossilicato (pirex) utilizado em aparatos de laboratório seja uma invenção do século XX, os aparatos vítreos relativamente frágeis utilizados até então foram essenciais para muitos estudos. Um dos eventos que marcou o início da ciência foi o trabalho de Galileo sobre o movimento dos planetas, e que seria impossível sem o uso de telescópios astronômicos que utilizavam lentes feitas a partir de vidro. O trabalho pioneiro de Isaac Newton

em óptica, começou em 1666, também requerendo prismas, lentes e espelhos. Outras investigações básicas que necessitaram de aparatos vítreos foram as investigações clássicas das propriedades dos gases (lei de Boyle e lei de Charles), termometria, barometria e o desenvolvimento de microscópios [Zarzycki, J. 1991].

No século XX a ciência avançou rapidamente em todos os campos. Novos elementos químicos tornaram-se rapidamente disponíveis e puderam ser incorporados à composição dos vidros, possibilitando a ampliação de suas aplicações devido às novas propriedades obtidas. Novas famílias importantes de vidros foram desenvolvidas: os vidros inorgânicos não-óxidos tais como os calcogenidos, que apresentam similaridades estruturais aos vidros óxidos; completamente inesperado, os sistemas inorgânicos como os vidros haletos, e especialmente os fluoretos, são os mais notáveis; os vidros metálicos e os vidros orgânicos foram dos últimos a serem reconhecidos pelos cientistas. Como consequência deste avanço técnico-científico, neste século, a indústria foi capaz de aperfeiçoar as técnicas de produção e ampliar o uso do vidro em nosso cotidiano.

1.2. Vidros Ópticos

Apesar do uso de vidros para a fabricação de lentes anteceder o tempo de Newton e Galileo, foi apenas em 1758 que Dolland obteve a patente da invenção de lentes acromáticas, e, somente no início do século XIX esforços foram feitos para produzir, comercialmente, vidros apropriados para a manufatura de lentes e outros instrumentos ópticos. Apenas a partir da segunda metade deste século havia uma variedade de vidros “ópticos” disponíveis com um amplo intervalo de índice de refração e dispersão [Holloway, 1973].

Independente da composição, para que o vidro tenha uma qualidade apropriada para o uso em instrumentos ópticos, além da alta pureza da matéria-prima utilizada, deve-se tomar uma série de cuidados no procedimento de fabricação para obter-se uma alta homogeneidade e assim um índice de

refração uniforme. Vidros comuns fundidos em grandes volumes em fornos-tanques, ou em grandes recipientes, como os usados para produzir pratos, recipientes ou utensílios para cozinha, invariavelmente, têm pequenas variações na composição de uma região para outra. Estas inhomogeneidades ocasionam estrias, produzindo pequenas variações no índice de refração.

Os vidros ópticos eram originalmente fundidos em potes refratários por prolongados períodos, sendo constantemente agitados por um bastão refratário. Após um demorado recozimento, o vidro era quebrado em vários pedaços. Os melhores fragmentos, eram então, reaquecidos e prensados nas formas desejadas. Atualmente utiliza-se na manufatura de vidros ópticos em larga escala tanques e homogeneizadores revestidos de platina. Este processo produz grandes quantidades de vidros ópticos, tornando o produto final mais barato e de superior qualidade do que o método antigo.

Embora os vidros ópticos venham sendo estudados e utilizados em aplicações tecnológicas desde o século passado, ainda hoje estes representam a família de vidros que mais desperta interesse tanto do ponto de vista científico quanto de suas aplicações. Esses vidros apresentam como característica principal sua homogeneidade e seletividade em função do comprimento de onda da luz. Para cada aplicação desejada procura-se um tipo de vidro adequado, seja com um índice de refração específico, um determinado coeficiente de absorção óptica, um comportamento térmico específico, etc. Seria praticamente impossível descrever aqui todos os tipos de vidros ópticos; basta olhar ao nosso redor, como por exemplo em nossos laboratórios, que observaremos a gama de vidros ópticos existentes.

1.3. Composição e Estrutura dos Vidros Óxidos e a Hipótese de Rede Aleatória de Zachariasen

Em 1932 o primeiro passo foi dado por W. H. Zachariasen a fim de responder duas questões fundamentais que ainda não foram completamente respondidas: o que podemos dizer sobre a estrutura dos vidros óxidos, e por que algumas composições óxidas formam vidros enquanto outras não?

O trabalho de Zachariasen (1932) é singular pelo impacto que teve sobre o pensamento em relação à estrutura e propriedades dos vidros óxidos. O trabalho é notável tanto no aspecto especulativo quanto quantitativo [Zachariasen, 1932].

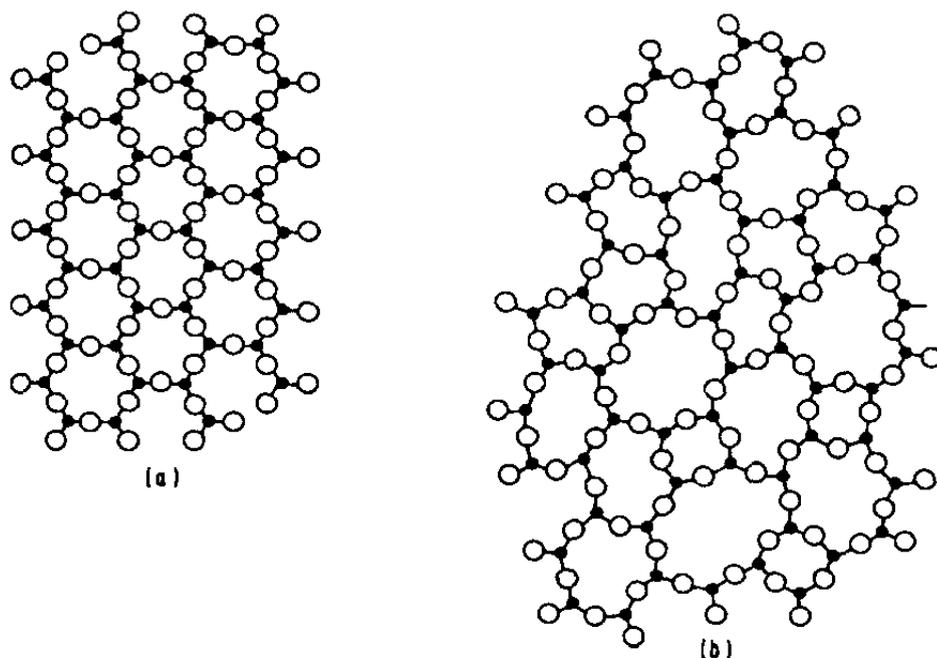


Figura 1.1 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de (a) um composto cristalino hipotético A_2O_3 e (b) a forma vítrea do mesmo composto [Zachariasen, 1932].

O autor era um cristalógrafo muito familiarizado com os primeiros estudos de difração de raios-X da estrutura da sílica cristalina. A hipótese central deste trabalho é que a forma vítrea de um óxido não deveria ter uma energia interna significativamente maior do que a da forma cristalina. Desta maneira, ele sugeriu que ambas as formas deveriam conter o mesmo tipo de oxigênio poliédrico e estes deveriam estar ligados de maneira semelhante, exceto que na forma vítrea há um intervalo de ângulos e comprimentos entre as ligações. Somente substâncias em que os poliedros estão ligados pelos seus vértices possuem estruturas que são suficientemente flexíveis para incorporar a desordem, característica do estado vítreo, sem que a energia da estrutura de rede seja significativamente aumentada.

Neste tipo de material o "poliedro" base é o triângulo AO_3 . Em ambas as formas, os triângulos estão ligados somente nos seus vértices pelas "pontes" de oxigênio. No vidro silicato, o poliedro básico é o SiO_4 tetraédrico. Novamente, cada tetraedro é ligado aos vértices de um outro vizinho tetraédrico. O uso conveniente do termo "rede aleatória" é óbvio quando observamos o diagrama esquemático da figura 1.1, que mostra a estrutura de um óxido hipotético A_2O_3 em ambas as formas, cristalina e vítrea.

Zachariasen argüiu que, para não aumentar a energia interna do sistema, os óxidos formadores de rede deveriam obedecer às seguintes condições:

- O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois átomos A.
- O número de átomos de oxigênio em torno dos átomos A deve ser pequeno.
- O oxigênio compartilha vértices, mas não faces e lados.
- Pelo menos três vértices em cada poliedro deve ser compartilhado.

Todos os óxidos formadores de vidros então conhecidos obedecem às regras de Zachariasen, como o BeF_2 formador de rede, que tem estrutura semelhante à da sílica.

Uma série de estudos sobre a estrutura de vidro silicato comum usando difração de raios-X foi feito por Warren [1941]. Estes trabalhos foram interpretados em termos do modelo de rede aleatória, e importantes informações foram obtidas em relação à maneira pela qual os íons alcalinos e alcalinos-terrosos são incorporados na estrutura vítrea. As características de maior significado são:

- Os cátions ficam situados nas lacunas relativamente largas da estrutura.

- Para cada ânion oxigênio adicional introduzido, uma ligação A-O-A é quebrada, de maneira que dois oxigênios “non-bridging” são formados. A carga positiva introduzida é localmente neutralizada pela carga negativa dos oxigênios na formação “non-bridging”.

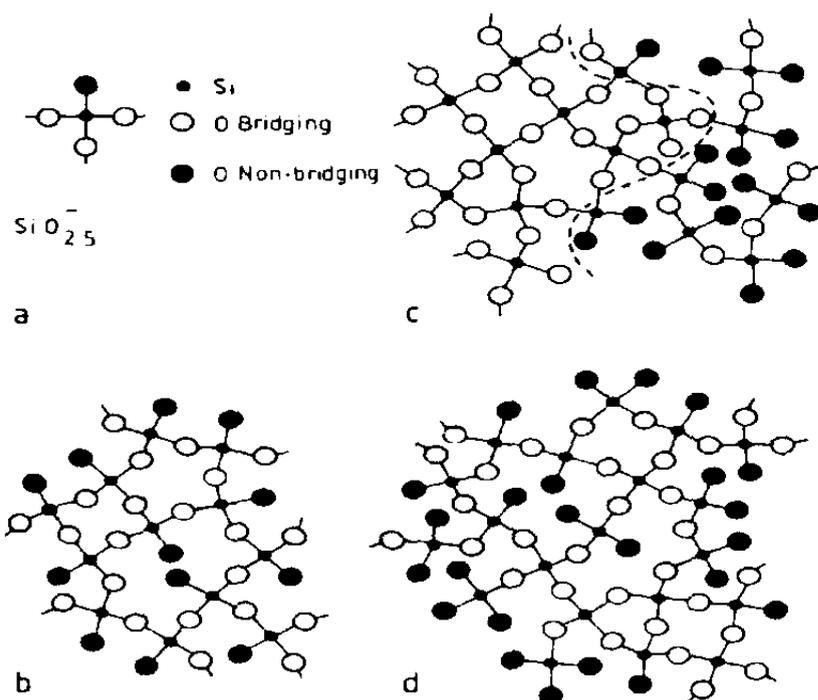


Figura 1.2 - Representação esquemática de várias espécies de silicato Q^n em vidros silicatos. a) Tetraedro elementar Q^3 com 3 oxigênios “bridging” e 1 oxigênio “non-bridging”. b) Exemplo de oxigênios “non-bridging” aparelhados e isolados. c) Vidro composicionalmente ordenado. d) Rede aleatória. [Zarzycki et al., 1991]

Há diversos modelos de estrutura de sólidos amorfos que levam em consideração a forma das funções de distribuição, simetria local, descrição geométrica, relação orientacional, distribuição dos espécimes químicos, etc. Discutiremos brevemente a ordem composicional destes materiais em termos dos chamados átomos “bridging” e átomos “non-bridging”. Como exemplo consideremos o silicato de lítio cristalino, que possuiu ânions silício-oxigênio de cargas formais (a carga formal representa, num sentido idealizado, o

número de elétrons que um átomo ganha ou perde quando ele entra numa ligação perfeitamente covalente com outros átomos) que variam de acordo com a concentração de lítio. Consideremos ainda a mistura de óxidos $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$; a composição em $x = 0$ corresponde à estrutura na qual todos os quatro oxigênios estão na forma "bridging", isto é, estão ligados a dois silícios. Na terminologia de Ressonância Magnética Nuclear isto é usualmente especificado pela notação Q^4 representando quatro átomos "bridging" em torno dos átomos tetraédricos (Quaternário). Quando o teor de x aumenta, o número de oxigênios "non-bridging" é rearranjado de tal forma que a fração de átomos Q^4 diminua com o correspondente aumento em Q^n ($n < 4$). A figura 1.2 mostra a representação esquemática de vários "espécimes" de silicatos Q^n em vidros silicatos.

No modelo aleatório, todos os espécimes são esperados estar presentes em proporções governadas pela composição média, energia e temperatura, etc.

Os vidros óxidos, de maneira geral, contêm uma variedade de óxidos diferentes, e o modelo de rede aleatória foi utilizado para caracterizar os papéis que estes desempenham na estrutura dos mesmo.

De acordo com Zachariasen, o ingrediente essencial de um vidro óxido é o óxido formador de rede. A sílica, SiO_2 , é o óxido mais usado como formador de rede, mas o GeO_2 , As_2O_5 e P_2O_5 , são também conhecidos por formar unidades estruturais tetraédricas que compartilham elétrons nos compostos cristalinos e em todos os tipos de vidros. O B_2O_3 forma unidades triangulares, mas mesmo assim pode produzir vidro.

As outras classes de óxidos usados na fabricação de vidros são classificados como: *modificadores*, quando estes desorganizam a continuidade da rede; *intermediários*, neste caso eles podem tanto juntar-se à rede ou ocupar os buracos da rede. Os óxidos alcalinos e os óxidos alcalinos-terrosos são modificadores de rede. Os óxidos de lítio e de potássio comportam-se como o óxido de sódio; entretanto, o íon lítio é menor e o íon potássio é maior que o íon de sódio, e desta maneira o Li^+ tenderá a ocupar buracos menores na rede e o K^+ os buracos maiores que o Na^+ . O óxido de cálcio e o óxido de

magnésio também quebram a descontinuidade da rede, porém os cátions divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} produzem cada um, um oxigênio "non-bridging".

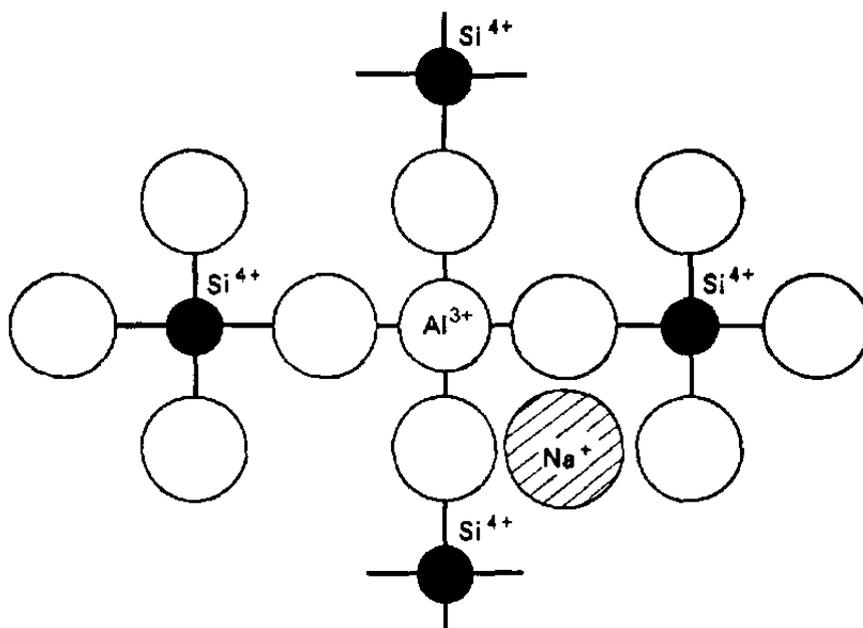


Figura 1.3 - Representação esquemática do Al_2O_3 na rede da sílica [Holloway, 1973].

Óxidos como o Al_2O_3 , BeO , TiO_2 , ZrO_2 são usualmente classificados como intermediários porque, sob certas condições, tendem a juntar-se à rede contínua. Eles podem também formar rede sozinhos, bem como ocupar os buracos entre o SiO_4 tetraédrico. No caso do Al_2O_3 , por exemplo, o íon Al^{3+} substituirá o íon SiO_4^{4-} , ou seja, um AlO_4 tetraédrico pode ser formado, pois se juntará à rede formada pelo SiO_4^{4-} tetraédrico, contanto que um cátion adicional esteja disponível e possa estar localizado nas proximidades do buraco para "preservar a neutralidade elétrica", como mostra a figura 1.3. Um cátion adicional pode ser um íon metal alcalino ou mesmo um íon alcalino-terroso "compartilhado" entre dois AlO_4 tetraédrico adjacente. A tabela I.I mostra a relação dos óxidos inorgânicos geralmente usados na fabricação de vidros, com algumas de suas propriedades [Holloway, 1973].

Tabela I.I - Constituintes mais comuns dos vidros óxidos e influências sobre suas propriedades.

Óxidos	Características
SiO ₂	Formador de rede. Sílica cristalina possui alto ponto de fusão e alta viscosidade quando líquida. Alta concentração de sílica no vidro confere alta temperatura de fusão, baixa expansão térmica e boa durabilidade química.
B ₂ O ₃	Formador de rede. Ao juntar-se à rede dos vidros silicatos reduz a viscosidade sem produzir mudanças adversas na expansão térmica e na durabilidade. É um dos componentes dos vidros "químicos" e dos vidros refratários.
PbO	Não forma rede mas pode ligar-se ao SiO ₄ tetraédrico. Largamente usado para aumentar o índice de refração, a constante dielétrica e a resistividade. Necessita de forno com atmosfera oxidante.
BaO	Alternativa econômica para substituir o PbO.
Na ₂ O	Modificador de rede. Indicado diminuir o ponto de fusão. Aumenta a expansão térmica e a condutividade iônica. Reduz a durabilidade.
K ₂ O	Modificador de rede. Similar ao Na ₂ O. Entretanto, sua mobilidade é menor pois o íon K ⁺ é maior.
Li ₂ O	Modificador de rede. Similar ao Na ₂ O. Entretanto sua mobilidade é maior pois o íon Li ⁺ é menor. Promove a devitrificação.
CaO MgO ZnO	Modificadores de rede. Inibem a mobilidade dos íons alcalinos, conseqüentemente aumentam a resistência mecânica e a durabilidade dos vidros alcalinos. Diminuem o intervalo de vitrificação.
Al ₂ O ₃	Intermediário. Pode juntar-se à rede do AlO ₄ tetraédrico, que é de tamanho diferente em relação ao SiO ₄ . Impede a devitrificação; aumenta a viscosidade tornando a fusão e o refinamento mais difícil.

1.4. Materiais na Região do Infravermelho

O estudo de materiais que transmitem na região do infravermelho, comprimento de onda pelo menos até 6 μm , foi iniciado devido ao interesse de utilizá-los em sistemas ópticos. Preferivelmente estes materiais deveriam ter ponto de fusão acima de 500°C, resistência mecânica, e resistência a choque térmico comparáveis aos vidros silicatos convencionais, e ser possível de produzi-los em escala comercial a um custo relativamente baixo. Dentre os vários tipos de materiais que transmitem na região do infravermelho, os sistemas vítreos se mostraram satisfatoriamente próximos das características desejadas [Kreidl, 1954].

A absorção de energia na região do infravermelho é determinada pela frequência de vibração das ligações cátions-ânions [Dumbaugh, 1985]. Devido à estrutura desordenada dos vidros, esta frequência não pode ser calculada com precisão. Entretanto, uma estimativa pode ser feita utilizando o modelo de dois corpos com massas m_1 e m_2 , vibrando com uma força elástica restauradora, com uma constante de força, k , que indica a intensidade da ligação:

$$\nu \propto \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.1)$$

em que,

ν = frequência da absorção (Hz).

k = constante de força; relacionada às forças das ligações interatômicas.

μ = massa reduzida, $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, que combina ou faz a média da massa dos átomos envolvidos.

A frequência da absorção fundamental de uma molécula diatômica polar linear pode assim ser calculada. Quando esta molécula diatômica é substituída por uma estrutura vítrea, a influência de todos os outros constituintes na estrutura perturba o cálculo da frequência. A intensidade da

ligação e mesmo a amplitude das ligações podem variar dependendo da constituição do vidro. Entretanto uma aproximação muito grosseira, como a influência dos constituintes formadores de rede pode ser feita a partir da intensidade do campo, Z/r^2 , em que Z é a carga iônica e r é o raio iônico cristalino.

Para a absorção estar numa frequência mais baixa, longo comprimento de onda, as forças de atração entre os íons devem ser baixas e a massa dos íons deve ser alta. Idealmente, íons pesados com pouca carga como Cs^+ ou I^- poderiam ser usados. Este raciocínio, entretanto, está limitado às propriedades físicas requeridas do vidro usado, i.e., boa resistência, baixa solubilidade em água, alto ponto de fusão e resistência a choques térmicos. Estas propriedades são usualmente encontradas em pequenos cátions altamente carregados tais como Si^{4+} . Todos os vidros convencionais (silicatos, fosfatos e boratos) que possuem pequenos cátions altamente carregados são conhecidos por absorver energia na região do infravermelho no intervalo de 3.5 a 5.0 μm [Hafner, 1958].

Estruturalmente os cátions formadores destes vidros tem coordenação quatro. O sistema $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra boas propriedades de transmissão na região do infravermelho, mas é pobre formador de vidro porque o íon Al^{3+} tende na direção de coordenação sêxtupla. Cátions com alta carga poderiam melhorar a tendência de vitrificação neste sistema, entretanto poderiam também deslocar a absorção de luz para uma frequência mais alta (curtos comprimentos de onda).

A absorção iônica é causada pela transição de elétrons e está geralmente manifestada na região do visível do espectro eletromagnético. A energia na região do infravermelho é absorvida por uma vibração iônica ou sistema ressonante como, por exemplo, O-Si-O-Si-O-Si-O. Se cada sistema pudesse ser modificado por outros íons, a frequência ressonante deveria mudar, causando assim o deslocamento da banda de absorção. Isto sugere uma concentração elevada de íons modificadores. Óxidos que mostram forte absorção na região do visível (Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3) não deveriam necessariamente absorver além de 3 μm e foram estudados para descobrir se

eles poderiam melhorar as características do sistema $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ de vitrificação sem prejudicar a transmissão.

A seguir discutiremos alguns dos principais sistemas vítreos que se destacam por transmitir na região do infravermelho, os quais foram pesquisados nas últimas décadas.

1 - Vidros Óxidos

Aluminato de Cálcio: $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Antimonatos: Sb_2O_5

Boratos: B_2O_3

Fosfatos: P_2O_5

Germanatos: GeO_2

Silicatos: SiO_2

Teluratos: TeO_2

2 - Vidros Elementais

Teluretos

Selenetos

3 - Vidros Sulfetos

Variações do Arsênico trissulfeto

Sulfeto de Germânio

4 - Vidros Fluoretos

Fluoroberilatos

Fluorozirconatos

Fluorofosfatos

Os grupos (2) e (3) foram desconsiderados no decorrer dos estudos devido às temperaturas de fusão serem inerentemente baixas, à baixa resistência e ao custo de produção [Hafner, 1958].

Os vidros fluoretos de Metais pesados (HMFG) apresentam uma faixa de transmissão no infravermelho bastante extensa, entretanto são

higroscópicos e apresentam tendência à cristalização, o que os tornam inviáveis para utilização como matriz para meio ativo de laser de estado sólido.

Os vidros fosfatos e boratos do grupo (1) apresentam propriedades de transmissão na região do infravermelho inadequadas. Discutiremos a seguir os cinco sistemas remanescentes deste grupo **[Florence, 1948, 1950, 1952, 1953]**.

- Silicatos: A transmissão máxima na região do infravermelho pode ser atingida em torno de $4.5\mu\text{m}$ para vidro de espessura razoável. Os silicatos que apresentam transmissão mais satisfatória nesta região espectral são a sílica fundida, silicatos com alto teor de chumbo e silicatos de bário e titânio **[Glaze, 1955]**.
- Germanatos: Este sistema seria provavelmente o mais razoável para produzir um material com as especificações requeridas. A escassez e o custo alto dos compostos de germânio sugeriram que um sistema mais econômico deveria ser antes investigado **[Blau, Florence, 1955]**.
- Antimonatos e teluratos: Apesar destes sistemas serem transparentes na região do infravermelho, estes vidros não podem ser fundidos em recipientes refratários, o que os tornam inviáveis para produção em larga escala **[Hedden, 1956; Stanworth, 1953, Phillippi, 1955]**.
- Aluminato de cálcio: Este sistema tem sido utilizado no desenvolvimento de materiais que transmitem na região do infravermelho, apresentando uma alta transmissão nesta região espectral **[Florence, 1955; Glaze, 1953; Hafner, 1958; Davy, 1978, Uhlmann et al., 1994; King e Shelby, 1996]**. Estes vidros possuem excelentes propriedades físicas e podem ser produzidos em larga escala. Levando isto em conta, parece bastante promissora a hipótese de desenvolver estes vidros como matriz para meio ativo de laser de estado sólido.

2. O SISTEMA ALUMINATO DE CÁLCIO

2.1. Introdução

Desde a descoberta da formação de vidro no sistema binário CaO-Al₂O₃, em 1909, várias composições e métodos de preparação foram estudados, o que possibilitou a obtenção de muitas propriedades físicas, i.e., região de vitrificação, densidade, temperatura de vitrificação, índice de refração, transmissão no espectro eletromagnético, entre outras. Este capítulo terá por finalidade fornecer a revisão bibliográfica das propriedades físicas dos vidros aluminato de cálcio até agora estudadas.

2.2. O Sistema Aluminato de Cálcio

A formação de vidro no sistema binário CaO-Al₂O₃ foi descoberta durante os estudos do diagrama de fase deste sistema e do sistema ternário MgO-CaO-Al₂O₃ por Sheperd et al. [1909]. A formação de vidro neste sistema é somente possível em pequenos lotes, poucas miligramas, quando resfriado rapidamente. A região de vitrificação mostrada na figura 2.1 é para um lote de 20 mg resfriado em atmosfera ambiente.

A figura 2.1 mostra ainda o efeito da temperatura no sistema CaO-Al₂O₃, em que nenhum dos componentes óxidos é formador de rede [Rawson, 1967]. Num sistema correlato CaO-Ga₂O₃, [Baynton et al., 1957; Wichard, 1984] mostraram, por determinação de velocidade crítica de resfriamento, que o vidro mais estável é a composição do eutético em 37.5 mol% de Ga₂O₃.

O sistema aluminato de cálcio requer uma alta temperatura de fusão, aproximadamente 1400 °C, e possui uma alta temperatura de vitrificação, T_g, em torno de 800 °C. Os coeficientes de expansão térmica são similares aos vidros soda-lime-sílica comerciais.

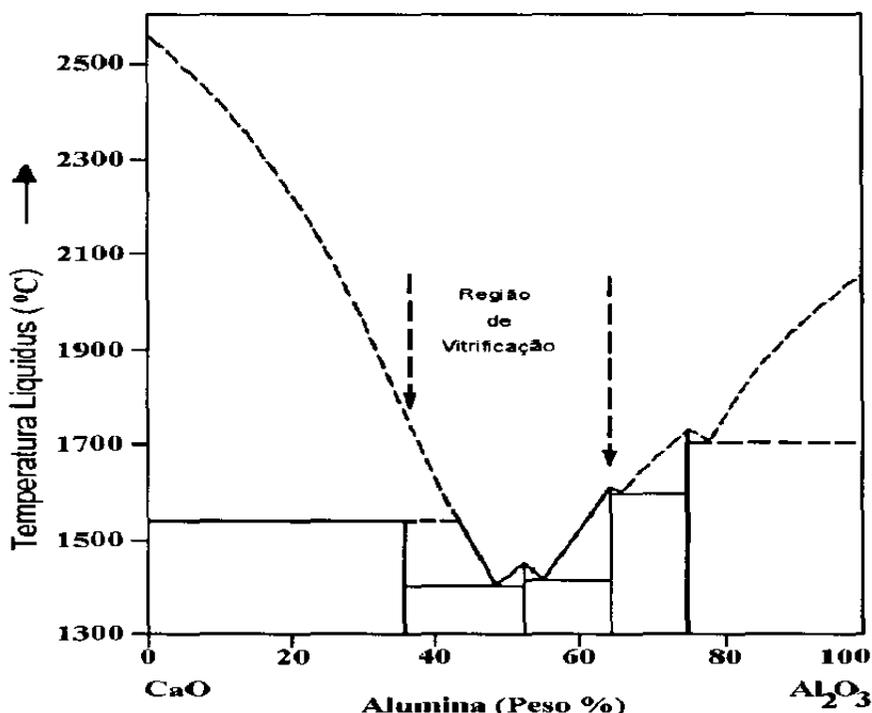


Figura 2.1 - Região de vitrificação em relação ao diagrama de fase do sistema binário CaO-Al₂O₃ [Rawson, 1967].

Para a obtenção de quantidades maiores de vidro aluminato de cálcio, observou-se que, com a adição de pequenas quantidades de sílica, aumentava-se a estabilidade do sistema [Stanworth, 1948 a; Sun, 1946, 1949]. Comercialmente estes vidros podem ser feitos em escala de quilogramas [Worrall, 1968]. A manufatura tecnológica foi descrita por Davy [1978], que obteve transmissão na região do infravermelho próxima à da safira (até 6 μm).

A estabilidade do sistema aluminato de cálcio é também melhorada fazendo-se uma composição mais complexa. Desta maneira, Florence [1955] e Hafner em [1958] foram capazes de produzir vidros sem sílica numa escala comercial. A eliminação de sílica resulta num ganho na transmissão na região do infravermelho.

A região de vitrificação do sistema ternário aluminossilicato de cálcio é mostrada na figura 2.2. A linha em azul representa os valores da linha liquidus acima de 1600 °C (temperatura mais alta usada). As composições que estão representadas pelos pontos pretos foram fundidas abaixo de 1600 °C e

cristalizadas quando resfriadas, por outro lado os pontos em vermelho representam as composições que formaram vidro.

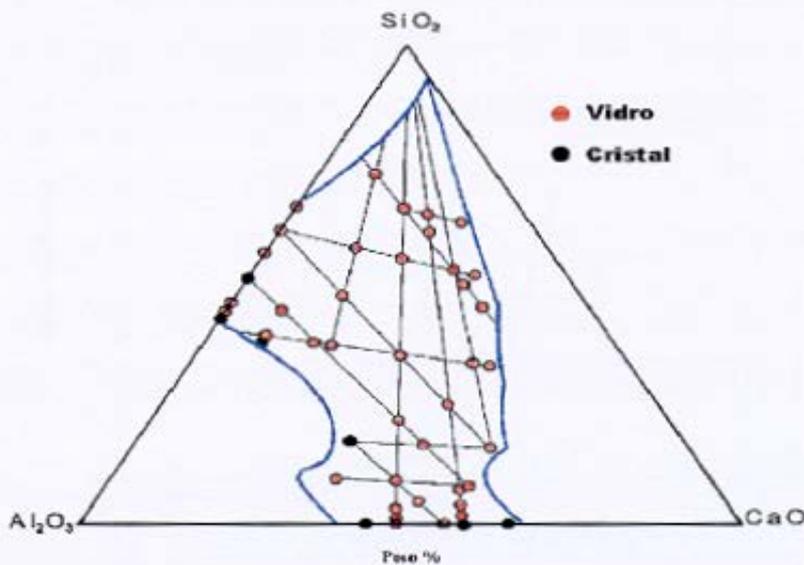


Figura 2.2 - Região de vitrificação para o sistema aluminossilicato de cálcio. A temperatura da linha liquidus é de 1600 °C e está indicada pela linha em azul; as linhas em preto indicam as composições estudadas [Shelby, 1985; Levin et al., 1964].

Podemos observar na figura 2.2 que para aumentar o intervalo de vitrificação do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, basta adicionar sílica à composição do vidro. A desvantagem de aumentarmos o teor de sílica é a diminuição considerável na transmitância da região do infravermelho. Como já mencionado, os vidros aluminato de cálcio são transparentes na região do infravermelho até $5\mu\text{m}$, porém não fogem à regra dos vidros óxidos, já que apresentam uma banda de absorção muito pronunciada entre $2.7\mu\text{m}$ até $3.8\mu\text{m}$, impedindo a identificação das bandas de absorções de outros componentes do vidro. Esta banda, que é causada pela presença de OH^- , pode ser eliminada quando a matéria-prima é fundida a vácuo. A figura 2.3 mostra os efeitos das etapas de remoção de água na transmitância de uma amostra de vidro de aluminato de cálcio tendo 1mm de espessura.

Pode-se observar na figura 2.3 a ocorrência de absorção em torno de $2.7\mu\text{m}$ quando a amostra é preparada ao ar. Por outro lado, quando a

amostra é fundida a vácuo, a absorção diminui consideravelmente conforme aumenta-se o tempo da fusão a vácuo.

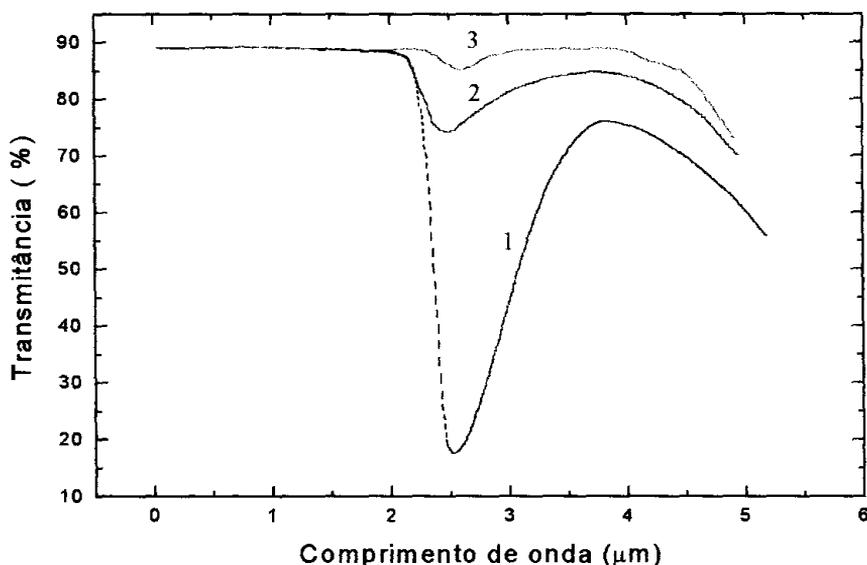


Figura 2.3 - Etapas de remoção de água de uma amostra de vidro de aluminato de cálcio com 1mm de espessura: 1) como preparada, ar; 2) 3 min a vácuo; 3) 10 min a vácuo [Davy, 1978].

2.3. Influência de diversos óxidos no sistema binário $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Por ser obtido a partir de formadores de rede não convencionais, o vidro aluminato de cálcio tende a devitrificar-se facilmente. No intuito de solucionar este problema, vários estudos foram feitos a fim de melhorar a região de vitrificação sem alterar, no entanto, suas propriedades físicas. Algumas tentativas tiveram êxito, outras, entretanto, acentuaram ainda mais a tendência de devitrificação. Discutiremos a seguir a influência de vários óxidos estudados quando introduzidos na composição dos vidros aluminato de cálcio.

A adição de pequenas quantidades de SiO_2 no sistema aluminato de cálcio melhora bastante a região de vitrificação. Davy [1978] observou que o teor máximo de sílica para que não haja corte na transmissão no infravermelho antes de 5 μm , é da ordem de 5 a 10%. Teores maiores de sílica ocasionam corte na transmissão antes de 5.0 μm .

A substituição de BeO no lugar da sílica foi testada por Florence [1950]. O vidro obtido teve qualidade satisfatória e livre de cristalização. O óxido de berílio melhora a transmitância entre 2.8 - 3.8 μm , porém ocorre um decréscimo na transmitância entre 3.8 - 5.0 μm em relação ao sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, conforme podemos observar nas figuras 2.4 e 2.5.

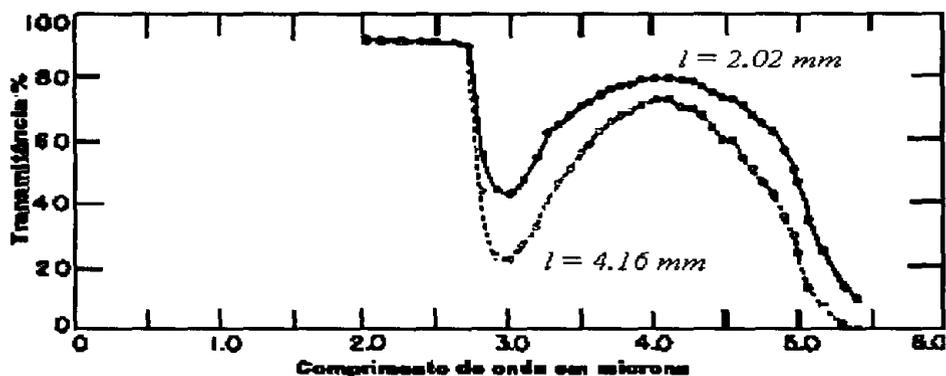


Figura 2.4 - Curva de transmitância do vidro $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Florence et al., 1955].

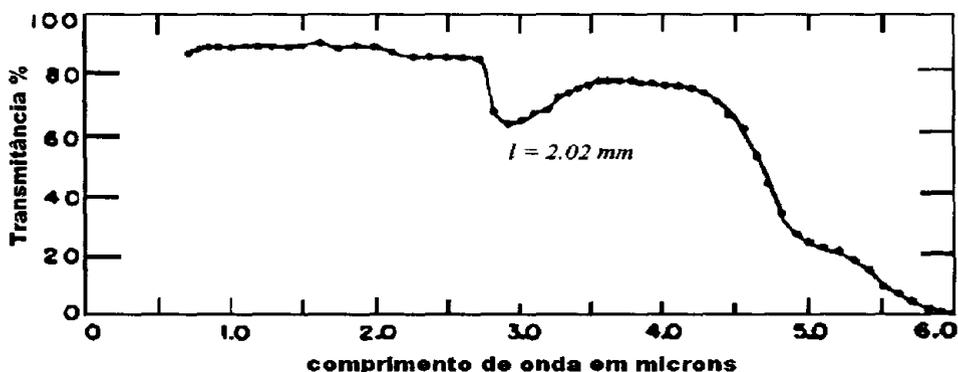


Figura 2.5 - Curva de transmitância do vidro $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BeO}$ [Florence et al., 1955].

No sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ocorre vitrificação num largo intervalo, a composição pode variar de 38 - 42% CaO ; 39 - 47% Al_2O_3 ; 10 - 22% de BaO (porcentagens em peso). O vidro contendo 43% CaO , 47% Al_2O_3 , 10% BaO , apresentou o melhor resultado em termos de transmitância. A substituição de CaO ou Al_2O_3 por óxido de bário não afeta a transmissão no infravermelho.

O óxido de chumbo quando adicionado à composição do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-BeO}$, não influi na curva de transmitância, exceto para os teores de PbO maiores de 5%, ocasionando uma banda de absorção prominente em 2.9 a 3.0 μm , conforme podemos observar na figura 2.6.

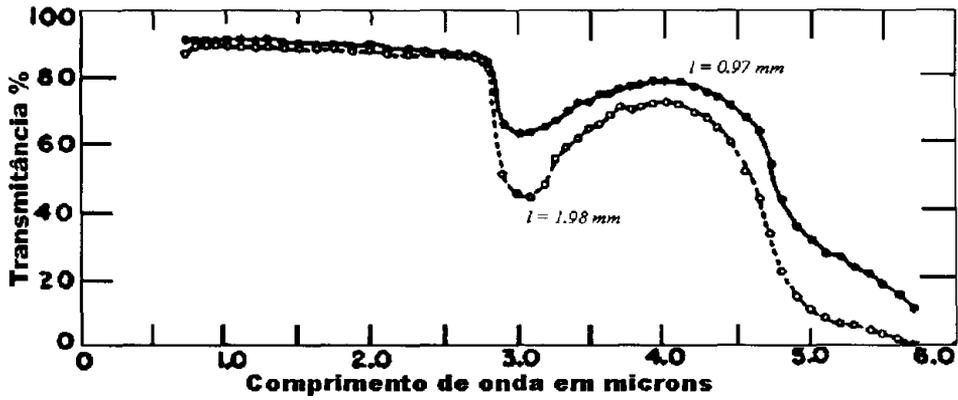


Figura 2.6 - Curva de transmitância do vidro $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-BeO-PbO}$ [Florence et al., 1955].

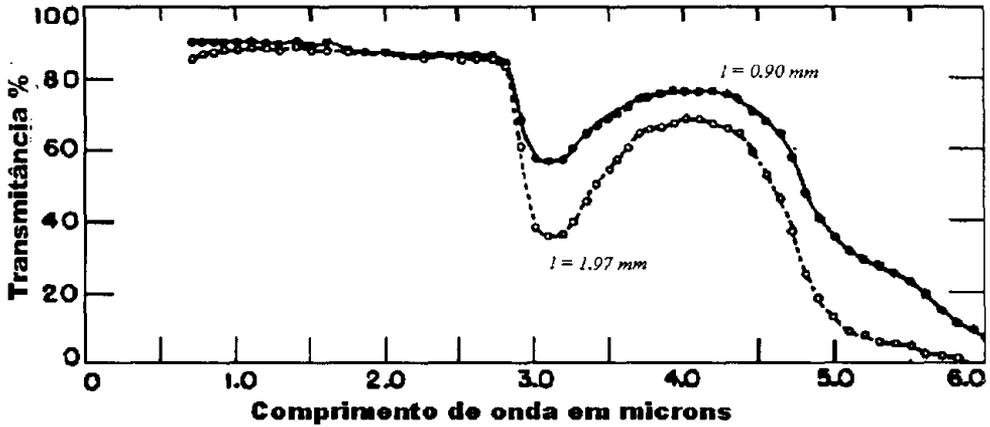


Figura 2.7 - Curva de transmitância do vidro $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-BeO-Bi}_2\text{O}_3$. [Florence et al., 1955].

No intuito de abaixar o ponto de fusão dos vidros de aluminato de cálcio, quatro composições contendo Al_2O_3 , CaO , BaO , BeO , com uma quantidade de BiO_2 variável, e, uma composição contendo Al_2O_3 , CaO , Bi_2O_3 foram preparadas [Florence et. al., 1955]. Entretanto não foi observada diminuição na temperatura de fusão. Além disso a adição de Bi_2O_3 não aumenta a banda de absorção causada pela água, figura 2.7. Quando o teor de Bi_2O_3 é aumentado de 5 para 26% na composição do vidro, provoca um corte da transmitância na região do infravermelho em 4.5 μm .

Outras composições foram testadas para tentar aumentar a estabilidade dos vidros aluminato de cálcio [Hafner, 1958]. Estes estudos indicaram que

este sistema pode ser “complicado” pelo grupo R_2O (óxidos alcalinos) até 15% em mol, pelo grupo RO (óxidos alcalinos-terrosos) até 8% em mol, pelo $FeO_{1.5}$ até 15% em mol e por menores quantidades de outros óxidos, tais como: ZrO_2 , $TaO_{2.5}$, La_2O_3 , TiO_2 . A maioria das composições estudadas por Hafner contendo ferro resultaram em vidros estáveis, entretanto as bandas de absorção devidas ao ferro talvez não sejam apropriadas para muitas aplicações ópticas.

A substituição do óxido de alumínio pelo óxido de gálio foi estudada por Shelby e Slilaty [1990]. O teor de CaO foi fixado em 63 ou 67 mol %, enquanto que a razão de Ga_2O_3/Al_2O_3 foi variada. Shelby observou que a temperatura de vitrificação destes vidros diminui à medida que a galia substitui a alumina, enquanto que o coeficiente de expansão térmica, índice de refração, densidade, e corte no comprimento de onda no infravermelho aumentam.

Composições de vidros no sistema quaternário $Al_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ para concentrações de sílica variando de 3.5 - 8.9 (peso %) foram estudadas por Oprea et al. [1992]. Neste estudo medidas de índice de refração, densidade, temperatura de vitrificação e temperatura de cristalização foram feitas. Os vidros investigados tiveram índice de refração (n_D) variando de 1.65 a 1.67. Observou-se que n_D aumenta com a concentração de CaO , o que sugere que a estrutura do vidro muda com pequenas quantidades de CaO . A análise térmica diferencial indica o efeito de reação endotérmica variando de 743 - 798 °C e o efeito de reação exotérmica variando de 899 - 1000 °C.

Estudando-se composições com teores de sílica menores que 25%, em mol, Higby et al [1990], observou que à medida que a razão CaO/Al_2O_3 aumenta, o número de oxigênios “non-bridging” também aumenta, causando decréscimo na temperatura de vitrificação e um acréscimo no índice de refração. O papel da sílica no vidro aluminato de cálcio depende do teor de sílica e da razão CaO/Al_2O_3 .

Recentemente King e Shelby [1996] estudaram o sistema aluminato de cálcio adicionando à composição do vidro óxido de estrôncio, em substituição à sílica. As composições estudadas estão entre os seguintes intervalos: 0 - 17% SrO , 45 - 70% CaO e 30 - 40% Al_2O_3 , (porcentagens em mol). Neste estudo mostrou-se que a adição de SrO melhora consideravelmente a região

de vitrificação. A densidade e o índice de refração aumentam e a temperatura de vitrificação diminui quando o óxido de estrôncio substitui o óxido de cálcio. A transmissão na região do infravermelho não é significativamente influenciada.

Huang e Behrman [1991], estudaram a estrutura e propriedades de vidros aluminossilicatos de cálcio, cujas composições variaram de 0 - 39% de Al_2O_3 , 10 - 75% de SiO_2 , 13 - 65% de CaO (porcentagens em mol). A seguir destacamos algumas destas propriedades estudadas. A figura 2.8 mostra o efeito da composição sobre a densidade, em vidros com teor de sílica constante. Podemos observar que, com o aumento do teor de sílica ou da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, a densidade diminuiu.

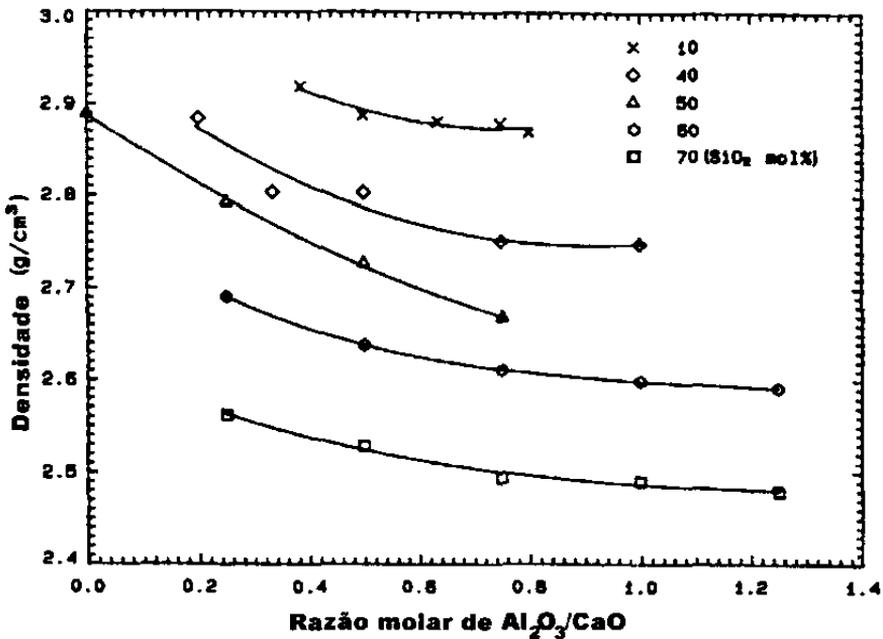


Figura 2.8 - Efeito da composição do vidro sobre a densidade, em vidros com teor de SiO_2 constante. Pode-se notar a ausência de qualquer mudança abrupta em $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}=1$, o que sugere que não há mudança de coordenação do Al. Linhas desenhadas para guiar o olho [Huang e Behrman, 1991].

A figura 2.9 mostra o comportamento de T_g dos vidros nos quais a concentração de sílica é aumentada enquanto que a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é mantida constante. Para baixa concentração de sílica e menor valor da razão

$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o valor de T_g tende a aumentar. Portanto um aumento na razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ocasiona um decréscimo de T_g . Por outro lado, quando adiciona-se sílica aos vidros em cujas composições não está presente o SiO_2 , há um máximo em T_g próximo de 15 mol% de sílica.

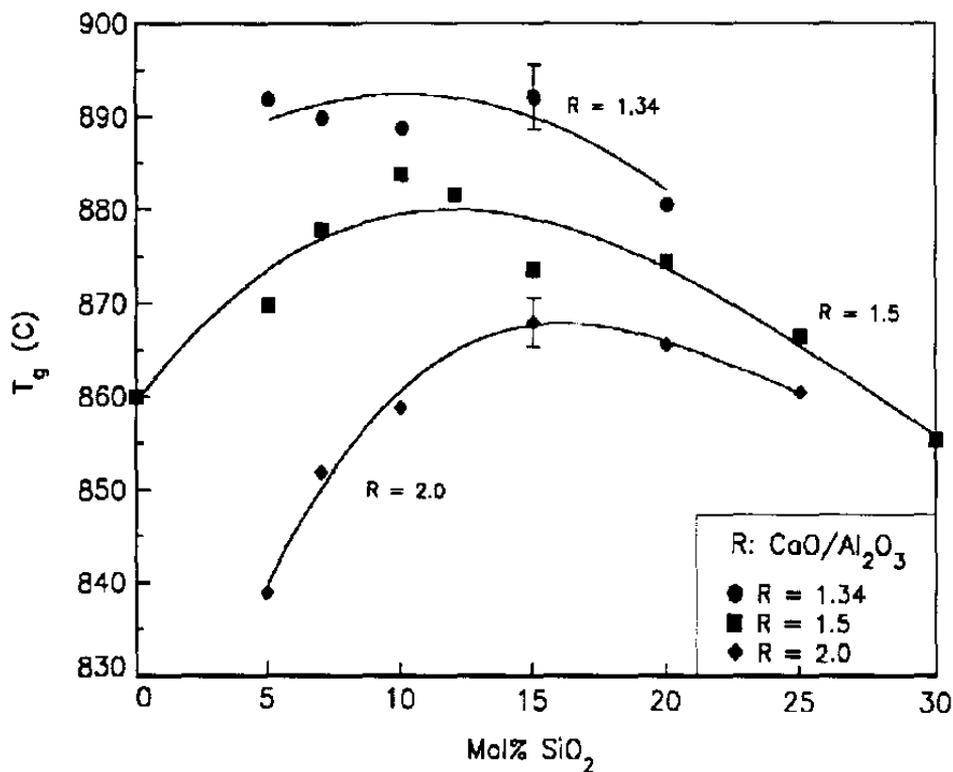


Figura 2.9 - Efeito do teor de sílica sobre T_g para várias razões de $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ constantes. As curvas são desenhadas para guiar o olho [Higby et al., 1990].

A figura 2.10 mostra o efeito da composição sobre o índice de refração para vidros aluminossilicato de cálcio com pouca sílica. Quando o teor de sílica aumenta, o índice de refração diminui com o aumento da razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A figura 2.11 mostra o efeito do teor de sílica sobre o coeficiente de expansão térmica. Podemos observar que quanto maior a concentração de SiO_2 menor o valor do coeficiente de expansão térmica; por outro lado, quanto menor a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ maior o coeficiente de expansão térmica.

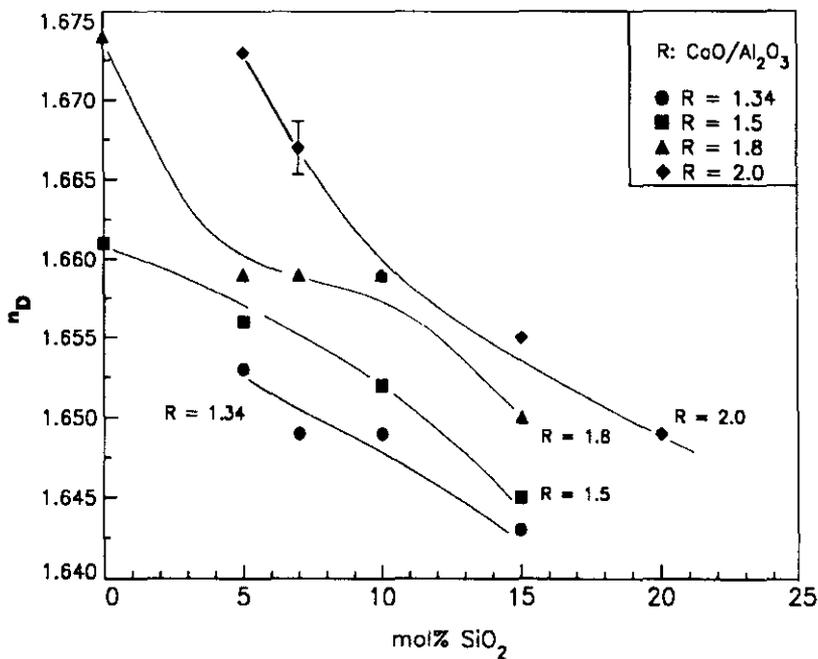


Figura 2.10 - Efeito do teor de sílica sobre o índice de refração para várias razões de $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. As curvas são desenhadas para guiar os olhos [Higby et al., 1990].

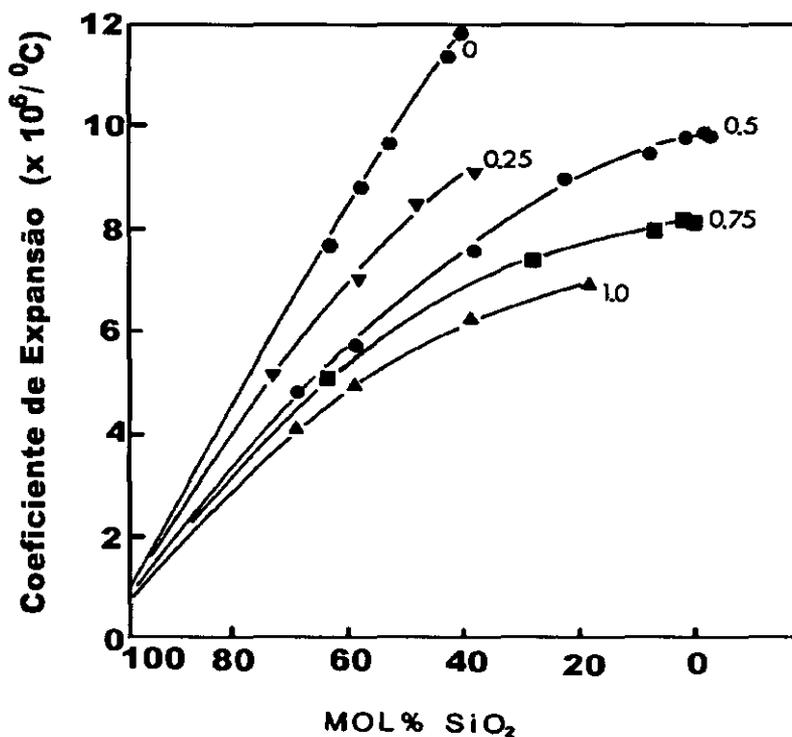


Figura 2.11 - Efeito do teor de sílica sobre os coeficientes de expansão térmica dos vidros para várias razões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ constantes [Shelby, 1985].

Devido às excelentes propriedades físicas do sistema aluminato de cálcio, a hipótese de alta eficiência quântica destes vidros motivou a introdução de neodímio em sua composição. Os vidros aluminato de cálcio, além da boa transmitância no infravermelho médio, possuem uma energia de fônon relativamente baixa, 800 cm^{-1} , quando comparadas aos vidros silicatos, 1000 cm^{-1} . Desta maneira as relaxações multifonon e não-radiativa, do nível laser Nd^{3+} , tornam-se comparativamente mais difíceis e a probabilidade de decaimento não radiativo menor, é possível. Uhlmann et al. [1994], usando o modelo de Judd-Ofelt, determinaram algumas propriedades espectroscópicas para estes vidros. A concentração máxima de neodímio usada foi de 0.5 %mol. Os óxidos que auxiliaram na vitrificação foram Na_2O , BaO e SrO . O valor da eficiência quântica obtido foi de 0.8. O trabalho concluiu que o vidro aluminato de cálcio é um candidato interessante como uma nova matriz para meio ativo para laser de estado sólido. Entretanto este trabalho chama a atenção para o efeito do teor de OH^- sobre todas as propriedades do laser, e a possibilidade de aumentar o tempo de decaimento da fluorescência através da eliminação das frequências de vibração da água, uma vez que as amostras foram preparadas em atmosfera ambiente.

Além dos óxidos acima investigou-se os efeitos do fluoreto de cálcio quando substitui o óxido de cálcio [Shelby et al., 1989]. As concentrações estudadas variaram de 59 a 70 mol % de CaO . Neste estudo observou-se que o intervalo da viscosidade e a temperatura de vitrificação do sistema binário decresce quando a concentração de CaO aumenta, por outro lado o coeficiente de expansão térmica, índice de refração, e corte na transmitância no infravermelho aumentam. A substituição de CaO por CaF_2 resulta no decréscimo do índice de refração, viscosidade e temperatura de vitrificação, e um aumento no coeficiente de expansão térmica e condutividade elétrica, todavia não há mudança detectável na transmissão na região do infravermelho. Shelby et al. observaram que o teor de OH^- poderia ser diminuído por um fator de 2 com a adição de 5 mol % de CaF_2 neste sistema.

A tabela abaixo apresenta o resumo dos efeitos de diversos óxidos estudados quando introduzidos na estrutura dos vidros aluminato de cálcio.

Tabela II.I - Resumo da influência de vários óxido nas propriedades físicas dos vidros aluminato de cálcio

Constituintes	Características
SiO ₂	Melhora o intervalo de vitrificação. Reduz a transmitância na região do infravermelho. Para se obter uma transmitância até 5 μm o teor máximo de sílica deve estar entre 5 - 10% (porcentagem em peso).
BeO	A substituição de CaO e Al ₂ O ₃ por BeO diminui substancialmente a transmissão para 4.5μm.
BaO	Aumenta o intervalo de vitrificação. A substituição de CaO ou Al ₂ O ₃ por BaO não afeta a transmitância na região do infravermelho.
Bi ₂ O ₃	Não aumenta a banda de absorção causada pela água. Não afeta a transmitância no infravermelho.
Fe ₂ O ₃	Melhora a "estabilidade" do vidro. Não é apropriado para aplicações ópticas onde as bandas de absorção na região do visível são de interesse.
MgO	Auxilia na vitrificação.
SrO	Melhora consideravelmente a vitrificação. Aumenta a densidade e o índice de refração. Diminui T _g . A transmissão no infravermelho não é significativamente afetada.
Ga ₂ O ₃	Quando substitui a alumina diminui T _g e aumenta o coeficiente de expansão térmica, índice de refração, densidade e corte na região do infravermelho.
CaF ₂	A adição de fluoreto de cálcio até 5 % (em mol) ajuda a reduzir a banda de absorção causada pela água. Não afeta a transmitância na região do infravermelho. A substituição de CaO por CaF ₂ resulta no decréscimo de T _g , da viscosidade e do índice de refração, por outro lado, aumenta o coeficiente de expansão térmica e a condutividade elétrica.

3. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

3.1. Introdução

O sistema aluminato de cálcio tem sido muito pesquisado ao longo das décadas, porém há poucos trabalhos reportados na literatura referente à adição de terras-raras em sua composição. Vidros dopados com terras-raras são de interesse em muitas aplicações ópticas, incluindo meio ativo para laser de estado sólido. É desejável introduzir grandes quantidades de terra-rara na composição do vidro e investigar as mudanças das suas propriedades físicas. Neste capítulo discutiremos a influência dos íons terras-raras em vidros de maneira geral e descreveremos a preparação das amostras de vidro de aluminato de cálcio dopadas com terra-rara, preparadas a vácuo em nosso laboratório. O vidro base inicial teve como composição (em peso %), 47.4 CaO, 41.5 Al₂O₃, 7 SiO₂ e 4.1 MgO.

3.2. Íons Terras-Raras em Vidros

Os materiais para operação como meio ativo em laser devem possuir linhas de fluorescência, fortes bandas de absorção e uma eficiência quântica razoavelmente alta para a transição fluorescente de interesse. Essas características são, geralmente, encontradas em sólidos (cristais ou vidros) que, ao incorporar pequenas quantidades de dopantes, podem apresentar transições ópticas entre os estados internos das camadas eletrônicas incompletas dos átomos dopantes. Desta maneira, os metais de transição, a série dos terras-raras (lantanídeos) e a série dos actinídeos são importantes nesta conexão [Koechner, 1996].

Os íons terras-raras presentes na rede vítrea, geralmente, apresentam linhas de fluorescência mais largas em relação aos cristais devido à falta de um campo cristalino bem definido. Em razão disto são candidatos naturais para

servir como meio ativo em materiais para laser de estado sólido por exibir uma infinidade de transições fluorescentes, representando quase toda a região do visível e partes da região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Estas características são observadas mesmo na presença de um forte campo cristalino local, como resultado do efeito de blindagem dos elétrons externos.

A maioria dos elétrons externos destes íons forma uma camada completa de gás raro, xenônio $5s^2$ e $5p^6$, sendo opticamente inativa. Próxima a esta camada está a $4f$, que é preenchida sucessivamente, passando de um elemento a outro. Se a camada $4f$ não está completamente preenchida com 14 elétrons, um número de níveis $4f$ não estão ocupados, e então os elétrons já presentes na camada $4f$ podem subir pela absorção de luz para aqueles níveis vazios.

Os íons terras-raras normalmente estão presentes em sólidos tanto no estado trivalente quanto divalente. O íon terra-rara divalente é formado quando os elétrons da camada mais externa $6s$ abandona o átomo. Quando um íon trivalente é formado, o átomo também perde a camada $5d$ se esta tiver 1 elétron.

Há duas diferenças importantes entre laser de vidro e laser de cristal. Primeiro, a condutividade térmica dos vidros é consideravelmente menor que a da maioria dos cristais, devido ao aumento do processo de dispersão por fônons. Segundo, as linhas de emissão dos íons em vidros são inerentemente mais largas que em cristais. A principal vantagem é que uma linha mais larga aumenta o valor do limiar de amplificação, oferecendo a possibilidade de amplificar pulsos de luz mais curtos, e, além disso, permite o armazenamento de quantidades maiores de energia no meio amplificador para o mesmo coeficiente de amplificação linear. Portanto lasers vítreos e cristalinos complementam-se uns aos outros. Para operação contínua ou a uma taxa de repetição muito elevada, lasers cristalinos oferecem maior ganho e maior condutividade térmica. Vidros são mais apropriados para operação pulsada de alta energia por causa da flexibilidade em seus parâmetros físicos e uma larga

linha de fluorescência. Como exemplo discutiremos a seguir o caso do neodímio.

O limite da concentração do terra-rara é determinado pelo tempo de vida da fluorescência, isto é, a eficiência da emissão estimulada, que decresce com maior concentração, este efeito é conhecido como “quenching” e será discutido na seção 3.3. Em vidros silicatos, este decréscimo torna-se observável em concentração de 5% peso de Nd_2O_3 .

A nomenclatura dos níveis de energia pode ser ilustrada discutindo o caso do íon Nd^{3+} . Este íon possui três elétrons na camada 4f. No estado fundamental as órbitas estão alinhadas de forma que o momento angular orbital somado é $3 + 2 + 1 = 6$ unidades atômicas. A nomenclatura do momento angular total $L = 6$ é expresso pela letra I. Os spins dos três elétrons estão alinhados em paralelo, resultando na adição de $3/2$ unidades de momento angular, que, quando somados antiparalelamente ao momento angular orbital, dá um momento angular total de $6 - 3/2 = 9/2$. De acordo com as regras de adição de momento angular, o vetor soma de um momento angular orbital de 6 e um spin de momento angular de $3/2$ resulta nos seguintes quatro valores de momento angular total: $9/2$, $11/2$, $13/2$ e $15/2$. Os níveis correspondentes destes valores são $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$. O primeiro destes, que tem o nível de energia mais baixo, é o estado fundamental; os outros estão entre os poucos primeiros estados excitados do Nd^{3+} . Estes níveis são distinguidos pela orientação dos spins em relação ao momento angular orbital resultante. Outros níveis excitados são obtidos quando outra combinação do momento angular é escolhida.

A figura 3.1 mostra o diagrama dos níveis de energia simplificado para o Nd:vidro [Koechner, 1996]. O íon Nd^{3+} no vidro apresenta um sistema de quatro níveis. O nível laser inicial é a componente mais abaixo do par $^4F_{3/2}$ com tempo de vida de emissão espontânea da ordem de várias centenas de microsegundos. O nível laser final é o nível mais abaixo do par no multiplete $^4I_{11/2}$. O grupo $^4I_{11/2}$ esvazia-se espontaneamente, por uma transição via fônon sem radiação, para o estado fundamental $^4I_{9/2}$ em torno de 1950 cm^{-1} . Valores publicados do tempo de vida variam de 10 a 100 ns. O tempo de vida é difícil

de ser medido visto que a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, num comprimento de onda de $5 \mu\text{m}$, é absorvido pelo vidro. A degenerescência de qualquer membro do nível ${}^4F_{3/2}$ é 1. Medidas feitas por vários pesquisadores parecem indicar que a degenerescência do nível laser final é 1 ou 2.

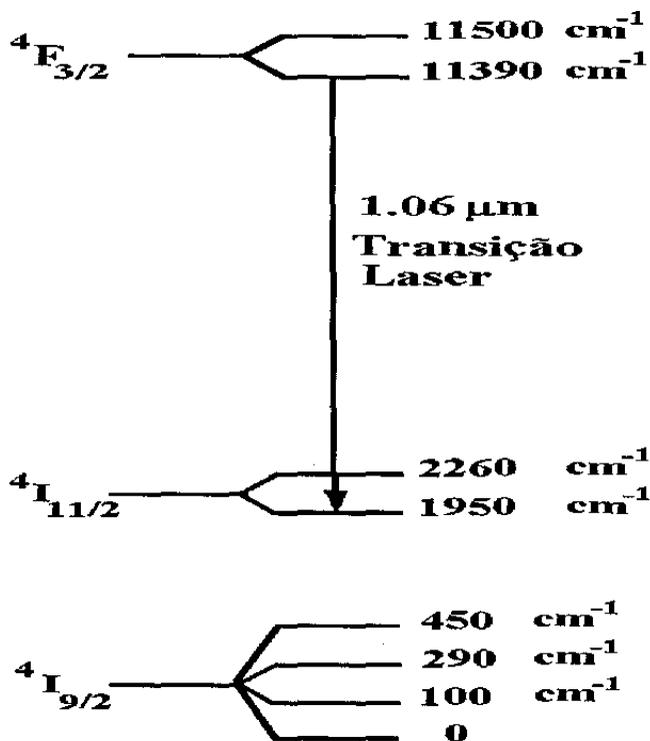


Figura 3.1 - Diagrama parcial dos níveis de energia simplificado para o Nd:vidro [Koechner, 1996].

A largura da linha de fluorescência do íon neodímio no vidro é completamente insensível à variação de temperatura; somente 10% de redução é observado quando partimos da temperatura ambiente até a temperatura do nitrogênio líquido. Como resultado destas duas características, é possível operar um laser de vidro dopado com neodímio com pouca mudança na performance no intervalo de temperatura de -100° a $+100^\circ\text{C}$.

A figura 3.2 mostra os níveis de energia e transições lasers dos terras-raras trivalentes.

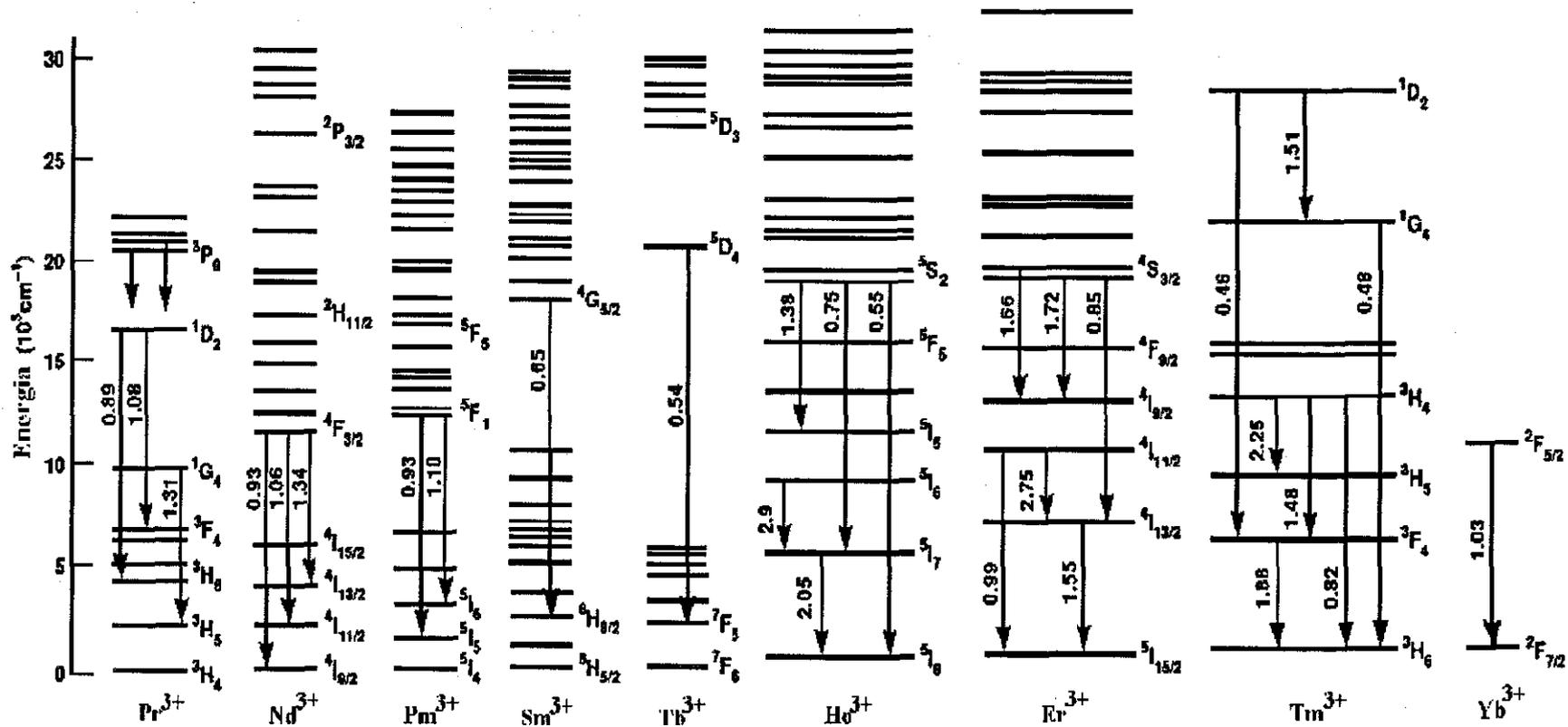


Figura 3.2 - Níveis de Energia e transições em lasers de vidro dos terras-raras trivalentes. Os comprimentos de ondas típicos das transições são dados em micra [Dieke e Crosswhite, 1963].

Os níveis de energia apresentados na figura 3.2 foram reportados por Dieke e Crosswhite [1963]. Como indicado nesta figura, os níveis de energia eletrônicos estão separados por uma quantidade específica de energia. Dependendo da diferença de energia, a absorção subsequente de fótons apropriados pode levar a vários efeitos interessantes. A figura 3.3 mostra dois efeitos interessantes devido aos íons terras-raras, a fluorescência e a conversão ascendente (up-conversion). No caso da fluorescência, a absorção de fótons excita os elétrons para níveis de energia mais altos, em seguida, os elétrons relaxam para um nível de energia mais baixo. No exemplo da figura 3.3a, a relaxação inicial é por um decaimento não radiativo i.e. por fônons de rede, em seguida os elétrons decaem por emissão de um fóton, fluorescência.

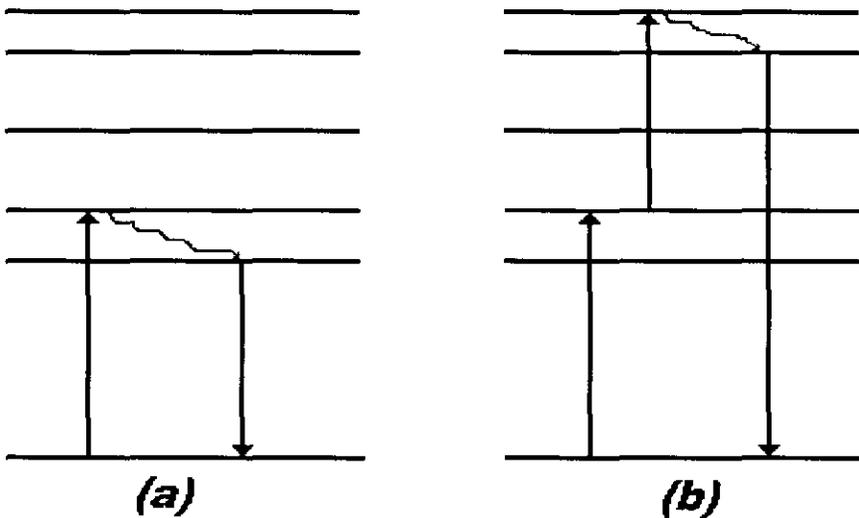


Figura 3.3 - Absorção da luz causando uma excitação inicial para níveis de energia mais altos e subsequentemente dando o surgimento de (a) fluorescência e (b) up-conversion, para um íon terra-rara hipotético.

Usualmente, a luz do fóton emitido é menor do que a do fóton incidente/absorvido, mas em alguns casos, como na conversão ascendente, o fóton emitido tem maior energia. No caso da conversão ascendente, figura 3.3b, os elétrons excitados podem absorver outro fóton e ser excitado para níveis ainda mais altos. Conseqüentemente, os elétrons decaem novamente, com a subsequente emissão de um fóton cuja energia é maior do que a energia do fóton excitador. Por exemplo, Quimby et al. [1987] mostraram que

os vidros HMF dopados com Yb e Er convertem luz infravermelha (1.06 μm) para luz verde (0.55 μm). A conversão ascendente nem sempre produz fótons de energias mais altas do que as dos fótons incidentes. Por exemplo, dependendo da configuração eletrônica, os elétrons excitados podem somente relaxar para um outro nível mais alto com emissão de energia menor (ou igual) ao fóton incidente. Geralmente, a conversão ascendente pode ser interpretada como o processo em que um elétron excitado absorve um outro fóton (ou mais) e se move para um nível mais alto independente do comprimento de onda de emissão [Digonnet, 1993].

3.3. Concentração Ideal de Íons Terras-Raras

O “quenching” da fluorescência, ou seja a redução da eficiência quântica (conversão de luz para luz) de um íon, com aumento da concentração desse íon pode ocorrer através de vários processos de transferência de energia: interação íon-íon (transferência ou compartilhamento de energia entre íons), relaxação-cruzada (processo no qual um íon no estado excitado transfere parte de sua energia para um íon vizinho, isto é geralmente aceito como mecanismo primário de quenching para o Nd^{3+}) e conversão ascendente, já discutido anteriormente. Estes processos têm importantes implicações sob a performance da luminescência, desde que resulte na perda de excitação [Digonnet, 1993].

A figura 3.4 ilustra o diagrama dos níveis de energia do Nd^{3+} em vidros silicatos, mostrando a banda de bombeamento em 0.8 μm e as transições fluorescentes em 0.92, 1.06, e 1.35 μm . As transições não radiativas estão indicadas pelas linhas em forma de ondas.

Para otimizar a eficiência quântica é necessário encontrar uma concentração ideal de íons dopantes, para que não haja quenching. A figura 3.5 ilustra, para um dado vidro, a interação entre um íon Nd^{3+} A, excitado, com um íon B no estado fundamental, levando ambos íons a fazerem transições não radiativas do estado $^4I_{15/2}$, dos quais eles decaem não radiativamente ao

estado fundamental. Este comportamento revela que a concentração de íons está acima do limite ideal.

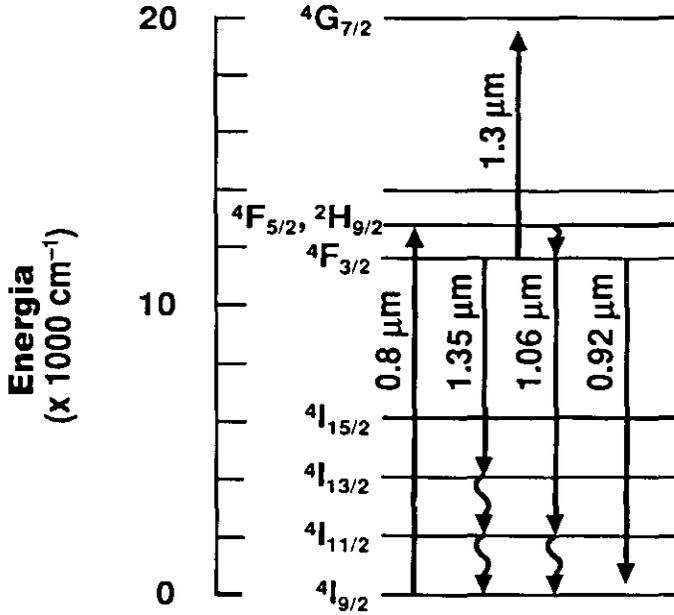


Figura 3.4 - Níveis de energia de um vidro silicato dopado com Nd^{3+} mostrando a banda de bombeamento em $0.8 \mu\text{m}$ e a transição fluorescente próximo a 0.92 , 1.06 e $1.35 \mu\text{m}$. As transições não radiativas são indicadas pelas linhas em forma de ondas [Digonnet, 1993].

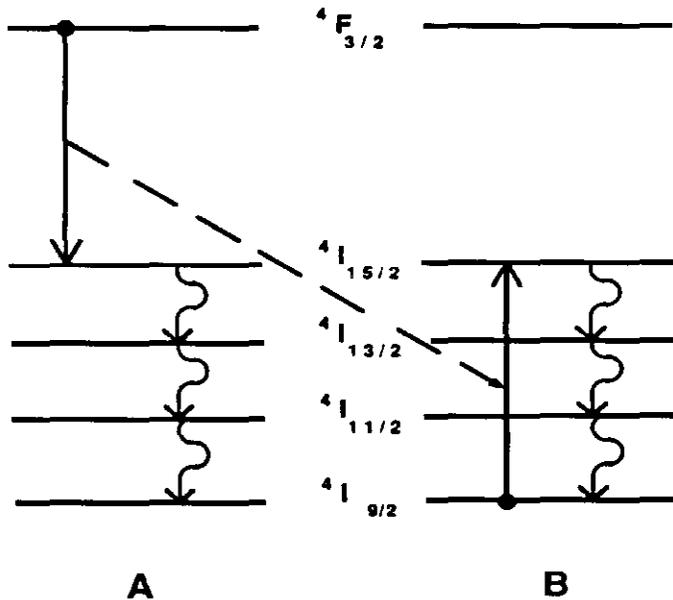


Figura 3.5 - Concentração de quenching do ion Nd^{3+} excitado A, com um outro ion B no estado fundamental, levando ambos ions a fazer transições não radiativas do estado ${}^4I_{15/2}$, dos quais eles decaem não radiativamente ao estado fundamental [Digonnet, 1993].

3.4. Descrição do forno utilizado na preparação de amostras

Utilizou-se na preparação das amostras de vidros aluminato de cálcio, um forno da marca Varian/NRC, modelo 2835, série 0001. Este forno originalmente era destinado ao crescimento de cristais e foi adaptado para preparação de vidros. O forno é basicamente constituído dos seguintes componentes:

- *Painel de controle.* O aumento de temperatura na amostra é monitorado por um pirômetro óptico à medida que aumenta-se a potência elétrica no resistor controlada pelo painel de controle. A corrente máxima possível é de 450 Ampères com uma tensão de 25 Volts.
- *Câmara estanque para fusão das amostras.* Nesta câmara encontra-se o resistor feito de grafite que atinge temperaturas de até 1600 °C. Para que haja uma maior concentração de calor na amostra, ao redor da resistência coloca-se uma blindagem constituída de um suporte de aço inox revestido por uma manta e um cilindro feitos de grafite. Na tampa do forno temos duas janelas de quartzo que permitem a visualização da amostra. Na parte superior do forno temos uma câmara que possibilita dar o choque térmico na amostra, sem que esta seja retirada do vácuo. Isto é feito puxando-se a haste vertical para cima, na qual está preso o cadinho, como esquematizado na figura 3.6.
- *Bomba de vácuo* dois estágios, marca Edwards, modelo EDM20. Esta bomba possibilita um vácuo da ordem de 10^{-2} mbar.

- *Bomba de água gelada*, cuja vazão é de 1 l/s e pressão de 4 bar. A função desta bomba é aumentar o fluxo de água gelada para a refrigeração do forno. A refrigeração é feita nas paredes da câmara de fusão, câmara de resfriamento de amostra, haste que dá suporte ao cadinho, tampa do forno e eletrodos.

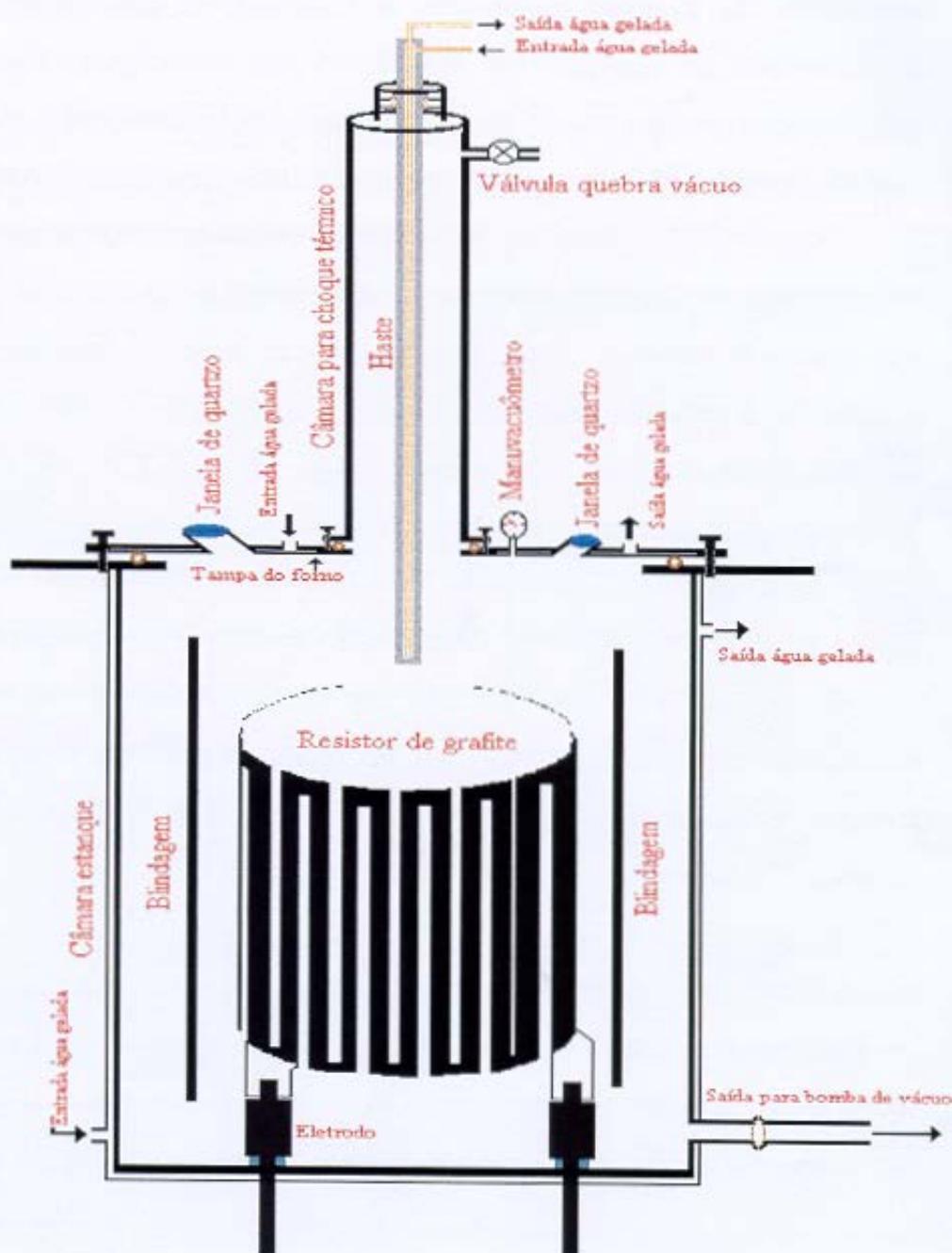


Figura 3.6 - Representação esquemática do forno utilizado na preparação de amostras de vidros de aluminato de cálcio.

3.5. Preparação de amostras de vidros de aluminato de cálcio

Para o desenvolvimento de vidros ópticos, a qualidade da matéria-prima utilizada e o processo de preparação adotados são essenciais para se obter um produto final satisfatório. No processo de preparação a composição, a temperatura e o tempo de fusão determinam as propriedades que o material apresenta, exigindo-se assim um controle rigoroso dessas variáveis para a reprodutibilidade do material.

Para o processo de fabricação das amostras de vidro de aluminato de cálcio foi utilizado o forno descrito anteriormente. A fusão a vácuo das amostras foi feita em cadinho de grafite por aproximadamente 4 -5 horas à temperatura de 1400 °C, para que houvesse uma completa eliminação de bolhas. Pudemos observar que, com o aumento da concentração de neodímio, a eliminação destas bolhas tornou-se mais demorada. O óxido de cálcio, CaO, foi obtido a partir do carbonato de cálcio CaCO₃, por este motivo o aumento de temperatura teve de ser lento para que não houvesse uma evolução abrupta do CO₂ a partir do CaCO₃. Após desligar o forno, o cadinho contendo a amostra foi movido 60 cm acima da zona quente, na câmara da parte superior do forno, que se encontrava próxima à temperatura ambiente, onde foi deixado resfriar.

O vidro base tinha a seguinte composição: 48.1% CaO, 40.8 Al₂O₃, 4,1% MgO e 7.0% SiO₂ (porcentagens são dadas em peso). A quantidade do primeiro lote de vidro base foi de 120 gramas. A dopagem foi feita, a princípio, em lotes de 15 gramas a partir do vidro base moído mais o óxido terra-rara. As composições obtidas são mostradas nas tabelas III.I e III.II.

TABELA III-I - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados com vários teores de Nd_2O_3 .

	CaO (% peso)	Al ₂ O ₃ (% peso)	MgO (% peso)	SiO ₂ (% peso)	Nd ₂ O ₃ (% peso)
1	47.85	40.59	4.08	6.98	0.5
2	47.73	40.48	4.07	6.92	0.8
3	47.62	40.39	4.06	6.93	1.0
4	47.37	40.18	4.04	6.91	1.5
5	47.12	39.97	4.02	6.89	2.0
6	48.1	40.8	4.1	7.00	-

TABELA III-II - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados com vários teores de Er_2O_3 .

	CaO (% peso)	Al ₂ O ₃ (% peso)	MgO (% peso)	SiO ₂ (% peso)	Er ₂ O ₃ (% peso)
7	47.85	40.59	4.08	6.98	0.5
8	47.73	40.48	4.07	6.92	0.8
9	47.62	40.39	4.06	6.93	1.0
10	47.37	40.18	4.04	6.91	1.5
11	47.12	39.97	4.02	6.89	2.0

Como estamos trabalhando próximo ao limite do intervalo de vitrificação, a adição de pequenas quantidades de terra-rara levou à devitrificação das amostras. No processo de fabricação descrito acima observou-se a ocorrência de cristalização quando o teor de dopante ultrapassava 2.0%, sugerindo que outras composições deveriam ser experimentadas a fim de aumentar a concentração de íons terra-rara neste vidro.

Procedeu-se então à substituição da alumina pelo dopante, ou seja a composição do vidro foi dada por: 47.4% CaO, (41.5 - x) Al₂O₃, 4,1% MgO e 7.0% SiO₂, x % TR, onde TR representa a terra-rara. Neste processo todos os óxidos, incluindo o de terra-rara, foram misturados e levados à fusão. A quantidade de cada lote foi de 12 gramas. Seguindo este procedimento foi

possível a obtenção de vidro até 5% (em peso) de neodímio. As composições das amostras são mostradas na tabela III.III.

TABELA III.III - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados em vários teores de Nd_2O_3 substituindo-se a alumina por terra-rara.

	CaO (% peso)	Al_2O_3 (% peso)	MgO (% peso)	SiO_2 (% peso)	Nd_2O_3 (% peso)
12	47.4	41.0	4.1	7.0	0.5
13	47.4	40.5	4.1	7.0	1.0
14	47.4	40.0	4.1	7.0	1.5
15	47.4	39.5	4.1	7.0	2.0
15	47.4	39.0	4.1	7.0	2.5
17	47.4	38.5	4.1	7.0	3.0
18	47.3	38.3	3.9	7.0	3.5
19	47.4	37.5	4.1	7.0	4.0
20	47.4	37.0	4.1	7.0	4.5
21	47.4	36.5	4.1	7.0	5.0

Além das amostras dopadas com neodímio foram feitas amostras dopadas com samário, érbio e itérbio, cujas composições são mostradas nas tabelas III.IV e III.V. Estas amostras estão em fase preliminar de estudo, uma vez que estamos dando ênfase no projeto de tese aos vidros dopados com neodímio, que são os mais conhecidos da literatura.

TABELA III.IV - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados com vários teores de Sm_2O_3 substituindo-se a alumina por terra-rara.

	CaO (% peso)	Al_2O_3 (% peso)	MgO (% peso)	SiO_2 (% peso)	Sm_2O_3 (% peso)
22	47.4	39.5	4.1	7.0	2.0
23	47.4	39.0	4.1	7.0	2.5

TABELA III.V - Vidro Aluminato de Cálcio com Pouca Silica dopados com vários teores de Er_2O_3 e Yb_2O_3 , substituindo-se a alumina por terra-rara.

	CaO (% peso)	Al_2O_3 (% peso)	MgO (% peso)	SiO_2 (% peso)	Er_2O_3 (% peso)	Yb_2O_3 (% peso)
24	47.4	39.0	4.1	7.0	0.5	2.0
25	47.4	38.5	4.1	7.0	1.0	2.0
26	47.4	37.5	4.1	7.0	2.0	2.0

4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDROS ALUMINATO DE CÁLCIO

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos através das diversas técnicas utilizadas para caracterizar as amostras obtidas, i. e., microscopia óptica, difração de raios-X, espectrofotometria, refratometria, análise térmica diferencial e termogravimétrica. Além dessas utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Lente Térmica que será discutida no próximo capítulo.

4.1. Microscopia Óptica

Com o auxílio da técnica de microscopia óptica pode-se observar a homogeneidade do vidro obtido, ou seja, identificar a possível presença de regiões de cristalização e estrias.

Para as análises, as amostras foram cortadas numa serra diamantada, na forma de discos de 3-4 mm de espessura. Após o corte as amostras foram embutidas em resina acrílica (embutimento a frio). A seguir as amostras foram lixadas utilizando-se lixas de grana de 320 a 2400 "mesh". A cada grana utilizada a superfície da amostra era observada no microscópio óptico com um aumento de 250 vezes. Quando a superfície estava uniforme, iniciava-se o lixamento com uma lixa de grana maior, girando a amostra num ângulo de 90 graus a fim de eliminar os riscos da lixa anterior. Após o lixamento foi iniciado o polimento utilizando-se panos de linho com pasta de diamante de 7 e 3 μm . O pano para polimento final de feltro especial é utilizado com pasta de diamante de 1 μm . Após o término do polimento a amostra foi colocada em clorofórmio para que a resina fosse dissolvida e então iniciar novamente o processo para polir a outra face da amostra. Embora o polimento final tenha ficado muito bom, não se pode garantir um paralelismo ideal das faces da amostra devido à limitação das politrizes.

Para a análise de microscopia óptica foi utilizado um microscópio óptico da marca Carl Zeiss Jena, modelo Neophot 32, cujo aumento máximo é de até 2000 vezes.

Pôde-se observar nas amostras de vidros de aluminato de cálcio que não houve ocorrência de cristalização, embora pode-se observar estrias em algumas amostras. Estas estrias podem ser evitadas fazendo-se com que o material fundido seja homogeneizado durante o processo de fusão, e também através de um tratamento térmico das amostras. A figura 4.1 mostra a fotografia das amostras obtidas após o polimento.

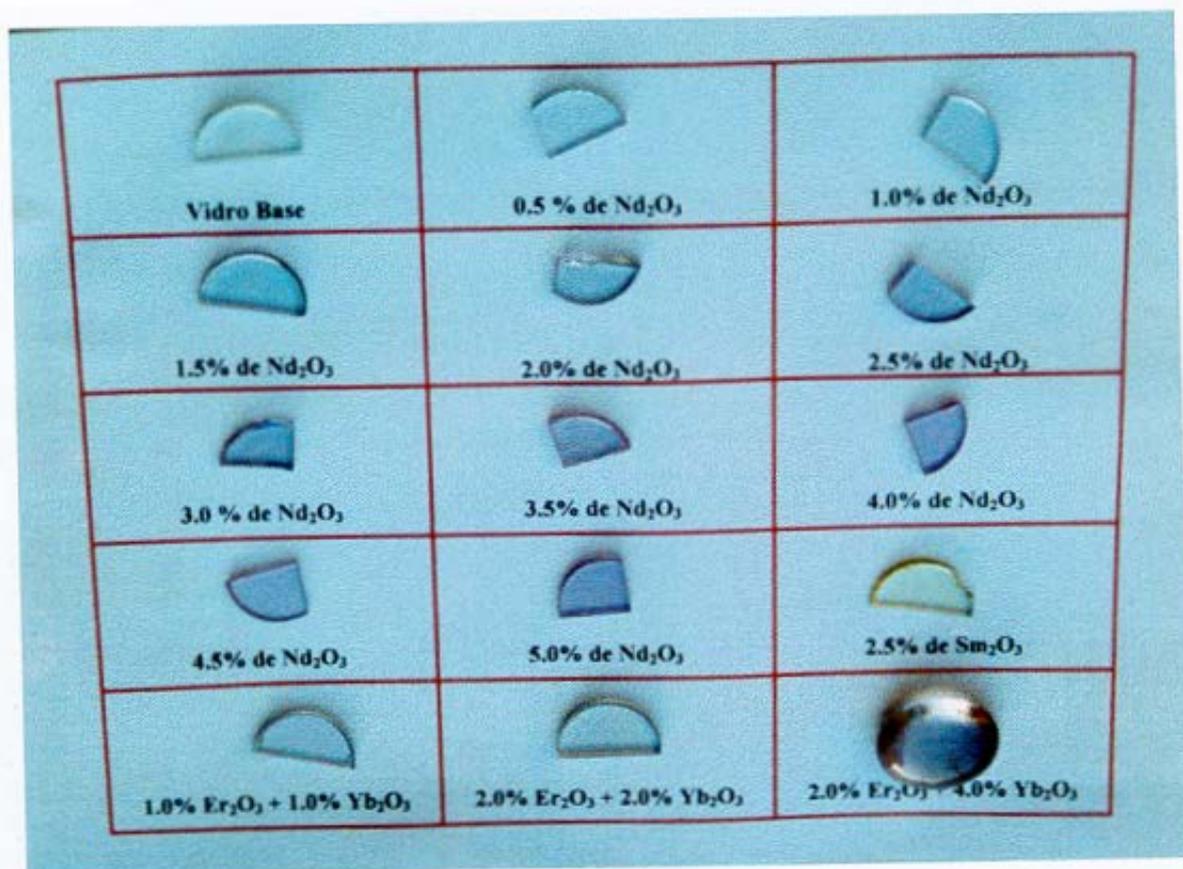


Figura 4.1 - Foto das amostras após corte e polimento.

4.2. Difração de Raios-X

A finalidade da utilização da técnica de difração de raios-X em vidros é verificar a ocorrência de cristalização quando não podemos observá-la a olho nu, ou através da microscopia óptica. Caso tenha ocorrido cristalização os

Os difratogramas de raios-X foram realizados em um equipamento da marca PHILIPS modelo 1830, utilizando radiação $K\alpha$ de cobre; a intensidade utilizada foi de 45 kV e 35 mA. Os espectros obtidos não revelaram a presença de cristalização das amostras, como podemos observar na figura 4.2

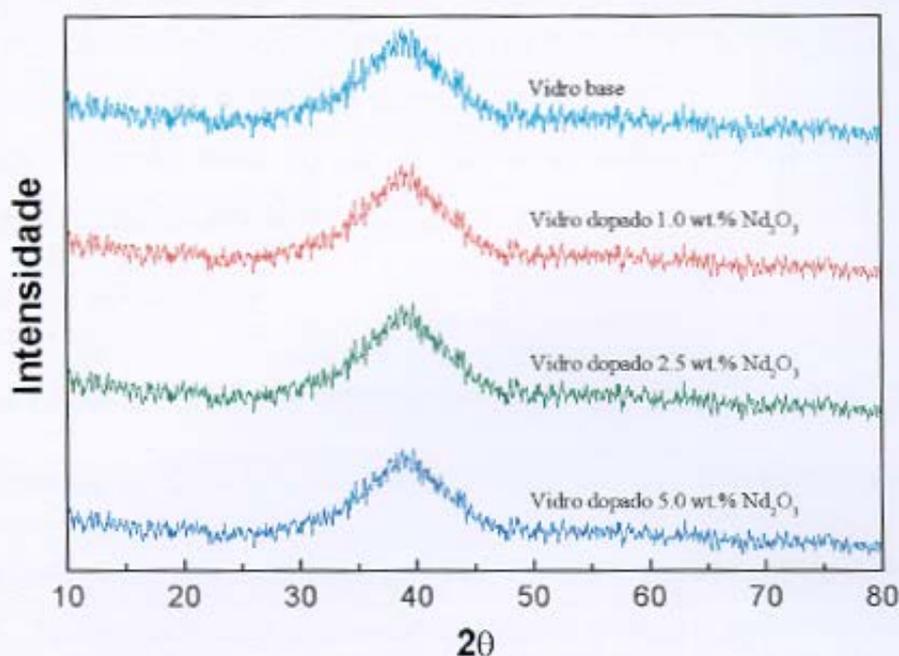


Figura 4.2 - Difratograma dos vidros aluminato de cálcio obtido através de raios-X.

4.3. Espectrofotometria

4.3.1. Transmitância

Os materiais de maneira geral absorvem energia de um feixe de luz com maior ou menor intensidade, dependendo do comprimento de onda da luz. Para materiais homogêneos, pode ser determinado experimentalmente que a intensidade da luz no interior do material diminui exponencialmente com a distância, obedecendo a Lei de Beer-Lambert [Holloway, 1973].

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (4.1)$$

I_0 é a intensidade inicial, l é a espessura da amostra e α é o coeficiente de absorção óptica. A condição fundamental para a transparência é que α deve

I_0 é a intensidade inicial, l é a espessura da amostra e α é o coeficiente de absorção óptica. A condição fundamental para a transparência é que α deve ser pequeno e se sua magnitude variar significativamente com o comprimento de onda da luz na região do visível o material será colorido [Holloway, 1973].

A transmitância é definida como a razão da intensidade do feixe de luz emergente, I_e , e do feixe de luz incidente, I_i ; assim para uma amostra de espessura l podemos escrever

$$\frac{I_e}{I_i} = T = (1 - R)^2 \exp(\alpha l) \quad (4.2)$$

onde R (reflexão) é a fração refletida em cada interface. Para uma incidência próxima-normal $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, n sendo a razão entre o índice de refração da

amostra e do meio que a circunda. A transmitância depende da espessura da amostra. Tipicamente para vidros de qualidade óptica, α é da ordem de 1 m^{-1} na região visível do espectro e portanto cerca de 1% da intensidade da luz é perdida para cada centímetro de vidro atravessado. Desta forma, para um vidro de soda-lime de 1 cm de espessura com $n=1.5$, $T=0.91$.

As medidas dos espectros de transmissão das amostras obtidas foram feitas nas regiões do Ultravioleta, Visível, e Infravermelho (UV-VIS-IR). O intervalo de medida foi feito entre $0.3 \mu\text{m}$ até $2.5 \mu\text{m}$, em espectrofotômetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 9, série 1645. Na região do infravermelho próximo e infravermelho médio, no intervalo de $2.5 \mu\text{m}$ a $6.0 \mu\text{m}$, foi utilizado o espectrofotômetro marca Jasco, modelo IR700, série 306457.

A figura 4.3 mostra o espectro de transmissão do vidro aluminato de cálcio (vidro base) preparado em nosso laboratório. A transmissão atingida foi até aproximadamente $6.0 \mu\text{m}$. A transmitância se mantém em torno de 85% até $4.5 \mu\text{m}$, a partir daí a redução na transmitância torna-se abrupta até $6.0 \mu\text{m}$. Na mesma figura podemos observar a curva de transmitância para um vidro silicato (curva em azul) sem dopante, cuja transmitância é da ordem de 95% até $3.5 \mu\text{m}$, a partir daí diminui significativamente até $4.8 \mu\text{m}$.

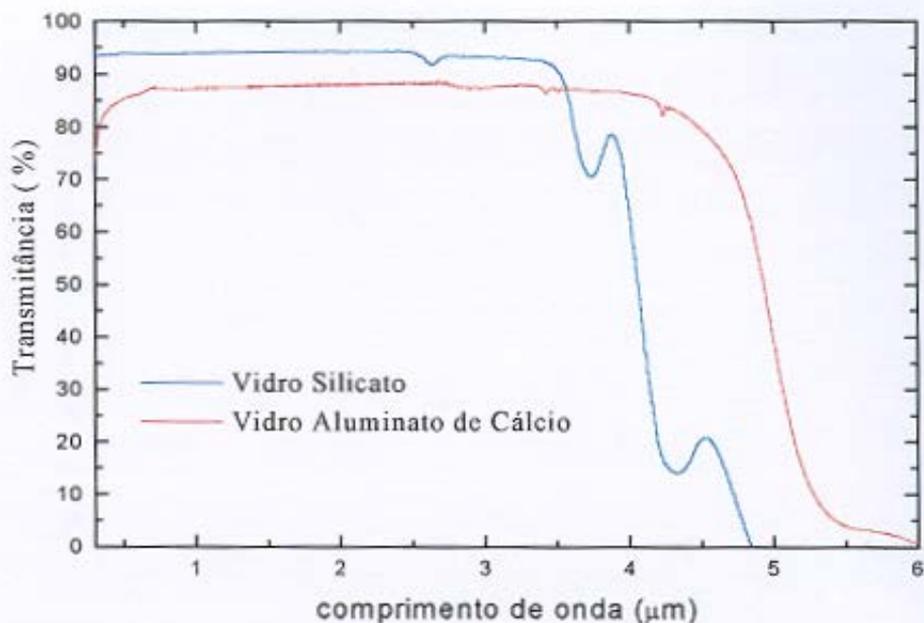


Figura 4.3 - Espectro de transmissão região do visível e infravermelho do vidro aluminato de cálcio com 2.3 mm de espessura e vidro silicato com 2.0 mm de espessura

As figuras 4.4 e 4.5 mostram os espectros de transmissão na região do visível do vidro aluminato de cálcio dopado com neodímio nas concentrações de 0.5 e 5.0 % (em peso), respectivamente. Podemos observar que conforme aumenta-se o teor de neodímio, as bandas de absorção tornam-se mais acentuadas, como esperado.

A figura 4.6 mostra o espectro de transmissão na região do infravermelho para uma amostra de vidro aluminato de cálcio dopado com 5.0% de Nd_2O_3 . Podemos observar nesta figura duas bandas de absorção devido ao neodímio, uma em 1.6 μm, equivalente a transição $^4I_{15/2}$, e outra em 2.4 μm, equivalente a transição $^4I_{13/2}$.

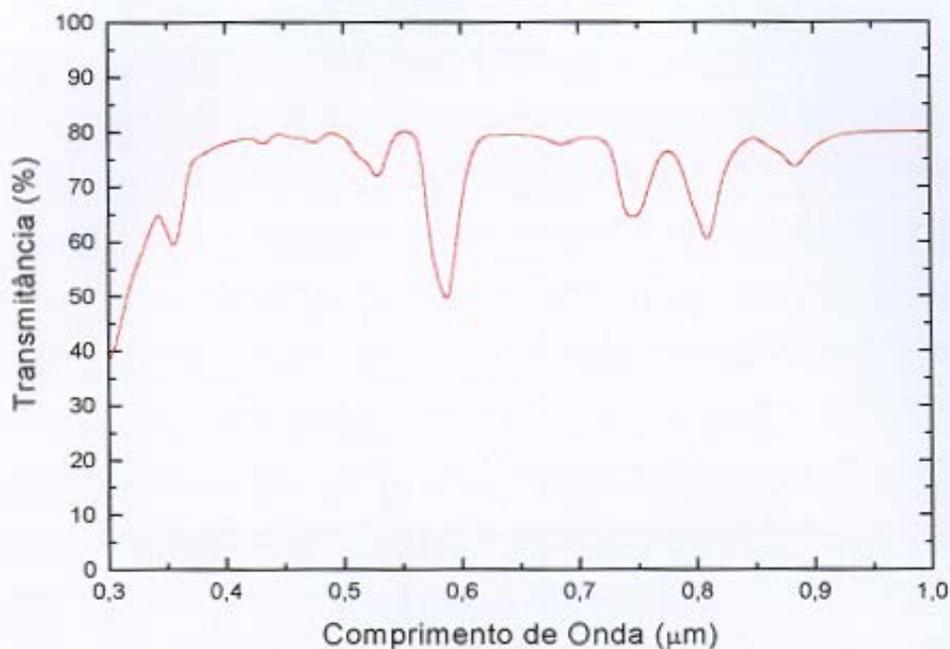


Figura 4.4 - Espectro de transmissão na região do visível do vidro aluminato de cálcio dopado com 0.5% de Nd_2O_3 . Espessura 4.55 mm.

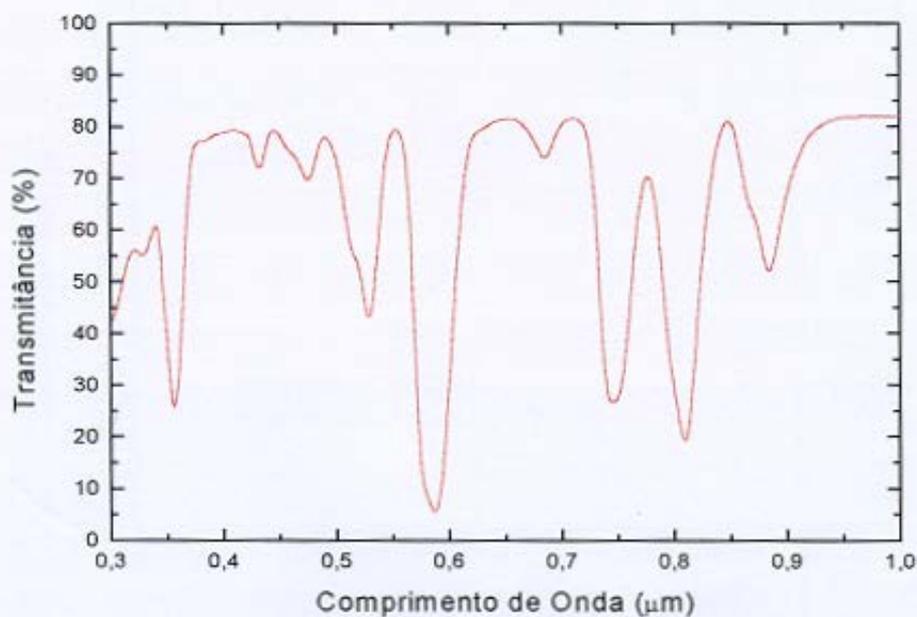


Figura 4.5 - Espectro de Transmissão na região do visível do vidro aluminato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3 . Espessura 2.15 mm.

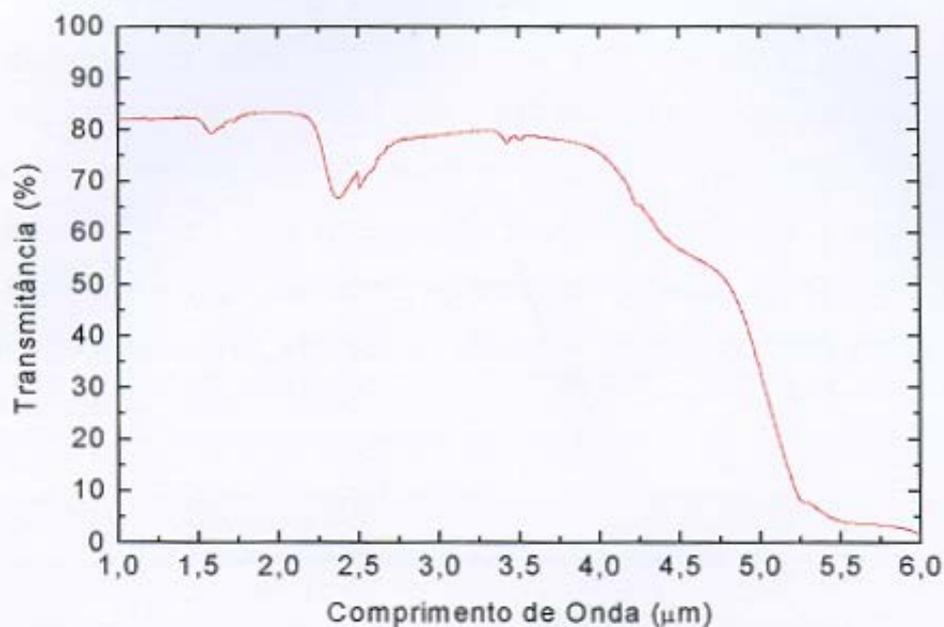


Figura 4.6 - Espectro de transmissão na região do infravermelho do vidro aluminato de cálcio dopado com 5.0 % de Nd_2O_3 . Espessura 2.15 mm.

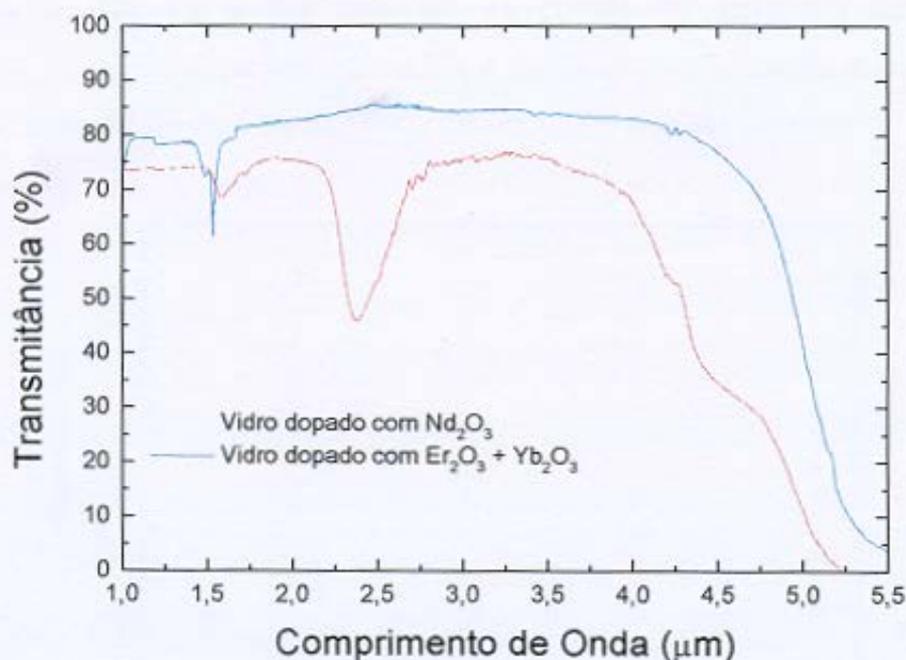


Figura 4.7 - Espectro de transmissão na região do infravermelho do vidro aluminato de cálcio de amostras dopados com 4.0 de Nd_2O_3 , 3,38 mm (curva em vermelho) e com 2.0% Er_2O_3 + 2.0% de Yb_2O_3 , 2,6 mm (curva em azul).

Na figura 4.7 temos os espectros de transmissão de duas amostras de vidros aluminato de cálcio, um dopado com 4.0% de Nd_2O_3 , e outro dopado com 2.0% de Er_2O_3 e co-dopado com 2.0% de Yb_2O_3 . Podemos observar que no caso do vidro dopado com érbio e co-dopado com itérbio, não ocorre absorção em $2.5 \mu\text{m}$. Esta comparação é importante porque a primeira vista poderia-se pensar que esta banda de absorção pudesse ser devido à água, o que não é verdade, uma vez que as amostras foram preparadas sob o mesmo regime de vácuo.

4.3.2. Absorbância e Luminiscência

Utilizando a equação 4.2 podemos escrever o coeficiente de absorção

óptica α como:

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{T}{(1-R)^2} \right) \quad (4.3)$$

As figuras 4.8 e 4.9 mostram as curvas de absorção dos vidros aluminato de cálcio dopadas com 0.5% e 5.0% de Nd_2O_3 , estão indicados os níveis de energia ao qual cada banda de absorção está associada.

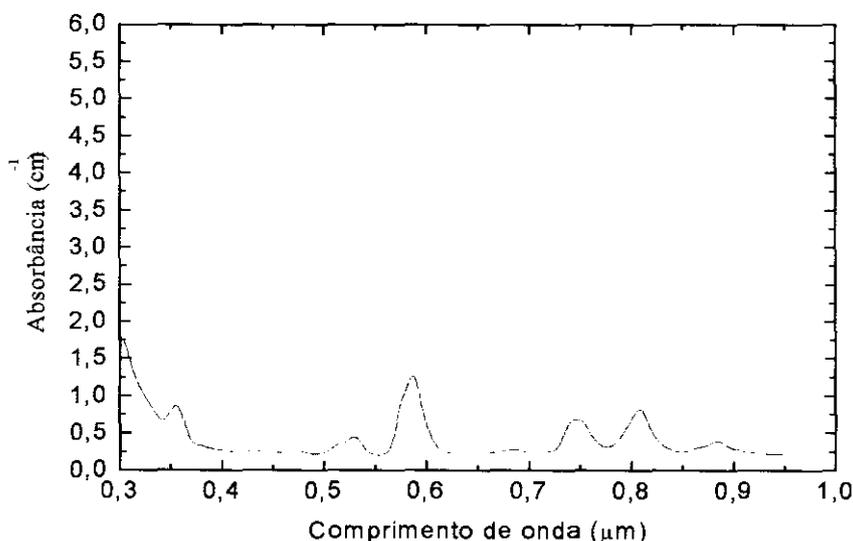


Figura 4.8 - Espectro de Absorbância do vidro aluminato de cálcio dopado com 0.5 % de Nd_2O_3 .

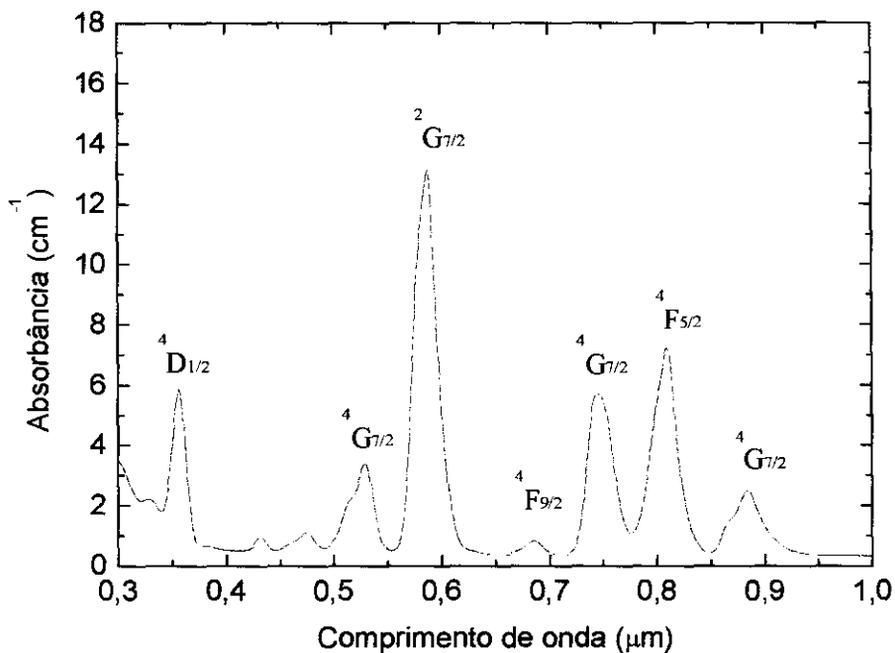


Figura 4.9 - Espectro de Absorção do vidro aluminato de cálcio dopado com 4.5% de Nd_2O_3 . Espessura 2.09 mm

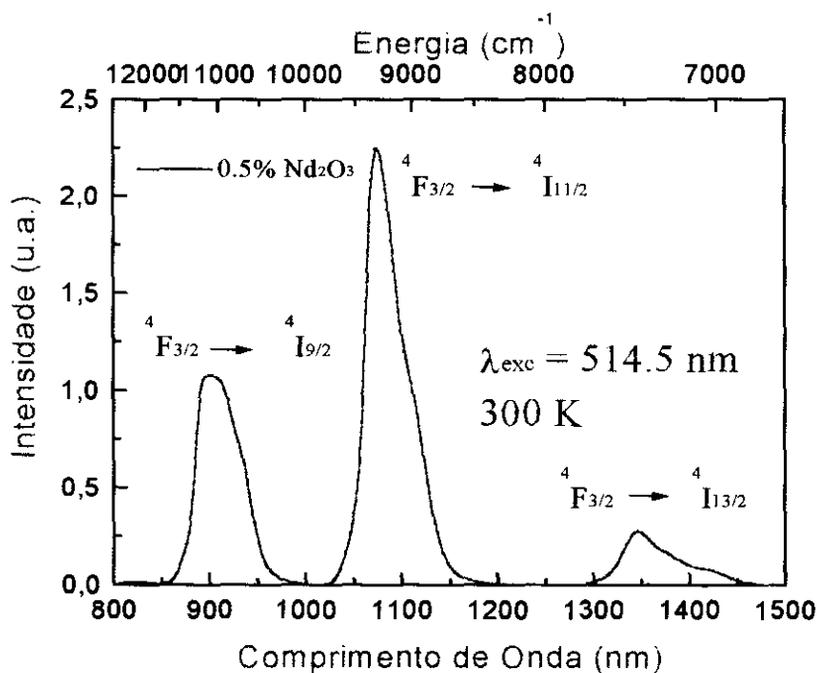


Figura 4.10 - Luminiscência no infravermelho para o vidro aluminato de cálcio dopado com diversas concentrações de Nd_2O_3 .

A figura 4.10 mostra os resultados obtidos para a luminescência dos vidros aluminato de cálcio dopados com neodímio. Para o feixe do laser de excitação em 514 nm, podemos observar três bandas de luminescência: em 910.7 nm, referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$; em 1075 nm, referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; e em 1346 nm, referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

4.4. Refratometria

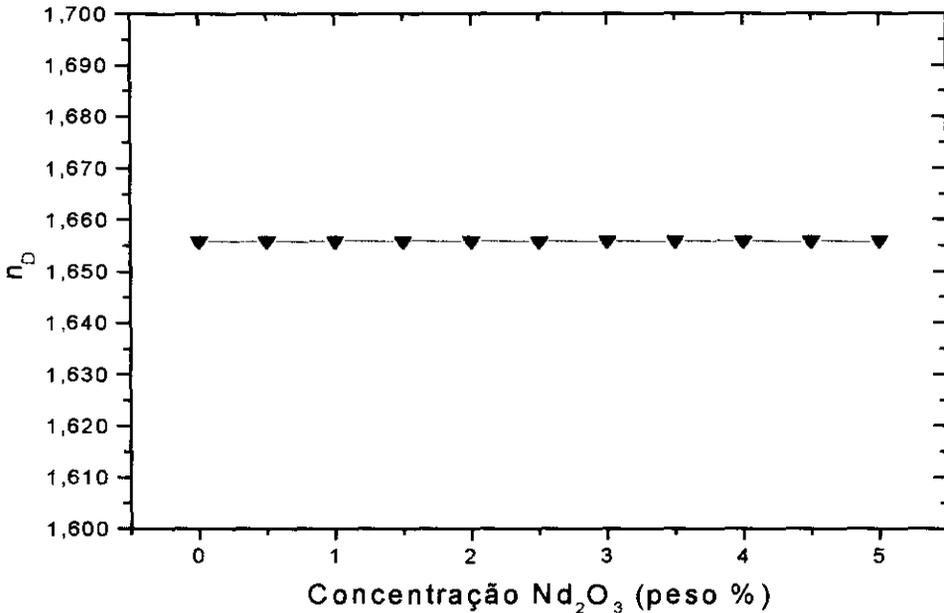


Figura 4.11 - Comportamento do índice de refração em função do aumento do teor de dopante.

Obteve-se os valores do índice de refração utilizando-se um refratômetro da marca Carl Zeiss, modelo Abbe Refrater, no comprimento de onda correspondente à banda D do sódio, $\lambda = 589.3$ nm. Os resultados obtidos são mostrados na figura 4.11. Podemos observar que não há variação no comportamento de n_D conforme aumenta-se o teor de dopante, ou seja $n_D = 1.656$, para todas as amostras. Este valor para os vidros silicatos é $n_D \cong 1.45$ e para os vidros borosilicatos é $n_D \cong 1.52$, dependendo da composição. O índice de refração para o sistema aluminato de cálcio em trabalhos da literatura varia

de $n_D = 1.5$ até $n_D = 1.7$, naturalmente dependendo da composição [Oprea et al., 1991; Higby et al., 1990; Huang e Behrman, 1990].

4.5. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

4.5.1. Introdução

A análise térmica é uma área que integra o estudo de diversas propriedades dos materiais em função da temperatura. De maneira geral, um experimento de análise térmica consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado à medida em que a temperatura vai mudando [Mackenzie, 1970].

Devido à generalidade do termo “análise térmica”, por este nome responde toda a família de técnicas de termoanálise, as quais podem ser classificadas em 5 grupos distintos:

- ◇ As **gravimétricas**, sensíveis à mudança de peso;
- ◇ As **dilatométricas**, sensíveis às mudanças dimensionais (comprimento, volume, área);
- ◇ As **calorimétricas**, sensíveis à mudança de entalpia, ou seja, sensível ao calor de reações e à mudança do calor específico $C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$;
- ◇ As **gasiométricas**, que detectam reações envolvendo gases, como adsorção ou dessorção de gases, reações com gases ativos (O_2 , N_2 , H_2 , ...), emissão de sub-produtos de reações gasosas, etc.
- ◇ As que seguem algum parâmetro eletromagnético em função da temperatura (condutividade elétrica ou térmica, magnetização, supercondutividade...)

4.5.2. A Análise Térmica Diferencial: DTA

A Análise Térmica Diferencial (DTA - Differential Thermal Analysis) é a técnica que consiste no aquecimento (e/ou resfriamento) a uma taxa constante da substância analisada (amostra) e de um material de referência, ambos sob condições térmicas idênticas. Durante este processo é registrada a diferença de temperatura entre os dois espécimes em função da temperatura da substância, ou em função do tempo. A curva dos dados obtidos é chamada de **diferencial térmica** ou **curva de DTA**.

Se a substância for termicamente ativa no intervalo de temperatura durante a análise, observaremos um pico ou uma série deles, cada um correspondendo a um tipo de reação. A posição do pico revela a temperatura da reação e a área deste está relacionado à energia envolvida na reação. A figura 4.12 mostra a representação esquemática da **curva de DTA** para uma substância passando por duas reações, a primeira endotérmica e a segunda exotérmica. O eixo das abscissas corresponde à temperatura da substância analisada e o eixo das ordenadas corresponde à diferença de temperatura ΔT entre a substância e a referência. Durante a reação endotérmica a substância analisada absorve calor e, por isso, acaba ficando menos quente do que a referência. A diferença de temperatura ΔT neste caso é negativa. Numa reação exotérmica ocorre exatamente o oposto e, conseqüentemente, ΔT será positivo.

Os segmentos AB e DE na figura 4.12 são chamados de *linha de base*, e nestes segmentos não ocorrem reações, uma vez que a amostra é aquecida a mesma taxa do material de referência e $\Delta T = 0$. O segmento BCD é chamado de *pico*. O ponto B é o *início do pico* e o ponto D é o *fim do pico* e a temperatura no ponto C é a *temperatura de pico*. CF e BD são respectivamente, a *altura do pico* e a *largura do pico* e a área compreendida por BCDFB é a *área do pico*.

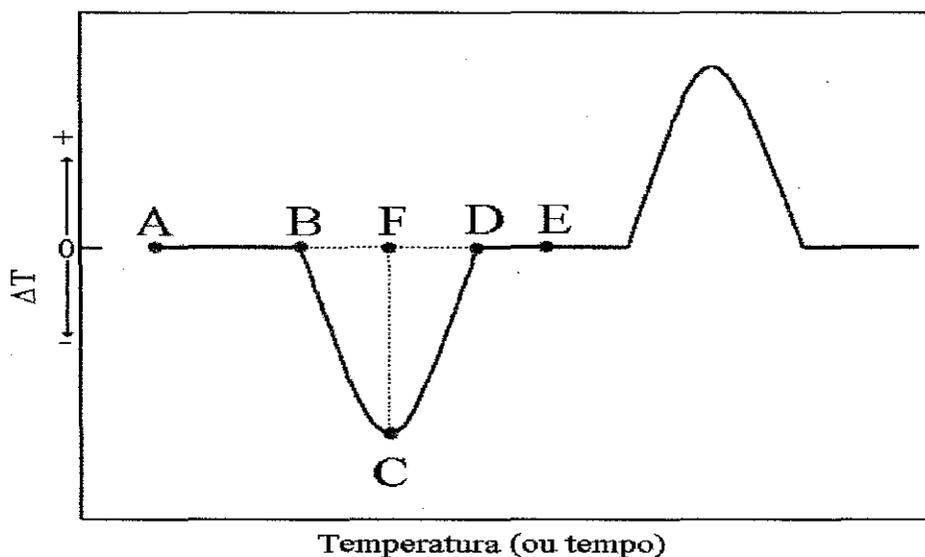


Figura 4.12 - Representação esquemática de uma curva de DTA

Durante a reação endotérmica, a amostra estará a cada instante absorvendo mais calor do que a referência, uma vez que a diferença de temperatura entre a amostra e o forno durante a reação é ΔT graus maior do que a diferença de temperatura entre a referência e o forno. No ponto C, o calor extra absorvido pela amostra consegue compensar o calor consumido pela reação endotérmica e a taxa de aquecimento da amostra volta a ser igual à taxa de aquecimento da referência. Contudo, isto não quer dizer que no ponto C a reação foi completada. O fim da reação se dá de fato em algum ponto entre C e D e, transcorrido algum tempo após o fim da reação, a diferença $\Delta T = 0$ é novamente reestabelecida no ponto D.

Devido à dinâmica natural do método, a interpretação das diferentes partes do pico não é imediata, como pode parecer à primeira vista, porém algumas sutilezas requerem um pouco de atenção. Primeiramente, uma linha base com $\Delta T = 0$ só é obtida na prática se a amostra e a referência, ambas submetidas a regimes idênticos, tiverem iguais características de transferência de calor, isto é, se ambas tiverem igual difusividade térmica D . Vale aqui mencionar que a difusividade térmica está relacionada com as outras constantes térmicas por $D = \frac{K}{\rho c}$, em que K , ρ e c são respectivamente a

condutividade térmica, a densidade e o calor específico da substância. Além disso, o calor específico da amostra após uma reação é inevitavelmente diferente do calor específico antes da reação. Isto faz com que as linhas bases antes e após a reação fiquem normalmente deslocadas entre si, a menos que aconteça uma compensação na condutividade térmica da amostra.

Um fator que altera fortemente a interpretação dos pontos do pico, além de provocar sensível mudança na forma das curvas, é o posicionamento dos termopares na amostra e na referência. Eles podem ser posicionados dentro dos espécimes, na superfície destes, em algum ponto próximo aos espécimes ou, até mesmo, numa combinação favorável destas posições. Desta forma, o ponto B da figura 4.12, por exemplo, somente irá indicar o real início de uma reação se o termopar estiver posicionado em contato direto com a superfície da amostra. Os pontos C e D, por outro lado, nunca irão representar o fim de uma reação, embora sob certas circunstâncias ambos possam ser aproximados como tal. Em todo caso, qualquer que seja a disposição de termopares utilizados, é importante que ela seja sempre bem declarada.

4.5.3. Análise Termogravimétrica: TG

A análise termogravimétrica (**TG** - thermogravimetric Analysis) consiste na medição da massa de uma substância quando sujeita a um aumento de temperatura controlado. A substância pode tanto perder massa devido à dissociação de moléculas em gases, quanto ganhar massa devido à absorção de gases, por exemplo, oxigênio. A figura 4.13 mostra a representação esquemática de uma **curva de TG**.

Todas as definições a seguir referem-se a um processo de estágio único, figura 4.13. Para processo de multi-estágio podemos considerar como resultado de uma série de processos de estágio único.

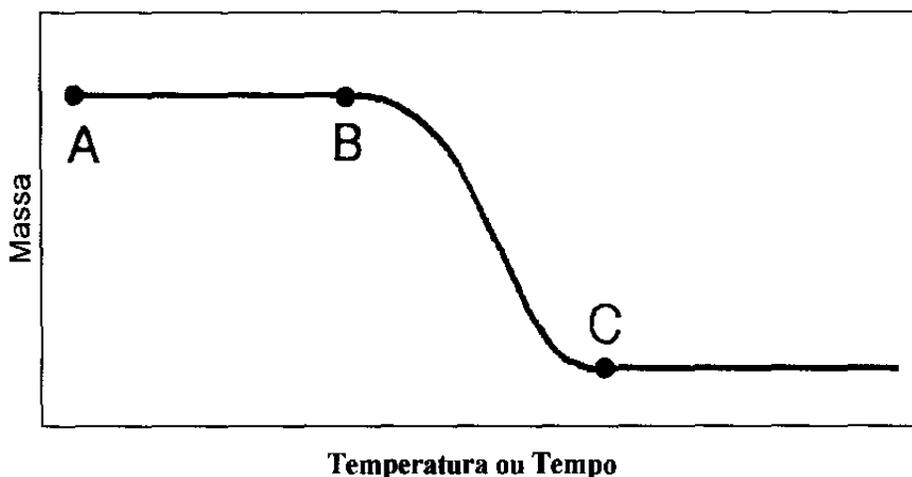


Figura 4.13 - Representação esquemática de uma curva de TG

Na figura 4.13 o segmento AB é chamado de *patamar*: é a parte da curva de TG onde a massa é essencialmente constante. A *temperatura inicial*, T_i , ponto B, é a temperatura na qual a mudança cumulativa de massa atinge a magnitude em que a termobalança é capaz de detectá-la. A *temperatura final*, T_f , ponto C, é a temperatura na qual a mudança do peso cumulativo atinge um mínimo. O *intervalo de reação* é diferença de temperatura entre T_f e T_i , como definido acima.

4.5.4. Resultados Obtidos Através DTA e TG.

Para os experimentos de DTA e TG utilizamos o equipamento Simultaneous Thermal Analyzer, marca Netzsch, modelo STA 409-EP, que atinge temperatura máxima de 1350 °C na amostra. O termopar utilizado é constituído de Pt10% Rh-Pt, com sensibilidade de temperatura entre 0 a 1700 °C. Para estes experimentos, as amostras de vidros foram quebradas em pequenos pedaços (bulk), pesados em balança analítica e colocados em cadinhos de alumina. A referência utilizada foi um cadinho de alumina vazio. A taxa de aquecimento foi de 10 °C por minuto, em atmosfera ambiente. A tabela abaixo mostra os eventos térmicos obtidos para o sistema aluminato de cálcio.

Tabela IV.1 - Eventos térmicos para o sistema $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ através DTA (T em $^\circ\text{C}$)

Composição	m	T_g	T_x	T_p	T_f	T_{fp}	$T_x - T_g$	K_g
base	85	809	1037	1077	1292	1326	228	0.89
2.0 wt. Nd_2O_3	267	785	1017	1049	1290	1326	232	0.85
3.5 wt. Nd_2O_3	95	785	1008	1049	1290	1321	223	0.79
5.0 wt. Nd_2O_3	138	779	1003	1049	1285	1319	224	0.79

Aqui m é a massa da amostra em miligramas, T_g (glass transformation temperature) é a temperatura de vitrificação, T_x é a temperatura de cristalização onset, T_p é a temperatura de cristalização de pico, T_f é a temperatura de fusão, T_{fp} temperatura de fusão de pico (valores das temperaturas em $^\circ\text{C}$), K_g é o parâmetro de Hruby dado pela equação:

$$K_g = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$$

Um curto intervalo de temperatura $T_x - T_f$ neste parâmetro, de acordo com a literatura, indica que a fase cristalina formada em T_x tem um ponto de fusão relativamente baixo, conseqüentemente o material fundido tem uma temperatura de solidificação relativamente baixa (solidus). Esta circunstância é favorável à formação de vidro. Levando isto em consideração Hruby [1972] formulou três regras clássicas:

1. Todos os vidros na temperatura T_g estão em estados estruturais comparáveis.
2. O intervalo $T_x - T_g$ é diretamente proporcional à tendência de formação de vidro.
3. O intervalo $T_f - T_x$ é indiretamente proporcional à tendência de formação de vidro.

Segundo Hruby, se o valor de K_g estiver em torno de 0.1, a preparação do vidro é muito difícil e requer um controle rigoroso da maioria das condições experimentais, necessitando de uma taxa de resfriamento na ordem de 10^2 $^\circ\text{C}/\text{s}$. Se o valor de K_g for igual a 0.5, a formação de vidro será facilmente obtida somente pelo resfriamento livre do material fundido em ar. Para valores

acima de K_g igual a 1.0 ou mais tem-se um vidro com estrutura polimérica com alto peso molecular.

A diferença entre as temperaturas de cristalização "onset" e temperatura de vitrificação, $T_x - T_g$ é freqüentemente usada para prever ou explicar a tendência da estabilidade em vidros [Shelby e Lord, 1995; Weinberg, 1994]. Para o sistema aluminato de cálcio a diferença ($T_x - T_g$) é relativamente alta (~200 °C). Isto é inesperado para um sistema que possui tendência à devitrificação. Em nosso estudo K_g ficou acima de 0.5, entretanto a obtenção de vidro foi possível somente com o "quenching". Da nossa experiência na preparação destes vidros pudemos notar que um aumento de apenas 0.5 % (em peso) de Nd_2O_3 provocava a cristalização. Isto indica que este parâmetro para o caso dos vidros aluminato de cálcio não é confiável para prever a habilidade de formação de vidro; isto também foi concluído por [Weinberg, 1994; King, 1996].

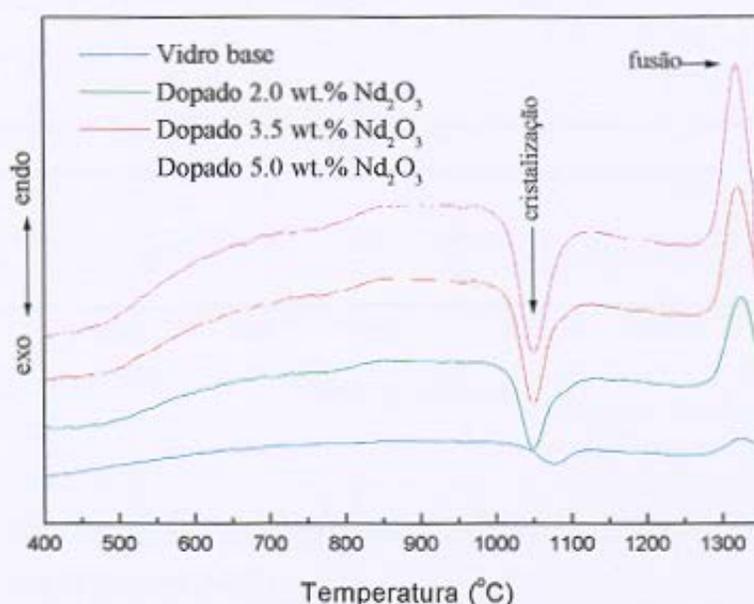


Figura 4.14 - Curvas de DTA para amostras de vidro aluminato de cálcio dopadas em diferentes concentrações de neodímio.

A figura 4.14 mostra as curvas obtidas através da análise térmica diferencial (DTA). Podemos observar que a temperatura de cristalização

diminui quando aumentamos a concentração de neodímio. A figura 4.15 mostra as curvas obtidas através da análise térmica gravimétrica (TG). Pode-se observar que não há perda e nem ganho de massa durante o processo de aquecimento, indicando que o vidro permaneceu estável, este fator é importante para um material que servirá de cavidade para laser onde o ambiente é hostil devido às altas temperaturas a que deverá ficar.

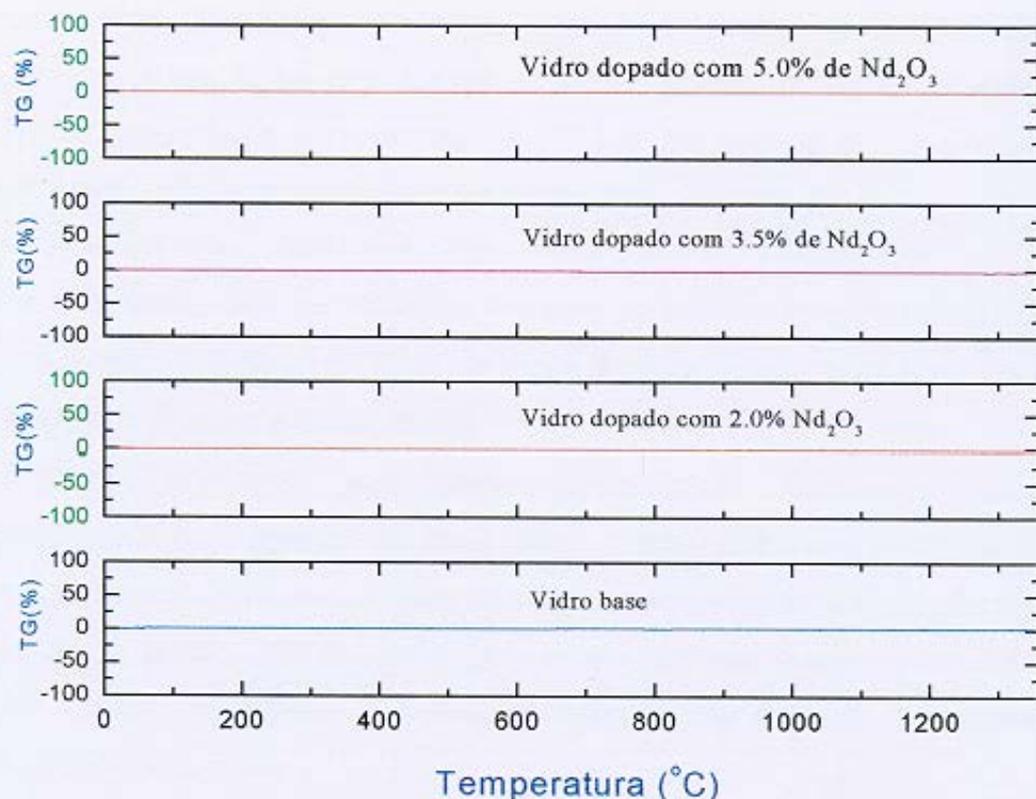


Figura 4.15 - Curvas de TG para diversas amostras de vidro aluminato de cálcio dopadas com Nd₂O₃.

5. A ESPECTROSCOPIA DELENTE TÉRMICA

5.1. Introdução

O efeito de lente térmica foi observado por Gordon et al. [1965] nos Laboratórios da Bell Telephone. O efeito observado, na ordem de poucos segundos, consistia no aumento e no decréscimo de transientes quando corantes eram introduzidos dentro da cavidade resonante de um laser de He-Ne operando em 632.8 nm. Efeitos similares, porém de menor intensidade, foram também observados em alguns sólidos. Na década de 70 o efeito de lente térmica pôde ser observado extra cavidade. A partir daí as configurações experimentais foram sendo alteradas, desde a que utiliza um único feixe laser, até a que utiliza dois feixes lasers na configuração de modo descasado, na qual o diâmetro do feixe do laser de prova é maior do que o do feixe do laser de excitação [Power e Salin, 1988].

Nos primeiros experimentos realizados utilizou-se arranjos experimentais com apenas um feixe laser, usado tanto para excitação como prova. O conseqüente uso de dois feixes, um para produzir a excitação e outro como prova, possibilitou aumentar tanto a sensibilidade quanto a versatilidade desta técnica, permitindo a análise simultânea da amostra em diferentes comprimentos de onda.

O efeito de lente térmica é criado quando o feixe do laser excitação passa pela amostra, e a sua energia, ao ser absorvida pelo meio, é convertida em calor, produzindo aquecimento na região iluminada, e como a intensidade do feixe é maior em seu centro, uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo variação do índice de refração em função do aquecimento dn/dT . Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser de prova. Esta mudança depende do coeficiente de absorção óptica, da polarizabilidade, do coeficiente de expansão térmica e da condutividade térmica do material analisado [Baesso et al., 1992].

O desenvolvimento do efeito de lente térmica ocorre em tempos da ordem de milisegundos, que é o tempo necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado. Na maioria dos líquidos o índice de refração muda com a temperatura devido à diminuição da sua densidade na região iluminada. Neste caso, como dn/dT é negativo, a lente térmica provoca divergência do feixe laser. Em sólidos dn/dT pode ser tanto positivo quanto negativo, dependendo da composição da amostra. Para o caso de amostras com alta mudança de polarizabilidade com a temperatura, dn/dT é positivo, conseqüentemente, a lente térmica gerada provoca a convergência do feixe laser ao passar pela amostra.

A partir da utilização de um pequeno orifício posicionado na frente de um fotodiodo a intensidade do centro do feixe pode ser monitorada e associada à absorção do material, permitindo assim a determinação quantitativa de suas propriedades termo-ópticas tais como: difusividade, variação do caminho óptico, e eficiência quântica para materiais luminescentes [Baesso et al., 1997].

Esta técnica tem sido utilizada com sucesso em estudos de soluções com concentração de impurezas muito baixa. O limite de detecção alcançado para o coeficiente de absorção óptica é de 10^{-7} cm^{-1} , sensibilidade quatro ordens de grandeza maior do que a espectroscopia convencional de transmissão que é de 10^{-3} cm^{-1} . A configuração utilizada para a técnica de Espectroscopia de Lente Térmica (TLS - Thermal Lens Spectroscopy) no modo descasado consiste de dois feixes lasers, um para excitação tendo a cintura na amostra, e outro de prova tendo a amostra na sua posição confocal, o qual é afetado pela lente térmica criada em função da absorção de calor. O ângulo de inclinação entre os dois feixes, uma inovação recente no sistema, facilita o alinhamento e reduz a quantidade de elementos ópticos na montagem. Além disso, a utilização de filtros na frente do detector elimina sinais indesejáveis do laser de excitação no fotodiodo. Esta configuração é a mais sensível já encontrada, e só começou a ser utilizada em estudos quantitativos de sólidos, vidros e polímeros, nos últimos três anos [Baesso et al., 1994].

Neste capítulo estudaremos os efeitos de lente térmica provenientes do aumento da concentração de neodímio nas amostras de vidros aluminato de cálcio com pouca sílica. Apresentaremos um novo método para medir a eficiência quântica de materiais fluorescentes utilizando a técnica de TLS.

5.2. Características de um Feixe Gaussiano

Um feixe de luz emitido de um laser com perfil de intensidade Gaussiano é chamado de "Modo Fundamental" ou modo TEM_{00} . O decréscimo da amplitude do campo com a distância r do eixo no feixe Gaussiano é descrito pela equação [Koechner, 1996]:

$$E(r) = E_0 \exp\left(\frac{-r^2}{\omega^2}\right) \quad (5.1)$$

Assim, a distribuição da densidade de potência é:

$$I(r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right) \quad (5.2)$$

A quantidade ω é a distância radial na qual a amplitude do campo cai de $1/e$ do seu valor sobre o eixo e a densidade de potência diminui a taxa de $1/e^2$ do seu valor axial. O parâmetro ω é freqüentemente chamado de raio do feixe ou "spot size", e 2ω , o diâmetro do feixe. A fração da potência total de um feixe Gaussiano que está contido na abertura radial de $r = \omega$, $r = 1.5\omega$, e $r = 2\omega$ é 86.5%, 98.9% e 99.9%, respectivamente. Se um feixe Gaussiano passar por uma abertura radial de 3ω , somente 10⁻⁶% da potência do feixe será perdida devido à obstrução.

Se considerarmos agora a propagação de um feixe Gaussiano, podemos notar que, embora a distribuição de intensidade seja Gaussiana em toda seção reta do feixe, a largura do perfil de intensidade muda ao longo do eixo de propagação. O feixe Gaussiano reduz-se a um diâmetro mínimo $2\omega_0$ na cintura do feixe, onde a fase da frente de onda é planar. Se medirmos a largura do feixe a uma distância z desta cintura, a lei de expansão para o feixe

assume uma forma simples. O raio do feixe a uma distância z da cintura do feixe expande-se como uma hipérbole, que tem a forma:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (5.3)$$

estando sua assíntota inclinada por um ângulo de $\theta/2$ em relação ao eixo, conforme mostra a figura 5.1, e define o ângulo num campo distante de divergência do feixe emergente. O ângulo de divergência total para o modo fundamental é dado por:

$$\theta = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi \omega_0} = 1.27 \frac{\lambda}{2\omega_0} \quad (5.4)$$

Destas considerações, em distâncias suficientemente afastadas, o raio do feixe aumenta linearmente com z , e o feixe diverge num cone constante de ângulo θ . O ponto mais interessante aqui é que, quanto menor o raio do feixe ω_0 na cintura, maior será a sua divergência.

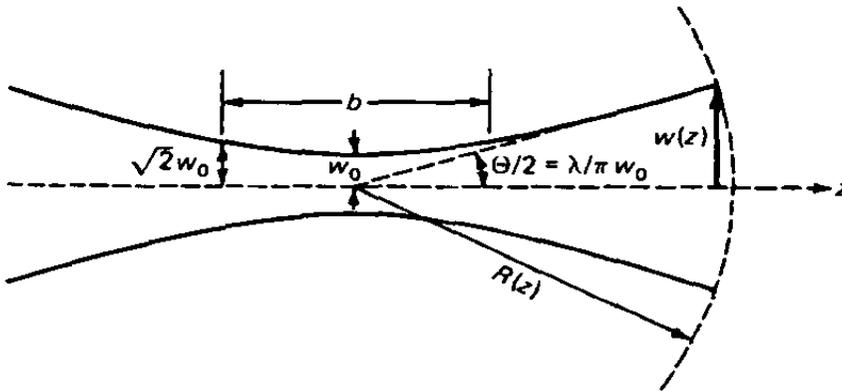


Figura 5.1 - Contorno de um feixe Gaussiano [Koechner, 1996].

Em distâncias suficientemente afastadas da cintura do laser, a onda tem uma frente de onda esférica, parecendo emanar de um ponto sobre o eixo do feixe na cintura. Se $R(z)$ for o raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo em z , então:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (5.5)$$

É importante notar que no feixe Gaussiano a frente de onda tem a mesma fase através de toda superfície.

Às vezes as propriedades do feixe de modo TEM₀₀ são descritas especificando um parâmetro confocal

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}, \quad (5.6)$$

b sendo a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $\omega(z) = \sqrt{2} \omega_0$, e Z_c a distância confocal do feixe do laser, figura 5.1.

5.3. Modelo descasado de Lente Térmica

Na medição de lente térmica do modelo descasado, figura 5.2, a amostra é iluminada por um feixe laser (feixe de excitação) Gaussiano TEM₀₀. O aumento de temperatura é produzido por um decaimento não radiativo seguido da absorção da energia óptica. A mudança no índice de refração com a temperatura produz um elemento óptico na amostra, semelhante a uma lente, chamada assim *lente térmica*.

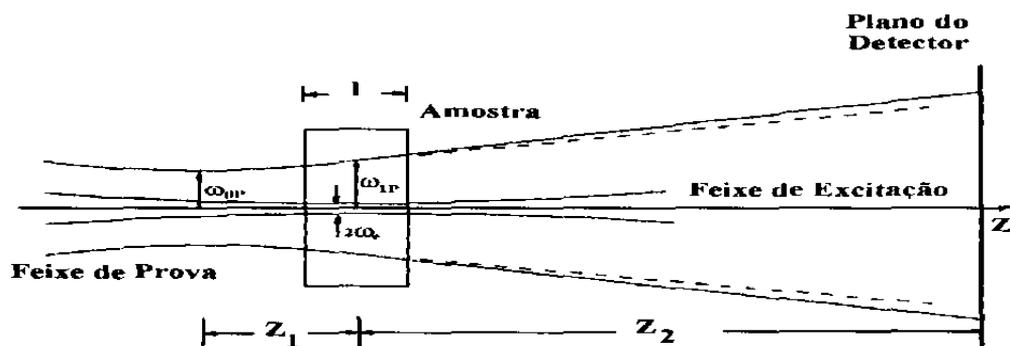


Figura 5.2 - Representação esquemática da posição geométrica dos feixes lasers no modelo descasado no experimento de lente térmica com dois feixes [Shen et al., 1992].

A propagação de um fraco feixe de laser (feixe de prova), co-linear ao feixe de excitação, ao passar pela amostra será afetado pela lente térmica gerada pelo feixe de excitação, resultando na variação da sua intensidade no

centro do feixe num campo distante. A posição da cintura do feixe de prova é tomado como a origem ao longo do eixo Z [Shen et al., 1992].

A amostra de comprimento l está localizada em Z_1 , e o plano do detetor é posicionado em $Z_1 + Z_2$. A cintura do feixe de prova é ω_{op} , os raios dos feixes de prova e excitação são respectivamente ω_{1p} e ω_e .

Na espectroscopia de lente térmica o aumento de temperatura é uma das variáveis mais importantes, porém o seu valor absoluto é difícil de ser calculado usando tanto o modelo teórico de lente térmica aberrante quanto o modelo teórico parabólico, uma vez que ambos consideram a amostra com dimensões infinitas, onde o equilíbrio da lente térmica não poderia ser alcançado. Uma boa revisão bibliográfica dos vários modelos teóricos pode ser encontrada na tese de mestrado de Pereira [1997], IFGW-UNICAMP. Entretanto, no modelo descasado de lente térmica a diferença de fase, que dá informações sobre ΔT na amostra, pode ser calculado usando condições de contorno na direção radial, valendo esta suposição para distâncias pelo menos 2.5 vezes maior que ω_{1p} . Para utilizarmos o modelo que considera a amostra com dimensões infinitas os experimentos devem obedecer as seguintes suposições [Shen et al., 1992]:

- i) A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal;
- ii) As dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe de excitação ω_e .
- iii) A potência absorvida pela amostra deve ser baixa, a fim de evitar correntes de convecção na amostra (caso de líquidos);
- iv) dn/dT deve ser constante no interior da amostra.

O desenvolvimento teórico do modelo de lente térmica 2D infinita segue três passos básicos, estando aí implícito as suposições anteriores:

1. Determinação do aumento local de temperatura $\Delta T(r, t)$;
2. Determinação da mudança do índice de refração dn/dT , devido à variação $\Delta T(r, t)$;

3. Determinação da intensidade do campo elétrico resultante no detetor $I(t)$, via teoria de difração de Fresnel.

5.4. Determinação do aumento de temperatura na amostra

O aumento local $\Delta T(r,t)$ de temperatura é determinado quando se obtém a solução da equação de difusão de calor em um meio isotrópico. O calor gerado pelo feixe de excitação, por unidade de comprimento por unidade de tempo, entre r e $r + dr$ na amostra, pelo feixe de excitação, é

$$Q(r) = 2\pi A I(r) r dr \quad (5.7)$$

sendo A o coeficiente de absorção da amostra (cm^{-1}) e $I(r)$ a intensidade do laser de excitação. A equação de transferência de calor e condições de contorno são [Gordon et al., 1965] e [Carslaw e Jaeger, 1959]:

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k\nabla^2 [\Delta T(r,t)] = Q(r), \quad (5.8a)$$

$$\Delta T(r,0) = 0, \quad (5.8b)$$

$$\Delta T(\infty, t) = 0 \quad (t > 0), \quad (5.8.c)$$

sendo c , ρ e k o calor específico ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$), densidade (g cm^{-3}) e a condutividade térmica ($\text{J S}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$) da amostra, respectivamente. A solução da equação (5.8a) é dada por Gordon et al. [1965],

$$\Delta T(r,t) = \int_0^{\infty} \int_0^l Q(r') G(r,r',t') dt' dr', \quad (5.9)$$

em que $G(r,r', t')$ é a função de Green dada por Carslaw e Jaeger [1959],

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4 \pi k t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4 D t'}\right) J_0\left(\frac{r r'}{2 D t'}\right) \quad (5.10)$$

em que $D = k / \rho c$ é a difusividade térmica ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) da amostra e J_0 é a função de Bessel modificada. Substituindo na equação (5.2) I_0 por $\frac{2P_e}{\pi \omega_e^2}$ e combinando com as equações (5.7), (5.9) e (5.10), o aumento de temperatura $\Delta T(r, t)$ na amostra produzida pelo feixe do laser de excitação pode ser expressado como **[Gordon et al., 1965; Sheldon et al., 1982]**

$$\Delta T(r, t) = \frac{2 P_e A_e}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c} \right)} \right) \exp\left(-\frac{2r^2 / \omega_e^2}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c} \right)} \right) dt', \quad (5.11)$$

em que

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}, \text{ é a constante de tempo térmica característica.}$$

5.5. Gradiente do Índice de Refração e Diferença de Fase do Feixe de Prova

A variação do índice de refração da amostra com a temperatura pode ser escrita como:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (5.12)$$

que é uma função do raio e tempo, e atua como um elemento óptico, causando uma diferença de fase do feixe **[Baesso et al., 1994]**.

Para uma amostra homogênea o comprimento do caminho óptico $s(r, t)$ é uma função da temperatura T ;

$$s(T) = n(T)l(T) \quad (5.13)$$

A variação do caminho óptico relativo entre os planos de incidência e saída após a absorção da energia do laser de excitação em relação ao eixo, mostrado na figura 5.3, é

$$\Delta s(r,t) = n(r,t) l(r,t) + [\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)] - n(0,t) l(0,t) \quad (5.14)$$

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

$$\Delta l(r,t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T(r,t) \quad (5.15)$$

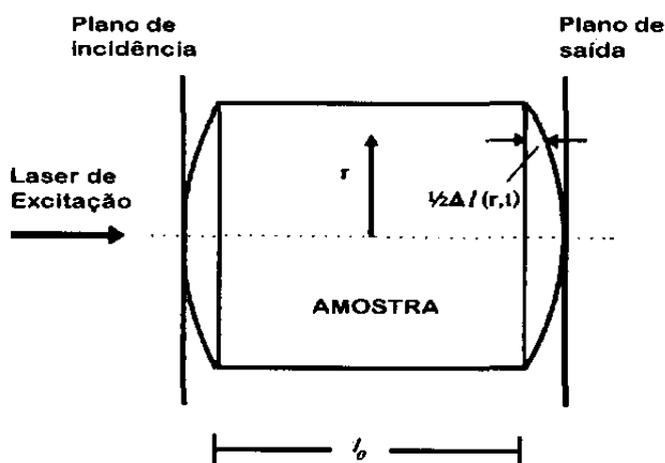


Figura 5.3 - Representação esquemática da mudança do comprimento do caminho óptico depois da absorção da energia do feixe de excitação [Baesso et al., 1994].

expandindo em série de Taylor, temos:

$$\Delta s(r,t) = l_0 \left[\frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] [\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)] \quad (5.16)$$

em que l_0 é a espessura da amostra e n_0 o seu índice de refração na temperatura inicial T_0 , e

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \right) \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \quad (5.17)$$

é o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico na amostra. O primeiro termo da equação (5.17) representa a mudança na espessura da amostra e o segundo termo a mudança do índice de refração. O uso de ds/dT em lugar de dn/dT é devido ao fato de que consideramos aqui a contribuição da mudança da espessura da amostra [Shen et al, 1992].

A propagação do feixe de prova através da lente produzirá uma leve distorção na frente de onda. Esta distorção pode ser expressada como uma diferença de fase adicional, que pode também estar associada com a mudança no comprimento do caminho óptico em relação ao eixo.

$$\begin{aligned} \frac{\Phi \lambda_p}{2\pi} &= l_0 \left[\frac{n_0 - 1}{n_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \\ &= l_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \end{aligned} \quad (5.18)$$

sendo Φ a diferença de fase induzida quando o feixe de prova passa pela lente térmica, λ_p o comprimento do feixe de prova, n_0 o índice de refração a temperatura inicial e dn/dT é a mudança do índice de refração com a temperatura (K^{-1}). Substituindo a equação (5.11) na equação (5.18), Φ pode ser escrito como:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt' \quad (5.19)$$

em que

$$\theta = \frac{P_e A l}{K \lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (5.20)$$

5.6. Propagação do feixe de prova

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova Gaussiano TEM₀₀ na frente de uma amostra pode ser expressado como

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left[-j \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right], \quad (5.21)$$

sendo P_p a potência total do feixe de prova e R_{1p} o raio de curvatura do feixe de prova em Z₁. A amplitude complexa para o feixe de prova que emerge da amostra, que está sujeito a uma diferença de fase Φ devido à lente térmica é dado por [Sigman, 1971]

$$U_p(r, Z_1) = B \exp\left[-j \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right], \quad (5.22)$$

em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right). \quad (5.23)$$

Aqui a potência absorvida do feixe de prova pela amostra é assumida ser desprezível comparada com a potência do feixe de excitação.

O feixe de prova ao emergir da amostra propaga-se até o plano do detector e pode ser tratado usando a teoria de difração de Fresnel. Considerando somente o centro do "spot" do feixe de prova no plano do detector, a amplitude complexa do feixe de prova no centro, usando coordenadas cilíndricas, é então escrito como [Shen et al., 1992]

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^{\infty} U_p(r, Z_1) \exp\left(-j \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2}\right) r dr. \quad (5.24)$$

Fazendo

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2, \quad (5.25)$$

$$C = B \frac{j\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right), \quad (5.26)$$

Substituindo a equação (5.22) na equação (5.24), temos

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp\left\{-g - j \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} g + \Phi \right) \right]\right\} dg. \quad (5.27)$$

Para um feixe Gaussiano podemos ainda reescrever a equação (5.3) e a equação (5.5) como:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right], \quad (5.28)$$

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1}, \quad (5.29)$$

então, usando a equação (5.6), (5.28) e (5.29) temos:

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (5.30)$$

sendo

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (5.31)$$

quando $Z_2 \gg Z_c$, $V \approx V'$.

A equação (5.27) pode agora ser reescrita como

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp\left[-(1 + jV)g\right] e^{-j\Phi} dg \quad (5.32)$$

Esta integral é difícil de ser resolvida. Uma aproximação é portanto feita para obter uma expressão analítica:

$$\exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \quad (5.33)$$

fazendo-se $\Phi \ll 1$. Então a integração de difração torna-se:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg. \quad (5.34)$$

Fazendo agora

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2, \quad (5.35)$$

que indica o grau do modo descasado do feixe de prova e do feixe excitação, a diferença de fase do feixe de prova é então

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt'. \quad (5.36)$$

Substituindo a equação (5.36) na equação (5.32), integrando em g e depois em t' , o resultado final da intensidade no centro $I(t) = |U_1(Z_1 + Z_2, t)|^2$ é portanto,

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1 + 2m)^2 + V^2 \right] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left[1 + 2m / (1 + 2t/t_c) \right]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (5.37)$$

aqui $I(0) = \left| \frac{C}{1 + jV} \right|^2$ é o valor de $I(t)$ quando t é zero ou θ é zero. Quando $m = 1$, temos a situação para dois feixes no modo casado ou lente térmica de feixe único. Uma suposição aqui foi feita quando trabalhou-se com a propagação do feixe de prova:

$\frac{a^4}{\lambda_p} \ll Z_2^3$, sendo a a dimensão transversa máxima do feixe de prova.

Todavia, para se obter um melhor ajuste da curva dada pela equação (5.37) com os dados experimentais devemos considerar apenas o primeiro termo desta equação [Shen et al., 1992]. Desta maneira

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (5.38)$$

em que;

$$m = \left(\frac{\omega_{lp}}{\omega_e} \right)^2; V = \frac{Z_1}{Z_c} \text{ quando } Z_c \gg Z_2; t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}; \theta = -\frac{P_e A_e l_0}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT} \quad (5.38a)$$

sendo:

- t_c → Constante de tempo característica da lente térmica,
- ω_e → Raio do feixe laser de excitação na amostra,
- D → Difusividade térmica da amostra (cm^2/s),
- K → Condutividade térmica ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$),
- P_e → Potência do feixe laser de excitação (mW),
- A_e → Coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda da luz do feixe do laser de excitação,
- l_0 → Espessura da amostra,
- Z_c → Distância confocal do feixe de prova,
- Z_1 → Distância entre a cintura do laser de prova e a amostra,
- Z_2 → Distância entre a amostra e o detector,
- ω_{lp} → Raio do feixe laser de prova na amostra,
- θ → Aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_e$ induzida pela lente térmica,
- λ_p → Comprimento de onda do feixe de prova,
- $I(0)$ → O valor de $I(t)$ quando o transiente de tempo, t , ou θ , é zero.

5.7. A Eficiência Quântica

A equação (5.38) é válida somente quando toda a energia absorvida é convertida em calor. Para amostras fluorescentes um fator deve ser introduzido na equação (5.20):

$$\theta = -\frac{P_e l_0}{K\lambda_p} \frac{ds}{dT} \left[A_0 + (A_D - A_0) \left(1 - \varphi \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \right] \quad (5.39)$$

sendo:

φ → A eficiência quântica radiativa,

λ_e → O comprimento de onda do feixe de excitação,

$\langle \lambda_{em} \rangle$ → A média do comprimento de onda da fluorescência,

A_0 → Coeficiente de Absorção óptica da amostra não dopada,

A_D → $A_0 + A_{Nd}$ (A_{Nd} está associado ao coeficiente de absorção óptica do neodímio).

A eficiência quântica φ pode ser calculada tomando a razão da equação (5.39) para a amostra dopada e para a amostra não dopada como segue:

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} = \frac{A_0 + (A_D - A_0) \left(1 - \varphi \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right)}{A_0} \quad (5.40)$$

reescrevendo esta expressão para φ temos

$$\varphi = \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_e} \left[1 - \frac{(\theta_D/\theta_0 - 1)}{(A_D/A_0 - 1)} \right] \quad (5.41)$$

Na equação (5.41) θ_0 e θ_D são a diferença de fase da amostra não dopada e da dopada, respectivamente (normalizadas em relação a potência do feixe de excitação e espessura da amostra), e A_0 e A_D são os coeficientes de absorção óptica das amostras. Portanto, medindo-se os coeficientes de absorção óptica, as diferenças de fase, e considerando que a média do

comprimento de onda da fluorescência $\langle \lambda_{em} \rangle$, que para o caso do neodímio é aproximadamente 1.054 μm , podemos obter o valor da eficiência quântica. A proposta deste novo método para obtenção da eficiência quântica tem como principal vantagem fornecer seu valor absoluto sem a necessidade de determinar o tempo de vida fluorescente, como geralmente é utilizado na literatura através do método de Judd-Ofelt [Uhlmann, 1994].

5.8. Descrição do Aparato Experimental

A figura 5.3 ilustra o aparato experimental utilizado para TLS. Ele consiste de dois lasers, um de argônio usado como laser de excitação com potência até 6 W, que opera em quatro diferentes comprimentos de onda (457.0 nm, 476.5 nm, 488.0 nm, 514.5 nm) e um outro laser de Hélio-Neônio, usado como laser de prova com potência de 10 mW, que opera no comprimento de onda de 632.8 nm.

O caminho óptico percorrido pelo feixe do laser de excitação pode ser explicado da seguinte maneira: o feixe do laser é desviado por dois espelhos, M1 e M2, posicionados em ângulos de 45° de forma que o feixe passe pela amostra e seja detectado pelo fotodiodo conectado ao osciloscópio digital, que recebe o sinal de disparo. Normalmente, dependendo da sensibilidade do detector, é colocado na frente do fotodiodo um filtro que impede que o sinal seja maior que a sua sensibilidade. Do espelho M2 até a amostra existem 3 lentes convergentes e um obturador. O diafragma do obturador é aberto somente durante o tempo da medida do efeito de TL, e fica posicionado no foco das lentes 1 e 2, o que garante que o feixe do laser passe por uma pequena região definida do centro do obturador. O paralelismo do feixe do laser é recuperado quando este passa pela lente 2 até encontrar a lente 3, que o converge numa pequena região da amostra, posicionada na cintura do feixe do laser de excitação.

O laser de prova é posicionado de maneira que se tenha um pequeno ângulo α em relação ao laser de excitação. O feixe do laser de prova passa pela lente 4, que o converge numa pequena região da amostra que se

encontra posicionada na região confocal desta lente. Após o feixe do laser de prova passar pela amostra, este atinge os espelhos, M3, M4 e M5, ajustados de tal maneira que seja detectado pelo fotodiodo. O pequeno orifício (pinhole) colocado na frente do fotodiodo permite que apenas o centro do feixe do laser seja detectado por um segundo fotodiodo. A intensidade do centro do feixe é monitorada utilizando-se um multímetro digital. O sinal detectado pelo fotodiodo é então enviado ao osciloscópio.

Uma placa GPIB faz a interface entre o osciloscópio e o microcomputador que armazena os dados.

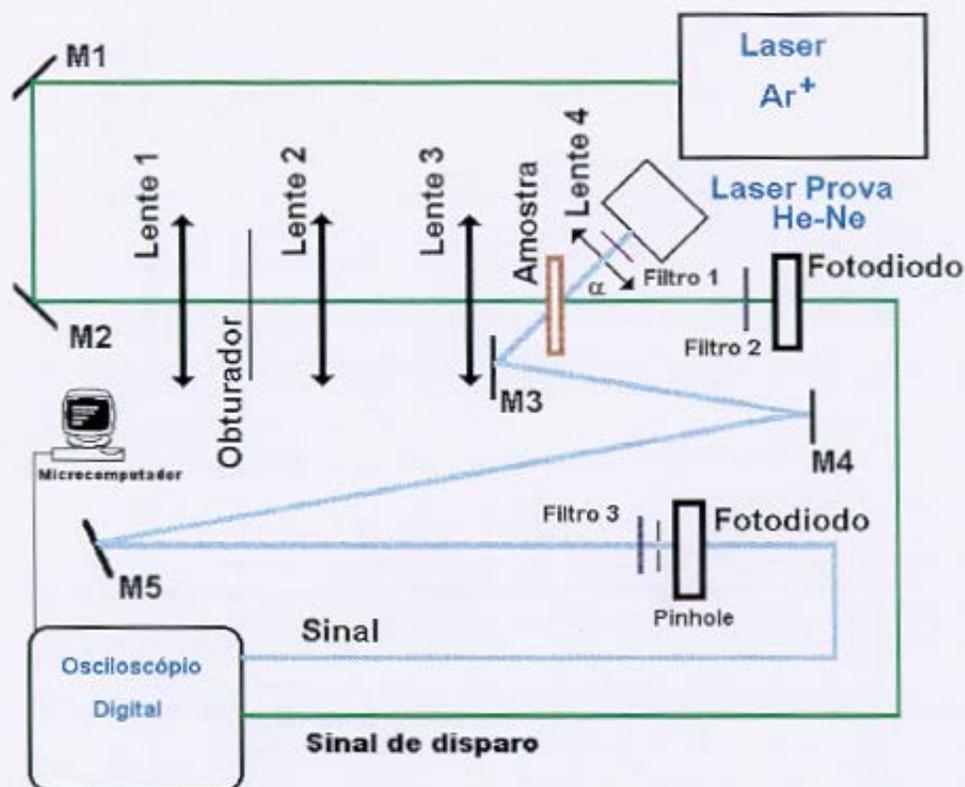


Figura 5.3 - Diagrama esquemático do aparato experimental de lente térmica modelo descasado.

5.9. Resultados obtidos através da técnica de Lente Térmica

Antes da obtenção dos parâmetros necessários para as medidas de lente térmica foi feito o procedimento habitual para o alinhamento dos feixes lasers utilizados no aparato experimental. O feixe do laser de excitação foi

focalizado por uma lente convergente, $f_3 = 20$ cm, enquanto que para o feixe do laser de prova, $f_4 = 15$ cm. A amostra foi colocada no plano confocal do feixe do laser de excitação. O controle da exposição da amostra pelo feixe de excitação foi feito por meio do obturador.

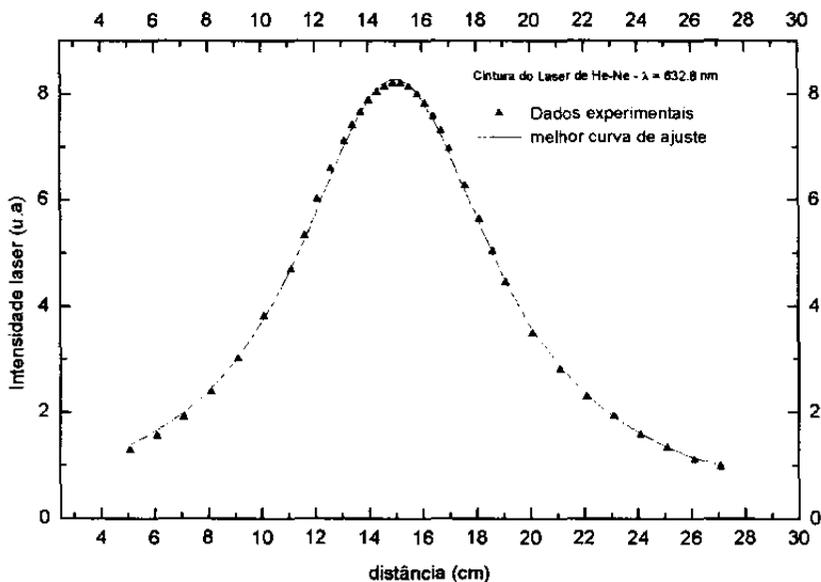


Figura 5.4 - Posição da cintura do laser de He-Ne, $\lambda = 632.8$ nm.

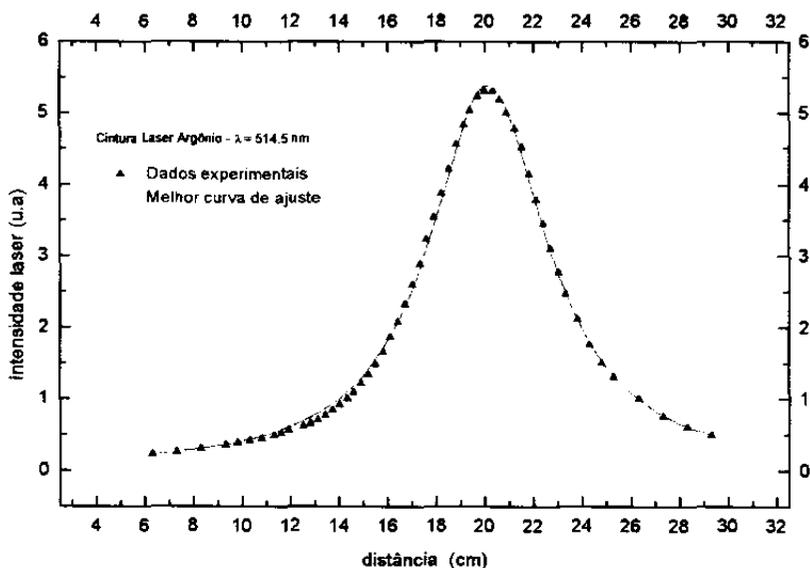


Figura 5.5 - Posição da Cintura do laser Ar, $\lambda = 514.5$ nm.

A obtenção da localização das cinturas dos lasers de excitação e de prova, foi feita utilizando-se um fotodiodo sobre um translador e uma régua, possibilitando assim a medição do deslocamento em função da potência do laser. As figuras 5.4 e 5.5 mostram as curvas dos feixes dos lasers de prova e de excitação.

Os dados obtidos são mostrados na tabela V-I.

Tabela V-I Posição da Cintura do Laser

Laser	λ (nm)	P_0 (Volts)	Z_0 (cm)	Z_c (cm)
He-Ne	632.8	8.292	14.978	4.456
Ar	514.5	5.398	20.124	2.942

sendo,

λ → Comprimento de onda do laser,

P_0 → Potência do feixe do laser,

Z_0 → Posição da cintura do laser,

Z_c → Distância confocal do feixe.

Obtidos estes valores podemos calcular os demais parâmetros, tais como raio do laser ω_0 , m e V . Estes parâmetros são mostrados na tabela V-II. Lembrando que:

$$\omega_{1p} = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c}\right)^2} ; \quad \omega = \sqrt{\frac{Z_c \lambda}{\pi}} ; \quad m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e}\right)^2 ; \quad V = \frac{Z_1}{Z_c}$$

Tabela V-II - Valores dos parâmetros obtidos

Laser	λ (nm)	ω_0 (cm)	m	V
He-Ne	632.8	9.474×10^{-3}	-	-
Ar	514.5	6.745×10^{-3}	7.864	1.728

Estes parâmetros, quando introduzidos na equação (5.38), são mantidos fixos, enquanto que os parâmetros θ e t_c são variáveis. Fazendo-se iterações numéricas consegue-se ajustar a curva teórica aos dados experimentais. Os parâmetros θ e t_c possuem informações das propriedades termo-ópticas da amostra, i.e., difusividade térmica e mudança do caminho óptico, ds/dT , induzida pela variação da temperatura.

5.9.1. Determinação do coeficiente de Absorção Óptica (α)

O coeficiente de absorção óptica é um parâmetro fundamental para a determinação da eficiência quântica dada pela equação (5.41). Portanto devemos ser cuidadosos na obtenção do seu valor, uma vez que os métodos convencionais de medição podem ser uma fonte de erro, introduzindo desvios nos resultados. Os coeficientes de absorção óptica das amostras foram determinados utilizando a mesma configuração experimental utilizada para as medidas de lente térmica. Os valores foram obtidos através da determinação do coeficiente angular da reta que descreve o comportamento da potência do laser transmitido em função do laser incidente. Utilizou-se para medição o detetor FieldMaster-Power-Energy-Meter, marca Coherent. A potência do laser de argônio utilizado, em 514.5 nm, variou de 50 mW até 1 W. A espessura da amostra foi medida utilizando-se um micrômetro.

A figura 5.6 mostra a reta obtida para determinação do coeficiente de absorção óptica, α , para uma amostra de vidro de aluminato de cálcio dopada com 2.5 % (em peso) de Nd_2O_3 , e, 3.29 mm de espessura. O valor do coeficiente angular da reta foi 0.599, ou seja, uma transmitância de 59,9%, e desta maneira o coeficiente de absorção óptica, equação (4.3), pôde ser obtido, i. e., $\alpha = 1.17 \pm 0.03$.

Seguindo este procedimento pudemos obter os coeficientes de absorção óptica para as demais amostras. Isto é mostrado na figura 5.7, onde temos o coeficiente de absorção óptica em função do teor de dopante. Podemos observar um aumento linear de α em função do aumento de Nd_2O_3 .

Este pode também ser um método para sabermos se houve um real aumento do teor de dopante na amostra.

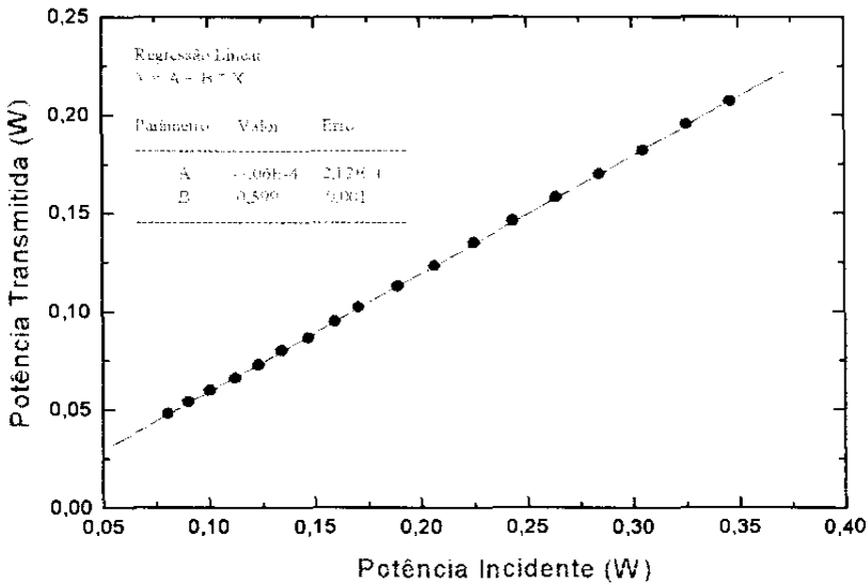


Figura 5.6 - Determinação do coeficiente de absorção óptica, α , através do ajuste linear da curva da potência transmitida em função da potência incidente. Amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 2.5 (peso %) de Nd_2O_3 . Espessura: 3.29 mm.

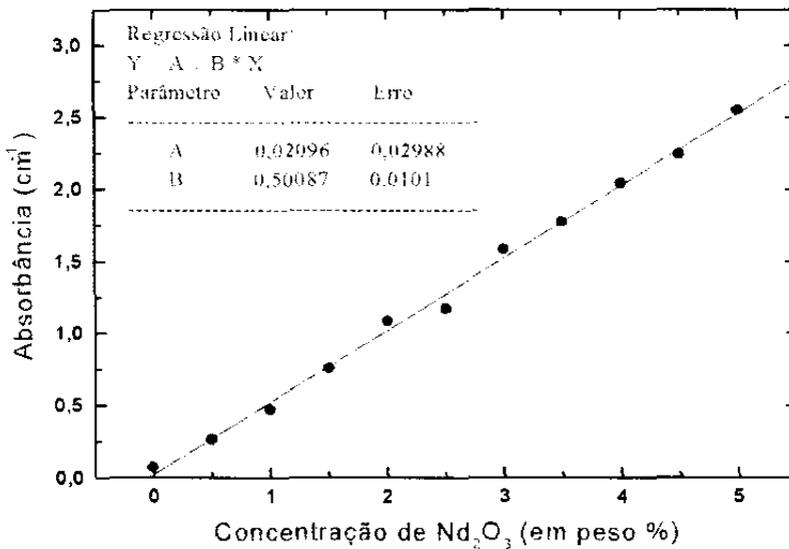


Figura 5.7 - Comportamento do coeficiente de absorção óptica em função da concentração de Nd_2O_3 .

5.9.2. Determinação de θ (diferença de fase induzida pela lente térmica)

Para obtenção dos resultados a seguir uma aproximação foi feita, considerando que a razão entre ds/dT e a condutividade térmica permanece constante para as diferentes amostras. Isto pode ser feito porque o parâmetro ds/dT está associado ao comprimento de onda do feixe de prova, i. e., 632.8 nm, onde o coeficiente de absorção óptica não apresenta significativas mudanças para as diferentes amostras investigadas [Baesso, et al., 1997].

Para o efeito de lente térmica no estado estacionário o tempo na equação (5.38) tende ao infinito, e desta forma ela pode ser reescrita após algumas operações algébricas, como segue:

$$\theta = 2 \left[1 - \sqrt{\frac{I(t)}{I(0)}} \right] \left[\text{atan} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^{-1} \quad (5.42)$$

Substituindo os parâmetros obtidos através da configuração experimental, tabelas V.I e V.II, e monitorando o sinal do feixe do laser de prova no detector, i. e., $I(0)$ e $I(t)$, podemos obter o parâmetro θ .

Na figura 5.8 os resultados obtidos para a lente térmica no estado estacionário são mostrados para amostra dopada com 0.5 peso% de Nd_2O_3 , para diferentes potências do feixe do laser de excitação. Através do ajuste da reta, o valor de θ (normalizado pela potência do laser de excitação) foi 0.55.

Repetindo o mesmo procedimento, para todas as amostras, foi observado que o sinal do efeito térmico aumenta linearmente com a concentração de neodímio até 4% (em peso), figura 5.9. Acima de 4% de Nd_2O_3 , podemos observar que o sinal de lente térmica aumenta mais rápido do que o observado para baixa concentração de dopante, figura 5.10. Este resultado sugere que a taxa de fluorescência total é constante até 4% e que houve "quenching" da fluorescência somente para amostras com 4.5% e 5% (em peso) de Nd_2O_3 .

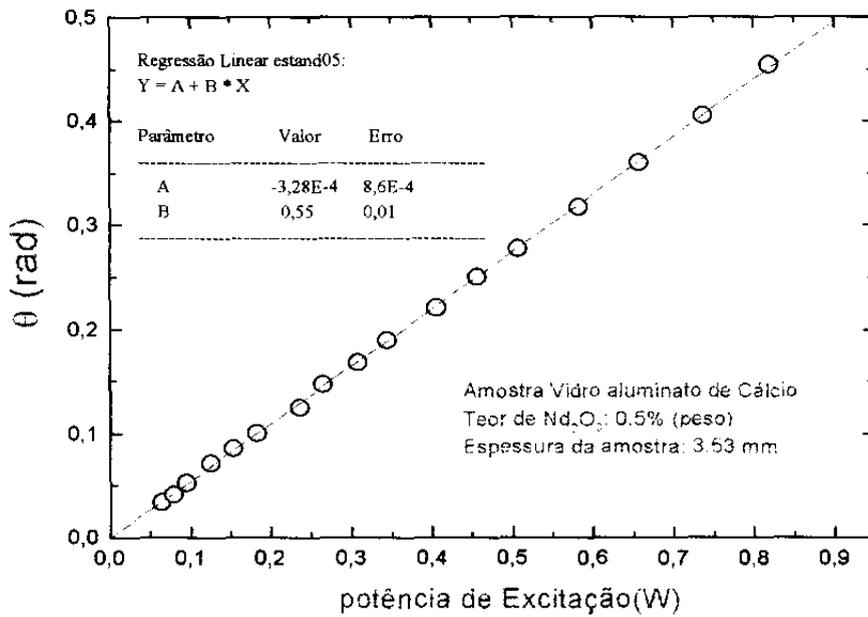


Figura 5.8 - Diferença de fase induzida pela lente térmica, θ , no estado estacionário para uma amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 0.5% (em peso) de Nd_2O_3 .

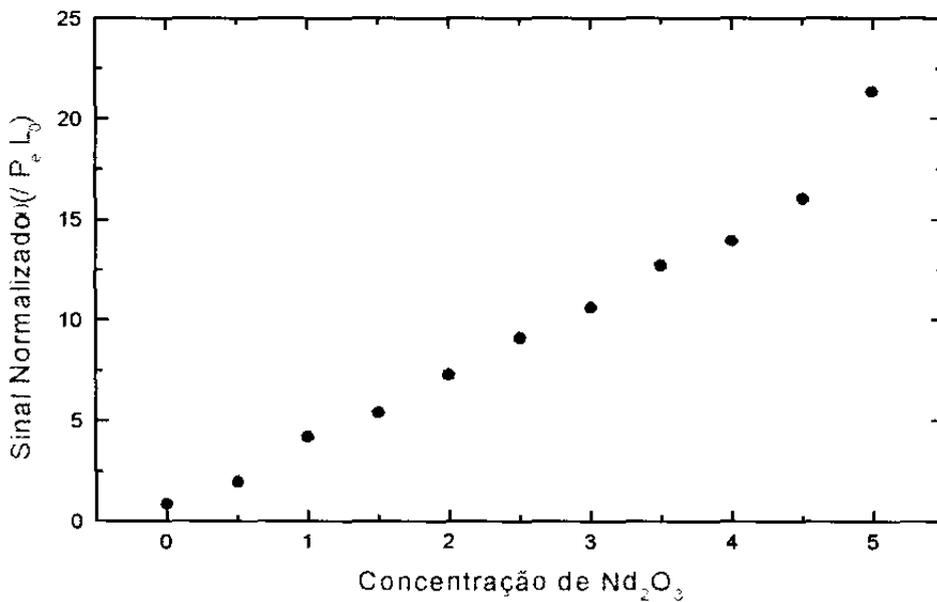


Figura 5.9 - Sinal de lente térmica normalizado em função da concentração de Nd_2O_3 . Feixe do laser de excitação em 514.5 nm e o feixe do laser de prova em 632.8 nm.

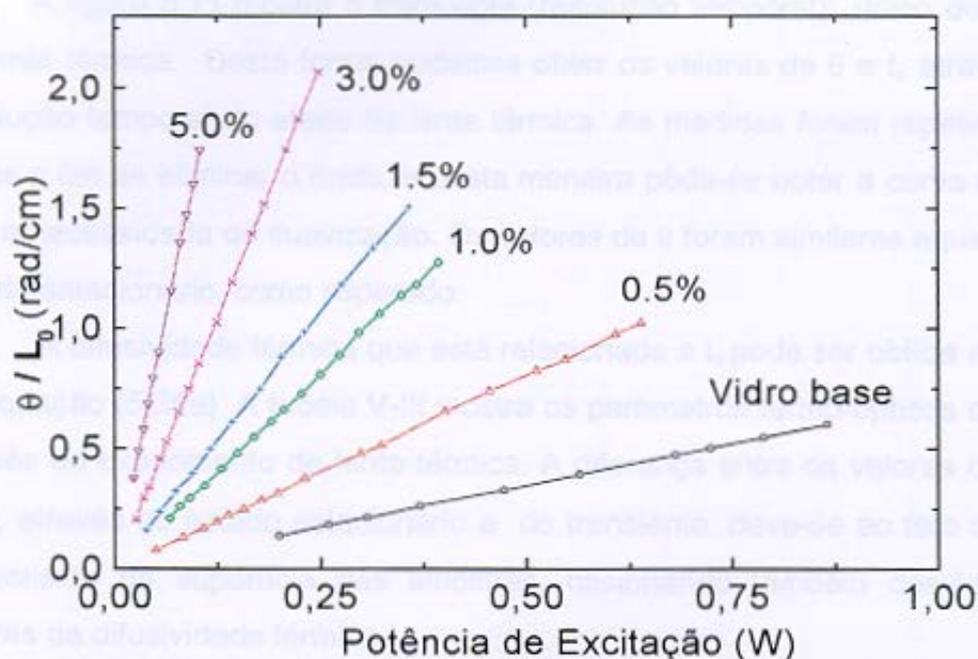


Figura 5.10 - Sinal de lente térmica no estado estacionário para diferentes concentrações de Nd_2O_3 em função da potência de excitação.

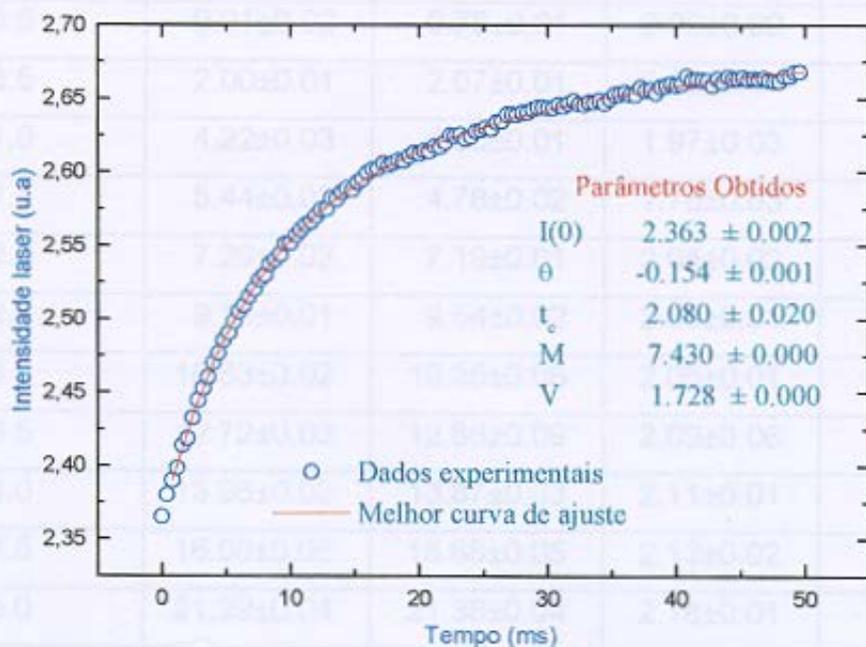


Figura 5.11 - Resolução temporal de lente térmica para uma amostra de vidro aluminato de cálcio dopada com 2.5% (em peso) Nd_2O_3 . Espessura: 3.30 mm. Potência aplicada: 51 mW.

A figura 5.11 mostra o transiente (resolução temporal) típico do efeito de lente térmica. Desta forma pudemos obter os valores de θ e t_c através da resolução temporal do efeito de lente térmica. As medidas foram repetidas 15 vezes a fim de eliminar o ruído, e desta maneira pôde-se obter a curva média, sem a necessidade de suavização. Os valores de θ foram similares aqueles do estado estacionário, como esperado.

A difusividade térmica que está relacionada a t_c pode ser obtida através da equação (5.38a). A tabela V-III mostra os parâmetros termo-ópticos obtidos através do experimento de lente térmica. A diferença entre os valores obtidos de θ , através do estado estacionário e do transiente, deve-se ao fato do não paralelismo da superfície das amostras, ocasionando também desvios nos valores da difusividade térmica.

Tabela V-III Parâmetros termo-ópticos experimentais dos vidros investigados.

Teor dopante Nd ₂ O ₃ (peso %)	θ/PL (estacionário)	θ/PL (transiente)	t_c	α
0.0	0.91±0.02	0.78±0.01	2.00±0.02	0.07
0.5	2.00±0.01	2.07±0.01	2.02±0.04	0.26
1.0	4.22±0.03	4.00±0.01	1.97±0.03	0.47
1.5	5.44±0.02	4.78±0.02	1.78±0.03	0.75
2.0	7.29±0.02	7.19±0.01	2.05±0.02	1.09
2.5	9.14±0.01	9.54±0.02	2.09±0.01	1.17
3.0	10.63±0.02	10.35±0.06	2.05±0.01	1.58
3.5	12.72±0.03	12.66±0.09	2.09±0.06	1.77
4.0	13.96±0.02	13.87±0.03	2.11±0.01	2.04
4.5	16.08±0.05	15.68±0.05	2.12±0.02	2.24
5.0	21.39±0.04	21.38±0.04	2.18±0.01	2.55

A figura 5.11 mostra o comportamento da difusividade térmica em função da concentração de Nd₂O₃. Podemos observar que não há mudança

significativas nos valores obtidos, i. e., $5.69 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para a amostra não dopada, e $5.21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para amostra dopada com 5.0% de Nd_2O_3 .

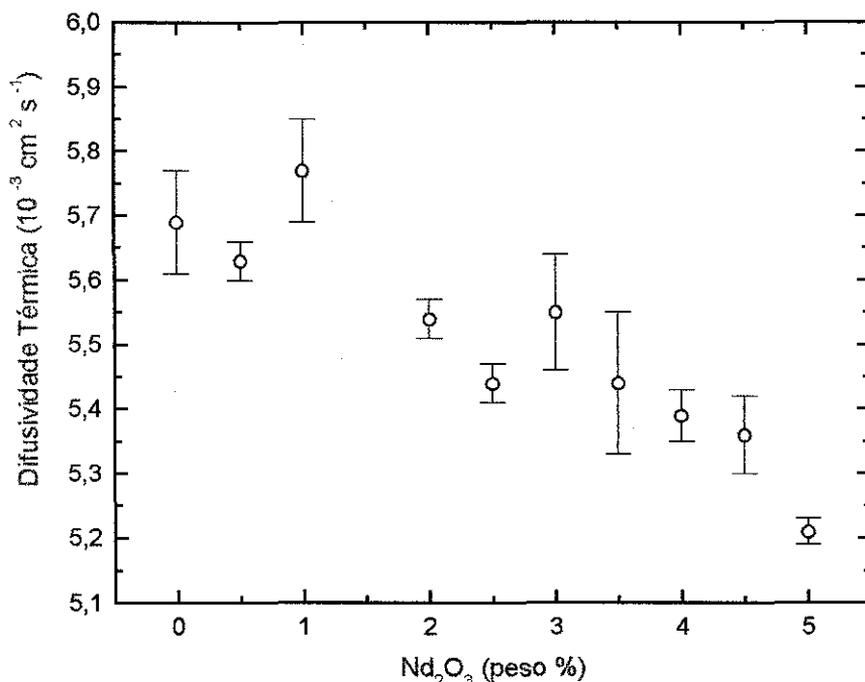


Figura 5.12 - Difusividade térmica para várias concentrações de Nd_2O_3 em vidros aluminato de cálcio com pouca sílica.

A partir dos valores de θ e α (tabela V.III) a eficiência quântica pôde ser calculada. Fazendo-se o ajuste linear da reta para os valores de θ , até a amostra dopada com 4% (figura 5.9), obtivemos o seu coeficiente angular. Para α procedeu-se da mesma maneira. A eficiência quântica pôde ser determinada, como sendo 0.90 ± 0.05 . Para as amostras com 4.5% e 5.0% de Nd_2O_3 , os valores de φ foram 0.86 ± 0.07 e 0.69 ± 0.06 , respectivamente. O desvio padrão dos resultados foi observado através do controle das medidas do coeficiente de absorção óptica, que ficou em torno de 3%, e das medidas de θ , que ficou em torno de 2%, para todas as amostras medidas. Os resultados mostrados na figura 5.13 foram repetidos 5 vezes, e o desvio encontrado para cada seqüência de medida estiveram sempre abaixo de 1.5%.

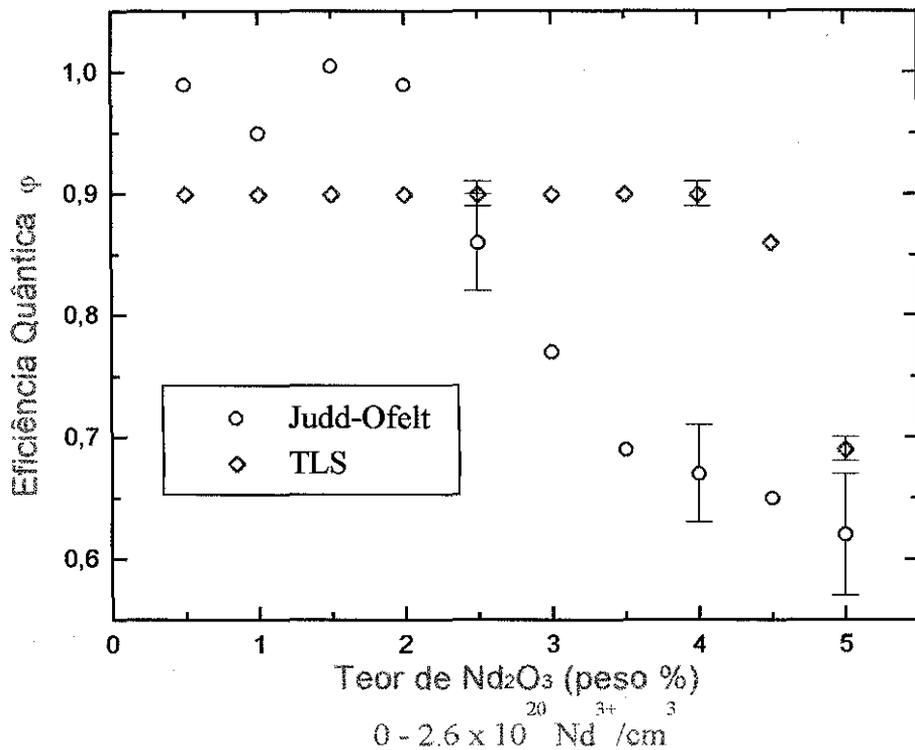


Figura 5.13 - Eficiência quântica obtida para amostras de vidro de aluminato de cálcio com pouca sílica dopadas com Nd_2O_3

A figura 5.13 mostra o comportamento da eficiência quântica para as amostras de vidros aluminato de cálcio com pouca sílica, dopadas com vários teores de Nd_2O_3 , através de dois métodos: Judd-Ofelt e Lente Térmica. Através do método de lente térmica a eficiência quântica se mantém constante até 4,0% de Nd_2O_3 ; o quenching é observado a partir da amostra dopada com 4,5%. No caso do método de Judd-Ofelt o quenching ocorre a partir de 2,5% de Nd_2O_3 . Uma possível explicação da diferença do comportamento da eficiência quântica, obtida por estes dois métodos, pode ser devido ao fato de que, no método de Judd-Ofelt é levado em consideração o tempo de vida da fluorescência, enquanto que, no método de lente térmica leva-se em consideração a emissão radiativa total. Esta explicação ainda não é conclusiva!

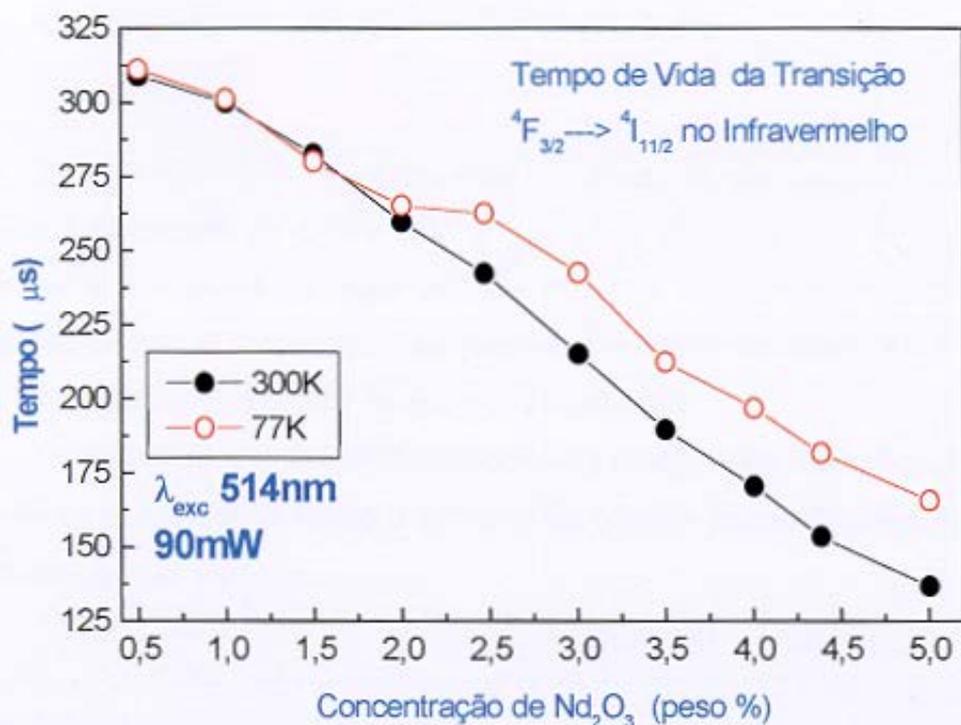


Figura 5.14 - Comportamento do tempo de vida da fluorescência em função da concentração de Nd_2O_3 em vidros aluminato de cálcio. A 300 K e 77 K.

A figura 5.14 mostra o comportamento do tempo de vida da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ no infravermelho a 300 e 77 K. Estas medidas foram feitas no laboratório do Prof. Luís Antonio, IFSC-USP-São Carlos. Podemos observar nesta figura que conforme aumenta-se o teor de Nd_2O_3 o tempo de vida da fluorescência diminui de 320 μs para 130 μs .

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Descrevemos em nosso trabalho o método de preparação de amostras de vidros aluminato de cálcio com pouca sílica dopados com terras-raras. A concentração máxima de dopante para que não houvesse cristalização das amostras foi de 5% (em peso). Isto sugere que novas composições e métodos de preparação destes vidros devem ser estudados.

As amostras obtidas apresentaram-se homogêneas. Investigações feitas através de microscopia óptica e difração de raios-X revelaram que não houve cristalização das mesmas.

Através da técnica de refratometria obtivemos os valores do índice de refração $n_D = 1.656$, utilizando a banda D do sódio em 589.3 nm; os resultados obtidos não apresentaram variação desta propriedade física para as diferentes concentrações de dopante.

Pela técnica de análise térmica diferencial (DTA) pudemos observar que com o aumento de neodímio a temperatura de vitrificação, T_g , diminui, i. e., passa de 809 °C (amostra base) para 779 °C (amostra dopada com 5% de Nd_2O_3). Além disso a diferença ($T_x - T_g$), que normalmente é utilizada para explicar a tendência de vitrificação de vários sistemas vítreos, não é confiável para o sistema aluminato de cálcio, uma vez que a diferença medida, apesar de ser grande, aproximadamente 200 °C, indicando estabilidade do nosso material, contrasta com a observação de que pequenas quantidades de dopante promovem a devitrificação das amostras. Com os resultados obtidos através da análise térmica gravimétrica (TG) pudemos verificar que não há perda nem ganho de massa quando a amostra é aquecida até 1350 °C (maior temperatura usada). Este resultado é muito bom, uma vez que o vidro, para ser utilizado na cavidade de um laser, estará num ambiente hostil, i. e., sujeito a variações bruscas de temperatura.

Os espectros de transmissão obtidos para as amostras de vidros de aluminato de cálcio com pouca sílica mostraram que o material apresenta uma transmitância muito boa, cerca de 90% para o vidro base e 80% para os vidros

dopados. O corte de transmissão na região do infravermelho não é significativamente influenciado, ou seja, os vidros obtidos transmitem até aproximadamente $6 \mu\text{m}$.

Utilizando a espectroscopia de lente térmica pudemos verificar que a difusividade térmica não variou significativamente, ou seja, de $5.69 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $5.21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. O quenching da fluorescência foi observado em amostras com concentração superior a 4% (em peso) de neodímio. Além disso pudemos verificar que o aumento do teor de neodímio aumenta os efeitos térmicos nos vidros estudados.

Os resultados quantitativos obtidos pela técnica de lente térmica mostraram uma maneira direta para investigar a razão entre o processo radiativo e não radiativo em vidros aluminato de cálcio com pouca sílica dopados com neodímio. Este é um novo método para investigar a eficiência quântica em vidros e mostrou-se útil para investigação dos efeitos da concentração de dopantes em vidros.

Temos como perspectivas continuar desenvolvendo vidros aluminato de cálcio dopados, com diversas terras-raras, a fim de ser utilizado como matriz para meio ativo de laser de estado sólido. A adição de terra-rara neste vidro, como vimos, provoca a devitrificação, por isso, caso seja difícil a obtenção de amostras com dopagens maiores que 5%, como já obtido no caso do Nd, métodos alternativos de preparação, como co-precipitação de óxidos ou sol-gel, serão testados e caracterizados. De interesse também são os vidros com misturas de óxidos de terras raras e seu comportamento óptico.

Recentemente foram feitas medidas de luminiscência, para as amostras dopadas com érbio e co-dopadas com itérbio. Estas medidas apresentaram a presença de uma banda de emissão em $2.7 \mu\text{m}$, figura 6.1. Este resultado dá evidência da possível obtenção de laser para esta região, entretanto, há necessidade de estudarmos outras propriedades. Vale aqui ressaltar que a emissão nesta região do infravermelho, foi possível porque as amostras obtidas foram fundidas a vácuo, o que eliminou a banda de absorção devido à água.

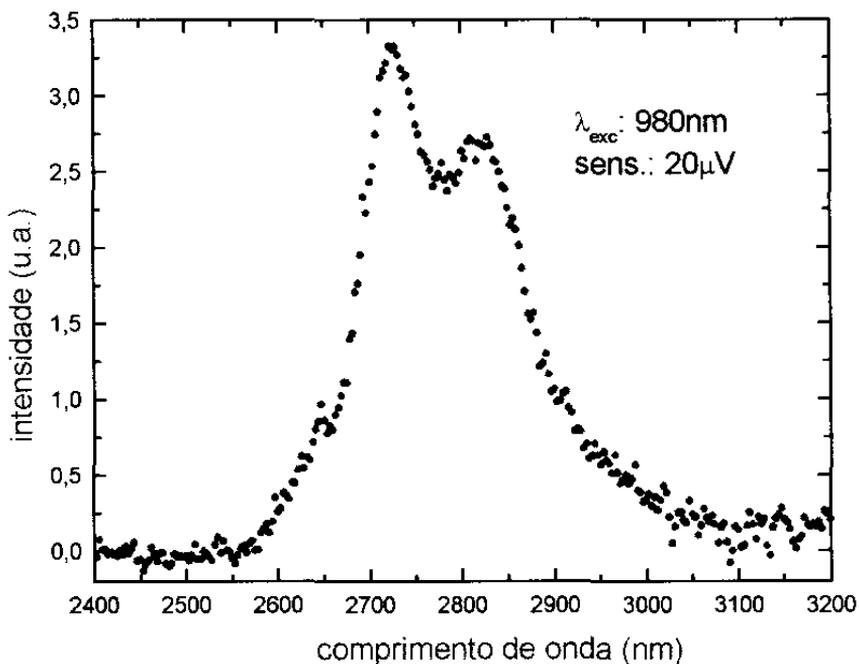


Figura 6.1 - Espectro da fluorescência em $2.7 \mu m$ de uma amostra de vidro aluminato de cálcio com pouca sílica dopada com 2.0% Er_2O_3 e co-dopada com 2.0% de Yb_2O_3 .

Em conclusão, dos resultados obtidos, até o presente momento, o vidro aluminato de cálcio parece ser um candidato com grande potencial em aplicações como de meio ativo para laser de estado sólido na região do infravermelho.



ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids 219 (1997) 165–169

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Neodymium concentration dependence of thermo–optical properties in low silica calcium aluminate glasses

M.L. Baesso ^{a,*}, A.C. Bento ^a, A.A. Andrade ^b, T. Catunda ^b, J.A. Sampaio ^c,
S. Gama ^c

^a Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá PR, Brazil

^b Instituto de Física de São Carlos, Grupo de Espectroscopia de Sólidos, Universidade de São Paulo, Av. Dr. Carlos Botelho 1465, CEP 13560-250, São Carlos / SP, Brazil

^c Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970, Campinas SP, Brazil

Abstract

Thermal lens spectrometry of thermo–optical properties of low silica calcium aluminate glasses doped with different concentration of neodymium dioxide was conducted. Thermal lens signal amplitude presented a linear dependence for neodymium concentrations up to 2.0 wt%, indicating that there was no fluorescence quenching. The quantitative treatment for the thermal lens effect also allowed determination of the absolute value of quantum efficiency, 0.87, for all samples. Thermal diffusivity is around $5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ with some dependence on Nd concentration. © 1997 Elsevier Science B.V.

1. Introduction

Low silica calcium aluminate glasses are transparent in the infrared (IR) to 5 μm . Several matrix compositions and preparing conditions have been developed in order to understand their optical and structural properties [1–7]. These glasses are interesting not only because of their good chemical durability and high transformation temperatures, but also because they can be obtained without using the traditional network former [3,6]. It has been shown that the introduction of small amounts of silica and magnesium oxide (or barium oxide) in binary calcium aluminate glass improves the glass forming region in the phase diagram without significant IR transmission [2] loss. Transmission in the infrared can also be

affected by water which can be avoided by melting under vacuum conditions. With this procedure Davy [2] has achieved IR transmission as high as that of sapphire.

It has been shown that addition of rare earth oxides to glasses induces structural changes, modifying thermal expansion coefficient, density and molar volume [8–10]. Rare earth oxides can act either as a network formers for fluorozirconate glasses or as modifiers for others known fluorides and oxides glasses which contain smaller network formers [8–10]. In the latter they induce fluorescence broadening. These rare earth doped glasses are interesting for many optical applications, including active media glass lasers. It is desirable, therefore, to introduce large amounts of rare earth and investigate the changes in the glass structure and properties. The great limitations of working close to the limit of the phase diagram, as in the case of low silica calcium

* Corresponding author. Fax: +55-16 272 2218; e-mail: tomaz@ifsc.sc.usp.br.

aluminate glasses, is that the introduction of a small amount of rare earth in the glass composition introduces devitrification and, therefore, significant changes in the glass.

Another problem to consider is that the quantum efficiency decreases with increase in the doping concentration. For phosphate glasses with Nd_2O_3 concentration up to 6% reduction in radiative quantum efficiency is small [11]. Usually the quenching can be observed by monitoring the fluorescence lifetime of the sample. A fall in its value would indicate interaction between metal–metal and multiphonon relaxation processes, inducing reduction in the fluorescence intensity. The introduction of rare earth is therefore controlled by both the limit of vitrification and fluorescence [11–13] quenching.

Addition of rare earth also increases the thermal lens effect (TL) when the glass is illuminated by a laser beam. Absorbed incident light is converted into heat and fluorescence, and the ratio between the two depends on the temperature induced optical path length change (ds/dT) in the sample. Recently, the TL effect has been used in a quantitative way to determine ds/dT of silicate glasses by using an analytical expression for the TL signal which permits evaluation of the fraction of energy which is converted into heat [14]. The advantage of this method compared with lifetime measurement is that the absorbed energy is taken into account quantitatively.

Neodymium is the most studied rare earth element in glasses and its properties are well known for several glass compositions. In this work 41.5 wt% Al_2O_3 , 47.4 wt% CaO , 7 wt% SiO_2 , 4.1 wt% MgO glasses were prepared with neodymium dioxide (0.5 wt%, 1.0 wt%, 1.5 wt% and 2 wt%) under vacuum melting conditions. Since this composition stands close to the edge of the phase diagram, our interest is to investigate the ratio between fluorescence and thermal heating of the samples as a function of doping concentration. To do so the mode mismatched thermal lens spectrometry was employed. In addition, a new method to determine the quantum efficiency will be presented.

2. Experimental

Glasses were prepared by melting low silica calcium aluminate glasses with neodymium dioxide of

0.5 wt%, 1.0 wt%, 1.5 wt% and 2 wt% of Nd_2O_3 in graphite crucibles. The basic sample composition was 41.5 wt% Al_2O_3 , 47.4 wt% CaO , 7 wt% SiO_2 , 4.1 wt% MgO . This concentration range (0.5–2 wt%) is equivalent to $(0.65\text{--}2.6) \times 10^{20} \text{ Nd}^{3+}/\text{cm}^3$. The mixture was melted under vacuum conditions at 1500°C . After 2 h of melting the heater was switched off and the crucible moved to a cooled chamber near room temperature. Samples obtained were cut and polished into 1 cm diameter and around 3 mm thick disks and analyzed using both X-ray diffraction and a He–Ne laser in order to investigate their homogeneity. They presented good optical quality with low scattering and no observed devitrification.

In the mode mismatched thermal lens measurement the sample is illuminated by a TM_{00} Gaussian laser beam (excitation beam), and a temperature rise is produced by non-radiative decay processes following the optical energy absorption. The change in refractive index with temperature produces a lens like optical element at the sample, called thermal lens. Propagation of a weak probe beam through the thermal lens will be affected, resulting in a variation of its intensity at the beam center in the far field. By measuring these changes, information of the thermo-optical properties of the samples can be obtained. In the theoretical model for the mode mismatched configuration, the variation of intensity in the center of the probe beam caused by the thermal lens can be expressed as [14,15]

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

where

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_c} \right)^2; \quad V = \frac{Z_t}{Z_c} \quad \text{when } Z_c \gg Z_t;$$

$$t_c = \frac{\omega_c^2}{4D}; \quad \theta = - \frac{P_c A_c I_0}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT}. \quad (2)$$

Here, t_c is the characteristic thermal lens time constant, ω_c excitation laser beam radius at the sample,

D is the sample thermal diffusivity (cm^2/s), K is thermal conductivity ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$), P_e is excitation laser beam power (W), A_e is the optical absorption coefficient at the excitation beam wavelength (cm^{-1}), l_0 is the sample thickness (cm), Z_c is the confocal distance of the probe beam, Z_1 is the distance between probe beam waist and sample, Z_2 is the distance between the sample and the detector, ω_{1p} is probe beam radius at the sample, θ is approximately the phase difference of the probe beam at $r=0$ and $r=2^{1/2} \omega_c$ induced by the thermal lens, λ_p is the probe beam wavelength and $I(0)$ is the value of $I(t)$ when the transient time, t , or θ is zero.

The above expressions are valid when all absorbed energy is converted into heat. For fluorescent samples, a factor should be introduced in order to take into account the energy emitted. For a doped sample we consider that $A_{Nd} = A_D - A_0$ is the ion contribution to the absorption, where A_D and A_0 are the absorption coefficients at λ_c of the doped and undoped samples respectively. In this case the expression for θ in Eq. (2) should be rewritten as

$$\theta = - \frac{P_e l_0}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT} \times \left[A_0 + (A_D - A_0) \left(1 - \phi \frac{\lambda_c}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \right], \quad (3)$$

where ϕ is the sample radiative quantum efficiency, λ_c is the excitation beam wavelength and $\langle \lambda_{em} \rangle$ is the average wavelength of the fluorescence. In the case of the Nd^{3+} ion, when a green photon ($\lambda_c = 514.5 \text{ nm}$ or $\sim 1.94 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) is absorbed, the system rapidly decays to the metastable ${}^4F_{3/2}$ level (at $\sim 1.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). The ${}^4F_{3/2}$ level can decay radiatively to the states: ${}^4I_{5/2}$, ${}^4I_{3/2}$, ${}^4I_{11/2}$ and ${}^4I_{9/2}$ with emission at 1880, 1350, 1060 and 880 nm, respectively. It is also possible nonradiative decay ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (with the emission of phonons). In this work the fluorescent quantum efficiency ϕ is the total radiative probability from ${}^4F_{3/2}$.

Apparatus for mode mismatched thermal lens measurements is shown elsewhere [14,15]. The excitation laser used was an argon ion laser at 514.5 nm and a He-Ne laser as the probe beam at 632.8 nm. The sample was placed at the waist of the excitation beam and at the confocal position of the probe beam.

The probe beam and excitation beam spot sizes at the sample were 236 μm and 61 μm respectively. Exposure of the sample to the excitation beam was controlled by means of a shutter. The signal was recorded for about 100 ms during the build up of the thermal lens.

Optical absorption spectra were determined by using a Perkin-Elmer Lambda-9 Spectrophotometer. The absorption coefficients A_0 and A_D , at $\lambda_c = 514.5 \text{ nm}$, were measured with the Ar^+ laser. The reflections in the two surfaces were taken into account. The lifetime measurements was performed following the same procedure as described by Snoeks et al. [16,17]. Here, an Argon laser was used at 514.5 nm and the fluorescent signal was recorded by using a fast photodiode.

3. Results

In Table 1 the values of all parameters obtained in this work are presented. Fig. 1 shows a normalized time resolved thermal lens signal for the 0.5 wt% Nd_2O_3 doped sample, where the excitation beam power is 610 mW. From the curve fitting using Eq. (1) we found $\theta = -(0.239 \pm 0.002)$ and $t_c = (1.68 \pm 0.01) \text{ ms}$. Using this t_c and Eq. (2) we calculated the thermal diffusivity $D = 5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ and the same procedure was used to obtain the D values presented in Table 1. The thermal diffusivity was

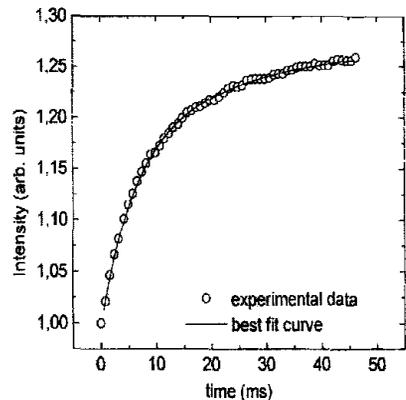


Fig. 1. Time resolved experimental data and their best fit curve for the 0.5 wt% Nd_2O_3 doped sample. The power of excitation beam is 610 mW at 514.5 nm; the probe beam is at 632.8 nm.

Table 1

Thermo-optical experimental parameters of the investigated glasses: A , absorption coefficient at $\lambda_c = 515$ nm, thermal diffusivity D and fluorescence lifetime τ

Sample	Absorption coefficient (cm^{-1})	D (cm^2/s)	τ (μs)
Undoped	0.073 ± 0.003	5.5 ± 0.05	
0.5 wt% Nd_2O_3	0.19 ± 0.01	5.6 ± 0.05	325 ± 6
1.0 wt% Nd_2O_3	0.57 ± 0.01	5.8 ± 0.05	317 ± 6
1.5 wt% Nd_2O_3	0.78 ± 0.01	6.0 ± 0.05	293 ± 6
2.0 wt% Nd_2O_3	0.96 ± 0.01	5.5 ± 0.03	279 ± 6

shown to increase with the concentration up to 1.5 wt%, from $5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the undoped sample, to $6.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ for 1.5 wt% of Nd_2O_3 . However the sample with 2 wt% presented smaller diffusivity $D = 5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Measurements of the fluorescence lifetime showed small fluorescence quenching effects in the concentration range studied: τ varies between 325 μs (0.5 wt%) to 279 μs (2 wt%).

The quantum efficiency can be calculated by taking the ratio of Eq. (3) for the doped and undoped samples as follows:

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} = 1 + \frac{(A_D - A_0)}{A_0} \left(1 - \phi \frac{\lambda_c}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right). \quad (4)$$

Here, θ_0 and θ_D are the probe beam phase shift for the undoped and doped samples respectively (normalized with respect to the excitation beam power

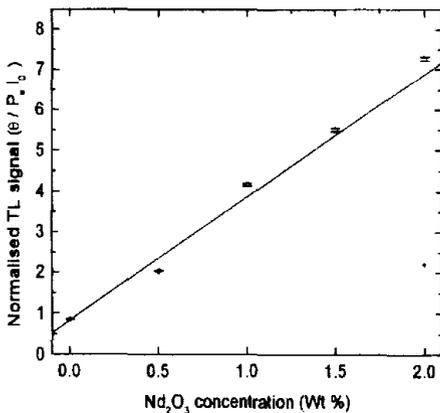


Fig. 2. Normalized thermal signal versus different Nd_2O_3 concentration in low silica calcium aluminate glasses.

and sample thickness), $\lambda_c = 515$ nm and $\langle \lambda_{em} \rangle \sim 1.01$ nm. In Fig. 2, the results normalized to the sample thickness and laser beam power ($\theta/P_e I_0$) are shown for different samples. It can be observed that the thermal lens effect increases linearly with neodymium concentrations. The linear coefficient obtained in the fit of Fig. 2 has an uncertainty of $\sim 4\%$ indicating a good linear behavior. Once $(A_D - A_0)$ increases linearly with the concentration, from Eq. (4) the behavior on Fig. 2 suggests that, in this concentration range, the quantum efficiency is approximately constant and $\phi = (0.87 \pm 0.1)$.

4. Discussion

The quantitative result obtained by the TL technique shows a direct way to investigate the ratio between radiative and nonradiative processes in neodymium doped low silica calcium aluminate glasses. It is a new method to investigate quantum efficiency in glasses and has been shown to be useful for investigations of concentration effects in doped fluorescent glasses. The source of errors in this method are related to the determination of the optical absorption coefficient through conventional measurement, which can introduce some deviations in the results. Here an approximation was made considering that the ratio between ds/dT and thermal conductivity remained constant for the different samples. This can be done because the parameter ds/dT is associated with the probe wavelength, i.e., 632.8 nm, where the absorption coefficient does not present significant changes for the different samples investigated. For studies using the probe beam wavelength in the absorption bands, this is not valid since the value for this parameter can change drastically for doped samples [14].

The result $\phi = (0.87 \pm 0.1)$ is in reasonable agreement with ϕ between 0.75 to 0.83 calculated using Judd–Ofelt model for similar glasses [18], and with $\phi \sim (0.9 \pm 0.08)$ measured in silicate glasses with photoacoustics [19].

5. Conclusions

Results provided quantitative information about thermal lens effect in low silica calcium aluminate

glasses doped with neodymium. The experimental configuration used is very sensitive and we have presented a new method to determine the sample quantum efficiency ϕ and, therefore, to evaluate the fraction of the radiative and nonradiative processes in these glasses. Fluorescence rates presented small quenching effect up to 2.0 wt% of Nd_2O_3 , in good agreement with the constant ϕ obtained by thermal lens. We also determined the thermal diffusivity of these glasses. The method appears to be useful to investigate concentration effects on neodymium fluorescence.

Acknowledgements

We are thankful to the Brazilian National Council (CNPq) and to FAPESP for the financial support of this work.

References

- [1] H.C. Halner, N.J. Kreidl, R.A. Weidel, *J. Am. Ceram. Soc.* 41 (1958) 315.
- [2] J.R. Dawy, *Glass Technol.* 19 (1978) 32.
- [3] J.E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 155.
- [4] P.L. Higby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal, E.J. Friebele, *J. Non-Cryst. Solids* 126 (1990) 209.
- [5] D.A. Dutt, P.L. Higby, D.L. Griscom, *Phys. Chem. Glasses* 33 (1992) 51.
- [6] W.A. King, J.E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* 37 (1996) 1.
- [7] C. Oprea, D. Togan, C. Popescu, *Thermochim. Acta* 194 (1992) 165.
- [8] L. Lucas, M. Chanthanasinh, M. Poulain, M. Poulain, P. Brun, M.J. Weber, *J. Non-Cryst. Solids* 27 (1978) 273.
- [9] J.T. Kohli, J.E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* 32 (1991) 67.
- [10] J.E. Shelby, J.T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 39.
- [11] O. Deutschbein, M. Faulstich, W. Jahn, G. Krolla, N. Neuroth, *Appl. Opt.* 17 (1978) 2228.
- [12] J. Fernandes, R. Balda, M.A. Arriandiaga, *Opt. Mater.* 4 (1994) 91.
- [13] H. Eberndorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrh, *J. Non-Cryst. Solids* 183 (1995) 191.
- [14] M.L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3232.
- [15] J. Shen, R.D. Lowe, R.D. Snook, *Chem. Phys.* 165 (1992) 385.
- [16] E. Snoeks, P.G. Kik, A. Polman, *Opt. Mater.* 5 (1996) 159.
- [17] W. Koechner, *Solid State Laser Engineering*, 4th Ed. (Springer, Berlin, 1996) p. 55.
- [18] E.V. Uhlmann, M.C. Weinberg, N.J. Kreidel, L.L. Burgner, R. Zannoni, K.H. Church, *J. Non-Cryst. Solids* 178 (1994) 15.
- [19] A. Rosenzweig, E.A. Hildum, *Phys. Rev.* B23 (1981) 3301.

Summary

Low silica calcium aluminate glasses are transparent in the infrared (IR) spectral range up to 6 μm . These glasses are interesting because of their excellent qualities, good chemical durability, high transformation temperature, and because they can be obtained without using the traditional network former.

The introduction of small amounts of silica and magnesium oxide (or barium oxide) in the binary system, $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, improves the glass formation without a significant loss in the IR transmission. The addition of rare earth oxides to glasses induces structural changes, modifying their physical properties.

These rare earth doped glasses are interesting for many optical applications, including active medium for glass lasers. It is desirable, therefore, to introduce large amounts of rare earth and investigate the changes in the glass structure and properties.

The great limitations of working close to the limit of the phase diagram, as in the case of low silica calcium aluminate glasses, is that the introduction of small amount of rare earth in the glass composition introduces devitrification and, therefore, significant changes in the glass properties.

In this work low silica calcium aluminate glasses, 47.4% CaO , 41.5% Al_2O_3 , 7% SiO_2 , 4.1% MgO , (wt.), were prepared with different content of Nd_2O_3 , from 0.5 to 5.0%, under vacuum melting conditions. They presented good optical

quality. They were investigated by X-ray diffraction and no evidence of devitrification was observed. Furthermore, they were investigated by Differential Thermal Analysis, Thermogravimetry, UV-VIS-IR spectroscopy, and Refractometry.

A new absolute thermal lens method, to determine quantum efficiency and concentration quenching of solids, will be present by using mode mismatched thermal lens spectroscopy. The advantage of this method, compared with lifetime measurement, is that the absorbed energy which is converted into heat is taken into account quantitatively. Moreover, the method is very sensitive and simple to be performed.

8. Referências Bibliográficas

- Baesso, M. L., Bento, A. C., Sampaio, J. A., Gama, S., Andrade, A. A., Catunda, T., (1997), *J. Non-Cryst. Solids*, 219, 165-169.
- Baesso, M. L., Shen, J., Snook, R. D., (1992), *Chem. Phys. Lett.* 197, 255.
- Baesso, M. L., Shen, J., Snook, R. D., (1994), *J. Appl. Phys.*, 75, 8, 3732-3737.
- Baynton, P. L., Rawson, H., Stanworth, J. E. (1957), *Nature* 179, 434-435.
- Blau, H. H., (1955), *Ceram. Abstr.* 49d.
- Carslaw, H. S., Jaeger, J. C., (1959), *Conduction of heat in solids*, 2^a. edição, Clarendon Press, Oxford.
- Davy, J. R. (1978), *Glass Technology*, 19, 2, 32-36.
- Dieke, G. H., Grosswhite, H. M., (1963), *Appl. Opt.*, 2, 675.
- Digonnet, M. J. F., (1993), *Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, Inc. New York.
- Dumbaugh, W. H. (1985), *Optical Engineering*, 24, 2, 257.
- Florence, J. M., Glaze, F. W., Black M. H., (1953), *J. Research. Natl. Bur. Standards*, 50, 4, 187-196.
- Florence, J. M., Glaze, F. W., Black M. H., (1955), *J. Research. Natl. Bur. Standards*, 55, 4, 231-237.
- Florence, J. M., Stair, R., Glaze, F. W., and Hahner, C. H. (1948), *J. Am. Ceram. Soc.* 31, 12, 328-331.
- Glaze, F. W., and Hahner, C. H. (1950), *J. Research Natl. Bur. Standards*, 45, 2, 121-128.
- Glaze, F. W., Blackburn D. H., and Capps, W., (1955), Allshouse, C. C., National Bureau of Standards for Wright Air Development Center, Technical Report 54-457.
- Glaze, F. W., Osmalov, J. S., Capps, W., (1953), National Bureau Standards Project No. 0902-20-4457 for Wright Air Development Center.
- Gordon, J. P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S., Whinnery, J. R., (1965), *Journal of Applied Physics*, 36, 1, 3-8.

- Hafner, H. C., Kreidl, N. J., Weidel, R. A. (1958), *J. Am. Ceram. Soc.* 41, 8, 315-325.
- Hedden, W. A., King, B. W., (1956), *J. Am. Ceram. Soc.* 39, 6, 218-222.
- Higby, P. L., Ginther, R. J., Aggarwal, I. D., Friebele, E. J., (1990), *Journal of Non-Crystalline Solids*, 126, 209-215.
- Holloway, D. G. (1973), *The Physical Properties of Glass*, Wykeham Publications (London) Ltd.
- Huang, C., Behrman, E. C., (1991), *Journal Non-Crystalline Solids*, 128, 310-321.
- Hrubý, A., (1972), *Czech. J. Phys. B*, 22, 1187-1193.
- King, W. A., Shelby, J. E., (1996), *Phys. Chem. Glasses*, 37, 1, 1-3.
- Koechner, W., (1996), *Springer Series in Optical Sciences, Solid-State Laser Engineering*, 4th.
- Kreidl, N. J., (1955) Report No. 1, april 1955, Report No. 2, july 1955, Report No. 3, September 1955. Bausch & Lomb Optical Co., Wright Air Development Center.
- Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. (1964), *Phase Diagrams for Ceramists*, Edited by M. K. Reser. The American Ceramic Society, Columbus, OH; Fig. 630.
- Mackenzie, R. C., (1970), *Differential Thermal Analysis, Fundamental Aspects*, Academic Press.
- Oprea, C., Togan, D., Popescu, C., (1992), *Thermochimica Acta*, 194, 165-173.
- Pereira, J. R. D., (1997), *Tese de Mestrado*, IFGW-UNICAMP.
- Phillipi, C. M., Beardsley, N. F., (1955), *Wright Air Development Center Technical Note* 55-194.
- Power, F. J., Salin, E. D., (1988), *Anal. Chem.* 60, 838.
- Quimby, R. S., Drexhage, M. C., Suscavage, M. J., (1987), *Mater. Sci. Forum*, 20, 557.
- Rawson, H. (1967), *Inorganic Glass-Forming Systems*. London: Academic Press, p. 317.
- Shelby, J. E. (1985), *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 3, 155-158.

- Shelby, J. E., Shaw, C. M., Spess, M. S., (1989), *J. Appl. Phys.*, 66, 3, 1149-1154.
- Shelby, J. E., Slilaty, R. M., (1990), *J. Appl. Phys.*, 68, 7, 3207-3211.
- Shelby, J. E., Wierzbicki, M. M., (1995), *Phys. Chem. Glasses*, 36, 1, 17-21.
- Sheldon, S. J., Knight, L. V., Thorne, J. M., (1982), *Appl. Opt.*, 21, 1663.
- Shen, J., Lowe, R. D., Snook, R. D., (1992), *Chem. Phys.*, 165, 385-396.
- Sheperd, E. S., Rankin, G. A., Wright, F. E. (1909), *Am. J. Sci.* 28, 293-333.
- Sigman, A. E., (1971), *An Introduction to laser and masers*, McGraw-Hill, New York.
- Stanworth, J. E. , (1953), *J. Soc. Glass Technol.*, 36, 190C.
- Stanworth, J. E., (1948 a), *J. Soc. Glass Technol.*, 32, 154-172-T.
- Stanworth, J. E., (1948 b), *J. Soc. Glass Technol.*, 32, 366-372-T.
- Stanworth, J. E., (1954), *J. Soc. Glass Technol.*, 38, 425-435.
- Sun, K. H. (1946), *Glass Ind.* 27, 552-554, 590-581.
- Sun, K. H. (1947), *J. Am. Ceram. Soc.* 30, 277-281.
- Sun, K. H. (1949), *Glass Ind.* 30, 199-200, 232.
- Uhlmann, E. V., Winber, M. C., Kreidl, N. J., Burgner, L. L., Zanoni, R., Church, H. K., (1994), *J. Non-Cryst. Solids*, 178, 15-22.
- Warren, B. E. (1941), *J. Am. Ceram. Soc.* 24, 256-261.
- Weinberg, M. C., (1994), *J. Non-Cryst. Solids*, 167, 81.
- Wichard, G., Day, D. E. (1984), *J. Non-Cryst. Solids*, 66, 477-487.
- Worral, A. J. (1968), *Infrared Phys.* 8, 49-58.
- Zachariasen, W. H. (1932), *J. Am. Chemical Soc.* 54, 3841-3851.
- Zarzycki, J., Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (1991), *Materials Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials*, VCH.

ÍNDICE REMISSIVO

A

- Absorção, 50*
 - água (OH), 19*
 - iônica, 14*
- Absorção de fótons, 34*
- Absorção óptica*
 - coeficiente de, 79*
- Análise térmica, 52*
- Aparato experimental lente térmica, 75*

B

Borosilicato, 4

C

- Caminho óptico, 68*
- Carga formal, 10*
- Cintura do feixe laser, 62; 77*
- Concentração de ions ativos, 31*
- Concentração de “quenching”, 35*
- Curva de DTA, 53*
- Curva de TG, 55*

D

- Densidade, 24*
- Diagrama de fase*
 - Sistema CaO:Al₂O₃, 18*
 - Sistema CaO:Al₂O₃:MgO, 19*
- Diferença de fase, 81*
- Difração de raios-X, 43*
- Difusividade térmica, 54; 85*

E

- Efeito de lente térmica, 60*
- Eficiência quântica, 74; 85*
- Energia de fônon, 27*
- Expansão térmica, 26*

F

- Feixe Gaussiano, 62*
- Fluorescência, 34*
- Fônons de rede, 34*
- Frequência de absorção, 14*

I

- Índice de refração, 6; 12; 26; 51*

- mudança dn/dT*, 65
- Infravermelho*, 2
- lasers*, 2
- materiais*, 13
- Íons terras-raras*, 29
- J
- Judd-Ofelt*, 86
- L
- Lei de Beer-Lambert*, 44
- Linhas de fluorescência*, 30
- Luminiscência*, 50
- M
- Meio ativo em laser*, 29
- Microscopia óptica*, 42
- Modelo descasado de lente térmica*, 64
- N
- Neodímio*, 31
- Níveis de Energia*, 33
- O
- Oxigênios*
- non-bridging*, 9
- bridging*, 9
- P
- Parâmetro de Hruby*, 57
- Polimento*, 42
- Preparação de amostras*, 37
- R
- Relaxações multifônon*, 27
- S
- Sílica cristalina*, 12
- Silicatos*, 16
- T
- Temperatura de cristalização*, 57
- T_g*, 25,57
- Tempo de vida*, 87
- Transmitância*
- região do infravermelho*, 47
- região visível*, 46
- U
- Up-conversion*, 34

V

Vidros

aluminato de cálcio, 2; 16

elementais, 15

fluoretos, 15

formação aluminato de Cálcio, 17

haletos, 5

ópticos, 6

óxidos, 10; 15

remoção de água, 20

sulfetos, 15

temperatura de fusão, 17

Z

Zachariasen, 6

rede aleatória, 8