

Édison Pecoraro, Luiz Antonio de Oliveira Nunes*

Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo - Av. Dr. Carlos Botelho, 1465 - 13560-250 - São Carlos - SP

Juraci A. Sampaio, Sérgio Gama

Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas - Unicamp - 13083-970 - Campinas - SP

*Mauro L. Baesso

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

Recebido em 8/9/98; aceito em 22/11/99

SPECTROSCOPIC STUDY OF CALCIUM ALUMINATE-BASED GLASSES WITH Nd³⁺. Multi-component (Al₂O₃, CaO, SiO₂, MgO) calcium aluminate-based glasses containing Nd³⁺ were prepared in order to evaluate their possibilities as laser host materials. The refractive index, UV-visible-near IR absorption spectrum, IR and visible luminescence spectra, and fluorescence decay time were measured. Judd-Ofelt model was used to obtain experimental intensity parameters (Ω_2 , Ω_4 and Ω_6), emission cross-section, radiative lifetimes, emission branching ratios and quantum efficiency.

Keywords: lasers; calcium-aluminate glasses; neodymium.

INTRODUÇÃO

Os vidros a base de aluminato de cálcio são estudados desde a década de 40¹ devido às suas excelentes características mecânicas e ópticas. O sistema binário CaO - Al₂O₃ apresenta transmissão na região do infravermelho até 6 μ m¹. Todavia este sistema possui a tendência de devitrificar-se facilmente. Tal problema é geralmente contornado adicionando-se à composição do vidro, óxidos que aumentam sua estabilidade frente à cristalização (geralmente óxidos de metais alcalinos ou alcalino terrosos). A adição destes óxidos pode causar redução da transmissão na região do infravermelho. Essa redução é devido ao fato de que, geralmente são usados óxidos de metais leves. Na tentativa de obter-se um equilíbrio entre a transmissão e a estabilidade, são também adicionadas pequenas quantidades de SiO₂ e outros óxidos, obtendo-se assim, vidros a partir de formadores de rede não convencionais.

Como na maioria dos vidros óxidos, pode-se observar no sistema aluminato de cálcio o aparecimento de uma banda de absorção muito pronunciada causada pela presença do grupo hidroxila (OH⁻)². Esta banda ocorre entre 2,7 e 3,8 μ m, dependendo da composição da matriz e reduz significativamente a transmissão nesta região espectral. Ela pode ser evitada preparando-se a amostra sob vácuo. Com este procedimento Davy² obteve transmissão no infravermelho próxima à da safira (Al₂O₃) (5 μ m) que, quando dopada com Cr³⁺, é usada como meio ativo de lasers (laser de rubi).

Os vidros a base de aluminato podem ser utilizados no desenvolvimento de componentes ópticos que necessitam operar em ambientes hostis, como atmosferas corrosivas, altas temperaturas, etc. Eles são concorrentes diretos dos vidros fluoretos que, apesar de possuírem energia de fônons mais baixas (500cm⁻¹)³, apresentam baixa resistência à tração e ao choque térmico, além de sofrerem corrosão pela água⁴. Como exemplo, os vidros aluminatos estudados nesse trabalho apresentam dureza de Vickers de \approx 800MPa (\approx 250MPa para vidros fluoretos) e temperatura de transição vítrea (TG) de 750°C⁵ (\approx 250°C para vidros fluoretos).

Uma outra aplicação possível para os vidros aluminato é a

de meio ativo na obtenção de lasers na região do infravermelho. Para isso, geralmente são inseridos nas matrizes íons terras raras 3+ (TR), como no caso deste trabalho o Nd³⁺. Este íon possui absorção na região de 800nm (⁴I_{9/2}→⁴F_{5/2}), o que possibilita a construção de um laser bombeado por laser de diodo. Um exemplo disto é a utilização em telecomunicações de lasers de Nd-YAG (*yttrium aluminum garnet* ou granada de ítrio e alumínio) ou Nd-YLF (*yttrium lithium fluoride* ou fluoreto de lítio e ítrio), bombeados por laser de diodo (InGaAsP com emissão em 800-820nm)⁶. O Nd³⁺ possui uma emissão em \approx 1300nm, que pode ser empregada como fonte de sinal para fibras de sílica, as quais possuem uma janela de transmissão neste comprimento de onda. Lasers pulsados de alta potência também podem ser construídos empregando os vidros a base de aluminato de cálcio, pois devido às suas propriedades mecânicas⁷, ele suportaria a alta densidade de energia de bombeio necessária nestes tipos de lasers.

Neste artigo são mostrados os resultados da investigação de sistemas vítreos quaternários a base de aluminato de cálcio com baixa quantidade de SiO₂, contendo íons Nd³⁺ em diversas concentrações. O objetivo é avaliar a possível utilização destes vidros como meio ativo para lasers no IV.

PARTE EXPERIMENTAL

A composição de partida (% em massa), foi baseada na proposta por Davy et al²: (47,4%)CaO + (41,5% - x%)Al₂O₃ + (7,0%)SiO₂ + (4,1%)MgO + x%Nd₂O₃, onde x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0. O Nd₂O₃ substituiu o Al₂O₃. Foi observado durante o preparo das amostras que para concentrações acima de 5,0% ocorre cristalização. Atribuiu-se o acrônimo CASM para designar os vidros obtidos neste trabalho. As amostras foram preparadas em um forno marca Varian/NRC, modelo 2835. A fusão das mesmas foi feita sob vácuo em cadinho de grafite a temperatura de 1500°C por aproximadamente 5 horas. O *quenching* (resfriamento por choque térmico), foi realizado movendo-se o cadinho para uma região mais fria do forno.

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro Cary 17 e um Espectrômetro Nicolet FT-IR mod. Magna 850. Os espectros de luminescência no infravermelho foram obtidos utilizando um laser Ar⁺ Coherent Innova 400 (linha

*e-mail: luizant@ifqsc.sc.usp.br

em 514nm) como fonte de bombeio, o sinal de luminescência foi coletado por um sistema composto por um Monocromador (Czeni-Tuner) Thermo Jarrel Ash 0,30m, um detector de Ge (não refrigerado), um modulador Stanford SRS mod. SR540, um Lock-in EG&G PAR mod. 124A. A digitalização do sinal foi realizada por um sistema de aquisição de dados construído em nosso laboratório. Nas medidas de tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$, foi empregada a mesma montagem e o sinal foi diretamente digitalizado por um Osciloscópio Digital HP 54501A 100MHz, que estava interfaciado a um microcomputador. Nas medidas a 77K, foi utilizado um criostato de dedo frio. Os índices de refração das amostras foram medidos com um Refratômetro de Abbe Carl Zeiss Jena mod. Universal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Absorção

A matriz do vidro CASM apresenta transmissão no IV até $4,5\mu\text{m}$ (Figura 1) e índice de refração de 1,65. A transmissão no infravermelho está relacionada com a energia máxima de fônons da rede, (que depende da composição do material), e com a natureza das ligações químicas entre seus constituintes. Para que a transmissão no infravermelho apresente deslocamento para comprimentos de onda maiores, é necessário a força de atração entre os íons ser fraca e a massa dos mesmos alta¹. No caso da dependência com a composição, o elemento que influencia mais no valor final da transmissão é aquele que está presente em maior quantidade e com maior peso atômico. No caso dos vidros CASM, estes são o alumínio e o oxigênio. A transmissão da matriz vítrea pode se estender mais na região do IV, como no caso dos vidros fluoretos a base de metais pesados (HMF), onde elementos como o índio, chumbo, cádmio, etc, diminuem a energia de fônons da rede para valores de aproximadamente 500cm^{-1} ³.

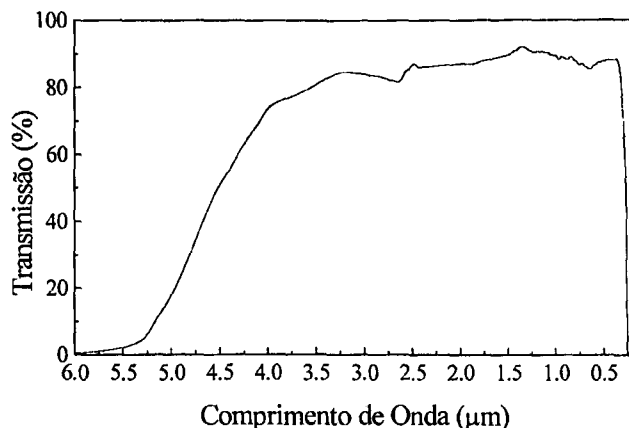


Figura 1. Espectro de transmissão na região do IV da matriz do vidro CASM (amostra com 0,4cm de espessura, 300K).

A Figura 2 mostra o espectro de absorção UV-Vis.-IV de uma amostra do vidro CASM com 5% de Nd_2O_3 a 300K. Observam-se as transições características do íon Nd^{3+} ⁸. Os espectros de todas as amostras apresentam bandas largas devido à presença dos íons TR em uma matriz vítrea. Neste caso há ordem apenas de curto alcance e o alargamento das linhas é do tipo inomogêneo.

Judd-Ofelt^{9,10}

A teoria de Judd-Ofelt é largamente empregada na análise quantitativa das transições f-f dos íons TR em vidros^{11,12} e cristais^{13,14}. Judd e Ofelt consideram que as transições f-f

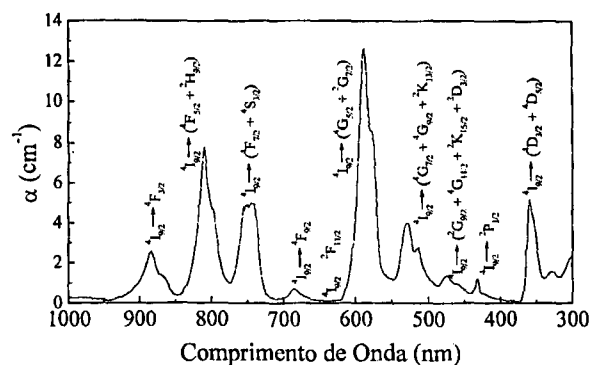


Figura 2. Espectro de absorção do vidro CASM contendo 5% de Nd_2O_3 (amostra com 0,3cm de espessura, 300K).

podem ser descritas numa soma de poucos termos, que leva em consideração a contribuição dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético:

$$F_{calc} = \frac{8\pi^2 m}{3he^2 n^2} \frac{\nu}{(2J+1)} \left[e^2 \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle aJ \parallel U^{\lambda} \parallel bJ' \right\rangle^2 + n^3 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \left\langle aJ \parallel L + 2S \parallel bJ' \right\rangle^2 \right] \quad (1)$$

sendo, F_{calc} a força de oscilador calculada; ν a frequência da transição (s^{-1}); h a constante de Planck; J o número quântico de momento angular total do estado fundamental; J' o número quântico de momento angular total do estado excitado; U^{λ} o operador tensorial unitário; $L+2S$ o operador de dipolo magnético; m a massa do elétron; e a carga do elétron; $(n^2+2)^2/9n$ o fator de correção de Lorentz, e n é o índice de refração do meio. O primeiro termo dentro dos colchetes representa a intensidade de linha para mecanismos de dipolo elétrico e o segundo termo, descreve a intensidade de linha para o mecanismo de dipolo magnético. Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, com λ valendo 2, 4 e 6. Esses parâmetros podem ser determinados experimentalmente, através das forças de oscilador obtidas a partir do espectro de absorção (Figura 2). A expressão para a força de oscilador experimental é dada por:

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2)$$

sendo, c a velocidade da luz e N o número de íons por cm^3 e o termo na integral é a área sob a banda da transição. Igualando-se as expressões (1) e (2), tem-se um sistema de equações super determinado que quando solucionado pelo método dos mínimos quadrados, dá como resultado os valores dos Ω_{λ} .

As transições entre estados f puros via mecanismo de dipolo elétrico são proibidas por paridade, enquanto que as por dipolo magnético são permitidas. As transições por dipolo elétrico ocorrem devido a mistura das funções de onda dos estados da configuração $4f^n$ com estados de paridades opostas da configuração $4f^{n-1}5d$. Esta mistura é causada pelos termos ímpares do campo cristalino. No caso do Nd^{3+} , as transições por dipolo magnético são fracas, sendo que somente a $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ foi observada e considerada. Nesse caso, a sua contribuição foi calculada segundo a equação proposta por Carnall¹⁵:

$$P_{ml} = P' n \quad (3)$$

sendo, n o índice de refração do meio e P' a força de oscilador

por dipolo magnético, calculada para íons lantanídeos em solução aquosa.

O significado físico dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ainda hoje é assunto de controvérsias. Alguns autores consideram que tais parâmetros relatam a interação entre o campo ligante e os estados eletrônicos do íon TR, enquanto outros afirmam que eles não tem significado físico¹⁶. Apesar disso, a maioria dos autores atribui as variações nos valores dos parâmetros às mudanças no ambiente químico ao redor do íon TR. A Tabela 1 apresenta os valores de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 obtidos para o íon Nd^{3+} no vidro CASM. Não há variação dos valores dos Ω_λ com a concentração de neodímio.

Tabela 1 - Ω_λ (parâmetros de intensidade); A (probabilidade de transição) e β (razão de ramificação) para o Nd^{3+} na matriz CASM. A transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ não foi detectada e teve sua energia atribuída de acordo com os espectros de absorção.

Ω_2 (pm^2)		Ω_4 (pm^2)		Ω_6 (pm^2)			
3,3 ± 0,3		4,4 ± 0,3		2,0 ± 0,1			
A (s^{-1})				β			
${}^4I_{9/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{15/2}$	${}^4I_{9/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{15/2}$
1014	1746	303	12	0,35	0,55	0,09	0,006

Reisfeld e Jorgensen¹⁷ consideram que Ω_2 indica a covalência da ligação entre o íon TR e a rede, quanto maior o valor de Ω_2 maior será a covalência da ligação e menor a simetria ao redor do íon. Tanabe et al., relacionaram altos valores de Ω_2 com um aumento da assimetria ao redor do íon TR¹⁸. No entanto Uhlmann, et al.¹⁶, afirmam que nem sempre para vidros aluminatos estas regras são observadas, sem que para isso atribuísem uma causa.

Outros parâmetros espectroscópicos como probabilidade de emissão espontânea (A); tempo de vida radiativo (τ_0); eficiência quântica (η); razão de ramificação (β) e seção eficaz de emissão (σ), podem ser obtidos a partir dos valores de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 .

A probabilidade de emissão espontânea (A) é dada pela expressão:

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

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

Se a transição radiativa será ou não observada num espectro dependerá dos diferentes caminhos de desativação do nível em questão. Esta pode apresentar uma alta probabilidade radiativa, mas também pode ocorrer uma desativação via fônons ou transferência de energia, dependendo da composição da matriz. Os valores calculados para a probabilidade de emissão espontânea para as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Nd^{3+} no vidro CASM estão na Tabela 1. As probabilidades de emissão espontânea calculadas não variam com a concentração de neodímio.

A partir das probabilidades de emissão espontânea de um certo nível, pode-se calcular o tempo de vida radiativo para este através da expressão:

$$\tau_0 = \frac{1}{\sum_{S,L,J} A(aJ; bJ')} \quad (5)$$

sendo, o termo no denominador a soma das probabilidades de emissão espontânea para todos os níveis abaixo do nível

emissor (no caso o ${}^4F_{3/2}$). Na maioria dos casos, τ_0 é maior ou igual ao tempo de vida experimental (τ), pois ele corresponde a um sistema onde não ocorre transferência de energia e decaimento multifônons. Para os vidros CASM, os valores dos tempos de vida experimentais do nível ${}^4F_{3/2}$, a 300 e 77K, apresentam uma diminuição com o aumento da concentração de neodímio (Figura 3). Na mesma figura são mostrados os valores do tempo de vida calculados pelo modelo de Judd-Ofelt (τ_0). A diferença entre os valores dos tempos de vida a 300 e 77K, assim como a diminuição destes valores com o aumento da concentração de Nd^{3+} , são atribuídas a processos de desativação não-radiativos (via fônons, transferência de energia, etc.).

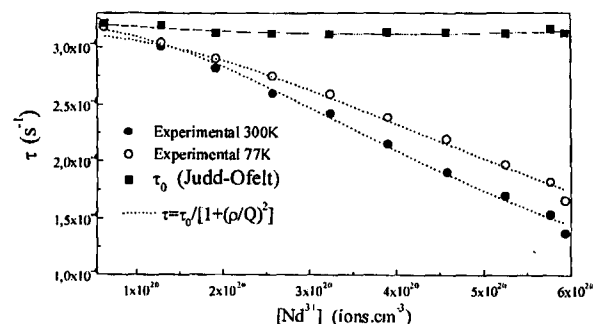


Figura 3. Tempo de vida calculado pelo modelo de Judd-Ofelt e variação dos tempos de vida experimentais da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1076nm) em função da temperatura e da concentração de Nd^{3+} . Laser de bombeio 514nm.

Stokowski, et al¹⁹, estudaram os processos de transferência de energia entre íons Nd^{3+} e estabeleceram uma relação empírica para o tempo de vida:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\rho}{Q}\right)^n} \quad (6)$$

sendo τ o tempo de vida esperado para uma determinada concentração de TR (ρ); τ_0 é o tempo de vida para um sistema diluído onde não há transferência de energia; Q a concentração de supressão (para a qual o tempo de vida experimental foi reduzido à metade de τ_0 - no caso 4% de Nd_2O_3 ou $5,25 \cdot 10^{20}$ íons. cm^{-3}); e n é um parâmetro que depende do íon TR ($n = 2$ para o Nd^{3+})¹⁰.

A equação (6) foi usada para o ajuste das curvas dos tempos de vida experimentais da Figura 3, e estão representadas pelas linhas pontilhadas.

Um parâmetro que pode ser obtido a partir dos tempos de vida experimental e calculado é a eficiência quântica de uma dada transição. Ela depende da relação entre τ , onde são considerados processos radiativos e não radiativos, e τ_0 .

$$\eta_{calc.} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (7)$$

Os resultados de $\eta_{calc.}$ são apresentados na Figura 4.

Baesso, et al²⁰, através da técnica de lente térmica mediram a eficiência quântica das mesmas amostras de vidro CASM aqui estudadas, e os resultados obtidos estão em boa concordância com os calculados pelo modelo de Judd-Ofelt apresentados neste trabalho.

Outro parâmetro importante é a razão de ramificação. Este parâmetro mede a relação entre as intensidades das transições eletrônicas que ocorrem a partir de um mesmo nível. Neste sistema o nível de interesse é o ${}^4F_{3/2}$, nível de partida para as

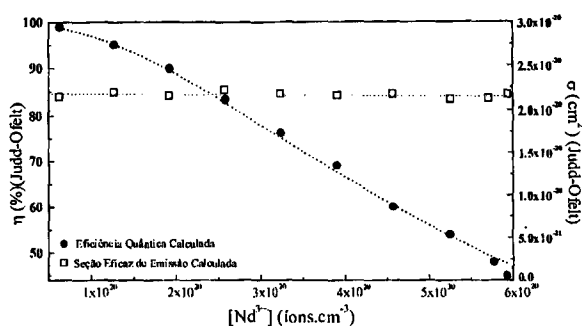


Figura 4. Eficiência quântica (η) e seção eficaz de emissão (σ) da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1076nm), em função da concentração de Nd^{3+} na matriz CASM. Os valores foram obtidos das equações 7 e 9.

transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (900nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1076nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1300nm) e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1800nm). A razão de ramificação depende das probabilidades de emissão espontânea, as quais dependem do índice de refração e dos valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, e é dada pela expressão:

$$\beta(bJ'; \bar{a}\bar{J}) = \frac{A(bJ'; \bar{a}\bar{J})}{\sum_j A(bJ'; aJ)} \quad (8)$$

sendo, $A(bJ'; \bar{a}\bar{J})$ a probabilidade de emissão espontânea do nível $bJ' \rightarrow \bar{a}\bar{J}$ e $\sum_j A(bJ'; aJ)$ a probabilidade de emissão espontânea total.

Na referência 21 pode-se encontrar a figura que mostra a variação de β em função da razão Ω_4/Ω_6 em escalas logarítmicas, para diferentes sistemas dopados com Nd^{3+} . Em nosso sistema a relação $\log(\Omega_4/\Omega_6) \cong 0,4$, indicando que a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1076nm) deve ser a mais intensa. Estas indicações estão de acordo com as observações experimentais.

A seção eficaz de emissão é proporcional ao comprimento de onda e a intensidade da banda de fluorescência e, inversamente proporcional à largura de linha efetiva:

$$\sigma(J; J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{efe}} A[({}^4F_{3/2}; {}^4I_j)] \quad (9)$$

sendo, λ_p o comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta\lambda_{efe}$ a razão entre a área da banda e sua intensidade (largura de linha efetiva). Os valores obtidos para os vidros CASM são apresentados na Figura 4.

A Tabela 2 mostra o comprimento de onda referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e em diversas matrizes vítreas. A dependência da posição do pico de emissão com a composição da matriz é devida ao efeito nefelauxético. Um aumento na covalência da ligação, faz com que a interação entre os elétrons seja reduzida, pois estes se "espalham" mais pelos orbitais ligantes. Consequentemente, as transições eletrônicas entre estados nos quais a diferença de energia é determinada pela interação eletrônica, terão suas emissões deslocadas para comprimentos de onda maiores (energias menores). Na Tabela 2 vemos que o vidro CASM, dentre os vidros óxidos ali comparados, apresenta a maior covalência da ligação Nd-O.

A largura de linha efetiva depende dessa variação na covalência da ligação Nd-O, pois essa variação é um indicador da força do campo ao redor do íon TR. Um estreitamento da largura de linha é observado quando íons que geram um campo fraco estão presentes na matriz. Por outro lado, íons que geram um campo forte provocam um alargamento da linha, indicando uma assimetria na esfera de coordenação. Portanto, uma linha larga indica a presença de um campo local forte, ou uma variação deste campo de sítio para sítio do TR (grande desordem). Dentro de sistemas formadores de vidros, a largura efetiva de linha aumenta com o aumento da carga e com a diminuição do tamanho do cátion modificador.

Para situar as qualidades espectroscópicas da matriz do vidro CASM dentre outras, a Tabela 3 a compara com matrizes semelhantes e com YAG²² e ED-2²³, que são meios ativos comerciais para lasers. Outra comparação pode ser realizada com os vidros estudados na referência 24, que também apresenta os resultados dos parâmetros de Judd-Ofelt para uma matriz de composição semelhante à do vidro CASM.

Tabela 2. Posição da linha ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} em diferentes matrizes vítreas¹⁵.

Matriz (Vidros)	Fosfato	Borato	Germanato	Aluminato	CASM
λ (nm) (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$)	1052 - 1057	1054 - 1062	1060 - 1063	1069	1076

Tabela 3. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para diferentes matrizes: CANB (vidro óxido, composto por Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ e Ba^{2+})¹⁵; CANS (vidro composto por Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ e Sr^{2+})¹⁵; CASM (o vidro em estudo neste trabalho); cristal $\text{CaZn}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ²²; YAG (yttrium aluminium garnet)²³; ED-2 é um vidro laser comercial à base de silicato¹⁵.

Matriz	Ω_2 (pm^2)	Ω_4 (pm^2)	Ω_6 (pm^2)	λ (nm) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	τ_{exp} (μs)	σ (cm^2) ($\times 10^{-20}$)	η_{calc}
CANB (0,5% Nd_2O_3 - mol)	4,4 $\pm 0,4$	5,2 $\pm 0,5$	2,7 $\pm 0,2$	1068	277	$1,3 \pm 0,2$	0,80
CANS (0,5% Nd_2O_3 - mol)	3,7 $\pm 0,3$	5,0 $\pm 0,5$	2,9 $\pm 0,2$	1075	260	$1,3 \pm 0,2$	0,75
CASM (2,5% Nd_2O_3 - massa)	3,3 $\pm 0,3$	4,4 $\pm 0,3$	2,0 $\pm 0,1$	1076	242 ± 10	$2,2 \pm 0,1$	0,78 $\pm 0,05$
Cristal $\text{CaZn}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (1% Nd^{3+} mol)	0,98	3,20	3,63	1058	285 ± 10	-	-
YAG: Nd^{3+} (0,8% mol)	0,20	2,70	5,00	1064	240 ± 10	28,0	0,91-0,99
ED-2	3,30	4,68	5,18	1064	310	2,71	0,83

Luminescência no Infravermelho

Os espectros de luminescência na região do IV, a 300 e 77K, para uma amostra com 1% de Nd_2O_3 , são apresentados na Figura 5. As transições observadas são aquelas do nível emissor $^4\text{F}_{3/2}$ para: $^4\text{I}_{9/2}$ (900 e 920nm); $^4\text{I}_{11/2}$ (1076 e 1120nm); $^4\text{I}_{13/2}$ (1350 e 1420nm), e estão esquematizadas na Figura 6 A. A transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, esperada em $\approx 1800\text{nm}$, não foi observada devido a sua probabilidade de transição ser muito pequena (ver Tabela 1) e também pela possibilidade de sua energia ser reabsorvida pela transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Figura 6 B)²⁵. Além disso, o sistema de detecção empregado apresenta baixa sensibilidade na região de 1800nm.

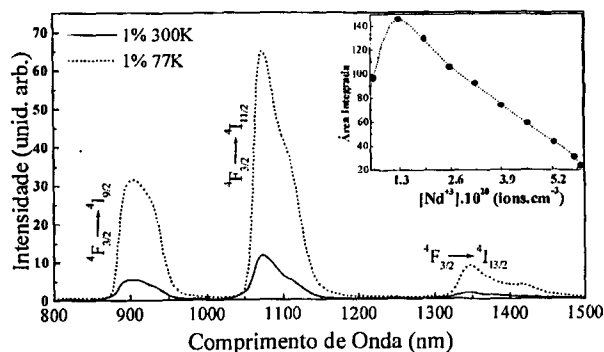


Figura 5. Espectros de luminescência na região do IV a 300 e 77K para a amostra com 1% de Nd_2O_3 . No destaque, a variação da área integrada sob a banda da transição em 1076nm em função da concentração de Nd^{3+} . Laser de bombeio - 514nm.

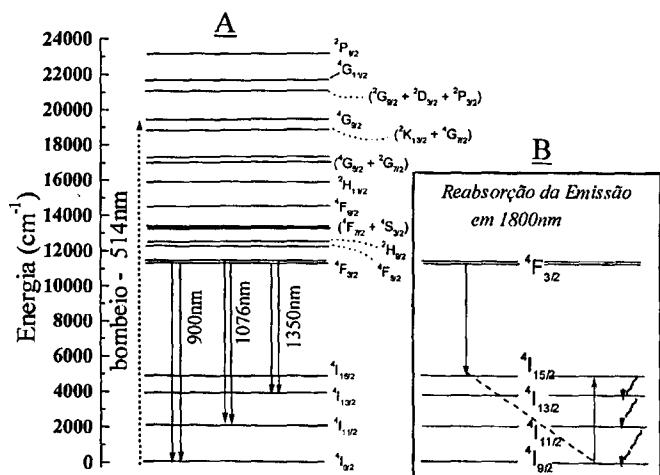


Figura 6. Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} no vidro CASM, construído a partir dos espectros de absorção, mostrando as transições no IV (A) e o processo de reabsorção da emissão em $\approx 1800\text{nm}$ no Nd^{3+} (B).

A intensidade da luminescência do íon TR no IV depende da concentração e da composição da matriz. No primeiro caso, processos de relaxação-cruzada diminuem a população do nível $^4\text{F}_{3/2}$ e conseqüentemente as intensidades das emissões em 900, 1076 e 1350nm e o tempo de vida deste nível. A eficiência desses processos de transferência de energia (TE) varia com o inverso da potência da distância $(1/R^n)^{26}$, onde o valor de n pode ser 6, 8 ou 10, dependendo da natureza do mecanismo da TE. No destaque da Figura 5 vemos a variação da área integrada sob a banda de emissão em 1076nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), que diminui a partir de 1% de Nd_2O_3 . Isso é atribuído aos processos de relaxação cruzada. A ocorrência de relaxação cruzada

também depende dos níveis envolvidos na excitação da amostra. Quando o bombeio é realizado em 800nm, a diminuição na área integrada da banda em 1076nm, ou seja, a supressão da luminescência, passa a ocorrer a partir de 2,5% de Nd_2O_3 .

A dependência com a matriz será de acordo com a energia de fônon máxima que esta apresentar. No caso dos vidros CASM esta energia é de $\approx 800\text{cm}^{-1}$ e sua influência é observada nas linhas de emissão na região do visível. Os espectros da região entre 520 e 760nm foram obtidos pela excitação do nível $^4\text{G}_{9/2}$ (514nm), e não foram observadas emissões nessa região. A população deste nível decai rapidamente via fônons para os níveis abaixo dele. Segundo Buisson et al.²⁷, o tempo de vida para o $^4\text{G}_{5/2}$ em LaF_3 é de $\approx 100\text{ns}$ e os íons excitados levam menos que 1 μs para atingir o nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$. No caso do vidro CASM isso fica evidente se observarmos na Figura 6A que, a diferença de energia entre a maioria dos níveis abaixo do $^4\text{G}_{9/2}$ é de $\approx 1000\text{cm}^{-1}$.

CONCLUSÕES

O vidro CASM com baixa quantidade de sílica e com até 5% de Nd_2O_3 , apresentou transmissão na região do IV até 4,5 μm . O processo de relaxação-cruzada do íon Nd^{3+} diminuiu a eficiência da emissão em 1076nm quando do aumento da concentração deste íon. Dentre as amostras analisadas, aquelas com concentração de Nd_2O_3 entre 0,5 e 1,5(%massa) são as que apresentam melhores valores de tempo de vida, luminescência e eficiência quântica, a partir da excitação em 514nm. Quando comparado diretamente com o vidro ED-2, que é um meio ativo comercial para laser de alta potência, observamos que as características espectroscópicas são semelhantes.

Os vidros CASM são promissores para serem utilizados quer como meio ativo para lasers na região do infravermelho.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro e pela bolsa de pós-graduação concedida a Édison Pecoraro.

REFERÊNCIAS

- Hafner, H. C.; Kreidl, N. J. and Weidel, R. A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1958**, *41*, 315.
- Davy, J. R.; *Glass Technol.* **1978** April, 19(2).
- Bartholomew, R. F.; Aitken, B. G. and Newhouse, M. A.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1995**, *184*, 229.
- Uhlmann, E. V.; Weinberg, M. C.; Kreidl, N. J. and Goktas, A. A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 449.
- Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Duarte, A. R.; Neto, A. M.; Miranda, L. C. M.; Sampaio, J. A.; Catunda, T.; Gama, S.; Gandra, F. C. G.; *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 3144
- Hecht, J.; *Entendendo Fibras Óticas*, Ed. Berkeley (RJ), traduzido por Roberto R. Tavares, 1993, p. 201.
- King, W. A. and Shelby, J. E.; *Phys. Chem. Glasses* **1996**, *37*, 1.
- Carnall, W. T.; Fields, P. R. and Rajnak, K.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4424.
- Judd, B. R.; *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 750.
- Ofelt, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511.
- Saisudha, M. B. and Ramakrishna, J.; *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 6186
- Payne, S. A.; Marshall, C. D.; Bayramian, A.; Wilke, G. D. and Hayden, J. S.; *Appl. Phys. B* **1995**, *61*, 257.
- Kaminskii, A. A.; Boulon, G.; Buoncrisisti, M.; Di Bartolo, B.; Kornienko, A. and Mironov, V.; *Phys. Stat. Sol. (A)* **1994**, *141*, 471.
- Guyot, Y.; Garapon, C. and Moncrogé, R.; *Optical Mat.* **1994**, *3*, 275.
- Carnall, W. T.; Fields, P. R. and Rajnak, K.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4412.

16. Uhlmann, E. V.; Weinberg, M. C.; Kreidl, N. J.; Burgner, L. L.; Zaroni, R. and Church, K. H.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1994**, *178*, 15.
17. Reisfeld, R. and Jørgensen, C. K., in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed K. A. Gschneidner and L. Eyring, North Holland, Amsterdam, 1984.
18. Tanabe, S.; Ohyagi, T.; Soga, N.; Hanada, T.; *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 3305.
19. Stokowski, S. E.; Saroyan, R. A. and Weber, M. J. - *Nd-doped laser glass spectroscopic and physical properties*, Lawrence Livermore National Laboratory, M-095, Rev.2, November, 1981, in: *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, Edited by Michel J. F. Digonnet, Ed. Marcel Dekker, Inc., 1993.
20. Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Andrade, A. A.; Catunda, T.; Sampaio, J. A. and Gama, S.; *J. Non Cryst. Sol.* **1997**, *219*, 165.
21. Brown, D. C.; "*High-Peak-Power Nd:Glass Laser Systems*" - Springer Series in Optical Sciences; Ed. Springer -Verlag, 1981, *25*, p. 23.
22. Sardar, D. H.; Vizcarra, S.; Islam, M. A.; Allik, H. T.; Sharp, E. J. and Pinto, A. A.; *Optical Mat.* **1994**, *3*, 257.
23. Krupke, W. F.; *IEEE J. Quantum Electron.* **1971**, *QE-7*, 153.
24. Jacobs, R. R.; Weber, M. J.; *IEEE J. Quantum Electron.* **1976**, *QE-12*, 102.
25. Miniscalco, W. J.; *Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses – in: Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Digonnet, M. J. F., Ed. Marcel Dekker, 1993, p.44.
26. Dexter, D. L. and Schulman, J. H.; *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1063.
27. Buisson, R. and Liu, J. Q.; *J. Physique* **1984**, *45*, 1523.