ESTUDO DO TEMPO DE VIDA E IMPUREZAS EM VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADO COM ÍONS DE YB³⁺

Paulo Renato Espindola¹; Carla Mereco Bento Leite¹; Sandro Marcio Lima²; Luis Humberto da Cunha Andrade²; Fabio Alencar dos Santos³.

¹Estudante do curso de Física da UEMS Dourados

Email: prespindola@bol.com.br; luishca@uems.br.

²Professor do curso de Física da UEMS Dourados

³Estudante de Doutorado da UNESP- Ilha Solteira

Ciências Exatas e da Terra - Física do Estado Sólido

Resumo

O presente trabalho de iniciação científica trata da continuação do estudo das propriedades ópticas de vidros aluminosilicatos, com baixa concentração de sílica (LSCAS- Low Silica Calcium Alumino Silicate), dopados com íons de Yb³⁺. Investigou-se nesta segunda etapa o tempo de vida radiativo dos íons de Yb³⁺ na matriz LSCAS em função da concentração.

Introdução

Íons terra-rara possuem um comportamento óptico único quando utilizados como dopante em diversas classes de materiais, o que tem proporcionado o desenvolvimento de materiais fluorescentes para diversas aplicações [1]. Nos últimos anos o estudo de vidros dopados com íons terras-raras tem despertado o interesse de muitos pesquisadores devido à emissão fluorescente desde o ultravioleta ao infravermelho, apresentando potencial para aplicações como lâmpadas fluorescentes, sensores de raios-X, amplificadores ópticos e, em especial lasers de estado sólido. [2,4]

Atualmente o uso de laser de diodo como fonte de bombeio em lasers de estado sólido (DPSSL – Diode-pumped solid state laser), em substituição às lâmpadas flash, tem proporcionado benefícios significativos em sua eficiência, simplicidade, confiabilidade e uma diminuição considerável nos custos, em especial em lasers de alta potência. Aliado a isto, a utilização de matrizes vítreas, transparentes nestes comprimentos de onda, parece ser o caminho mais promissor para o desenvolvimento destes dispositivos, uma vez que os vidros são mais fáceis de serem obtidos e de menor custo se comparados aos cristais.

Nos últimos anos o GEFF-UEM (Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos da Universidade Estadual de Maringá), o qual temos colaboração, vem demonstrando que o vidro LSCAS apresenta importantes características fotônicas e boas propriedades termo-ópticas, tais como: alta condutividade térmica (15 mW/cm K) [3], alta temperatura de transição vítrea (Tg), da ordem de 850 °C , boa resistência contra choque térmico e energia de fônons da ordem de 800 cm⁻¹, sendo esta relativamente baixa quando comparada a outros vidros óxidos. Além disso, a preparação das amostras a vácuo contribui para reduzir a presença de radicais OH⁻ na estrutura do vidro, aumentando assim a transmissão na região do visível e do infravermelho, que pode atingir aproximadamente 90% de transmitância no intervalo entre 0.28 até aproximadamente 5,5 μ m [5]. A combinação dessas propriedades torna este vidro um forte candidato para aplicações em sistemas ópticos, especialmente em ambientes hostis como é a cavidade ressonante de lasers de alta potência.

O experimento de tempo de vida tem como objetivo mensurar o tempo de decaimento radiativo de determinado estado, informando, portanto o tempo de permanência do elétron em determinado estado eletrônico. Estas medidas são importantes, pois o tempo de vida esta relacionado com a probabilidade de emissão radiativa e com a probabilidade de ocorrer processos de conversão ascendente e, portanto, absorção do estado excitado.

Metodologia

As amostras de LSCAS: Yb³⁺ foram preparadas em diferentes concentrações de Yb₂O₃ pelos colaboradores do GEFF-UEMS. Estas amostras foram cortadas e polidas e envidas para análise em nosso grupo.

O experimento de tempo de vida teve como principal objetivo mensurar o tempo de decaimento radiativo de determinado o estado eletrônico, informando, portanto o tempo de permanência médio do elétron no estado excitado. Essas medidas são importantes, pois assim podese verificar o efeito de transferência eletrônica entre os pares de íons de Yb³⁺ responsáveis pelo efeito de emissão cooperativa.

As medidas de tempo de vida nas amostras de LSCAS: Yb³⁺ foram realizadas a temperatura ambiente na região do infravermelho próximo através da excitação laser em 980nm. Para a modulação temporal foi utilizado um modulador mecânico tipo "chopper" posicionado entre duas lentes, de pequena distância focal, conforme a Figura 1. O sinal oriundo da amostra é coletado por uma fibra óptica e enviado para o monocromador o qual é posteriormente transferido para o osciloscópio que controla o sistema de aquisição de dados.



Figura 1: Esquema do experimento para medidas de tempo de vida dos vidros LSCAS dopados com Yb.

Resultados e Discussão

Utilizando a configuração experimental apresentada na figura 1 obtivemos o tempo de vida experimental para amostras de vidros LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Yb₂O₃, para o comprimento de onda de excitação de 975 nm. A figura 2 ilustra a curva de tempo de vida radiativo para o vidro LSCAS dopado com 0,5 wt% de Yb₂O₃, na qual τ (rad) = 0,84ms. Para as demais concentrações obtivemos curvas semelhantes. Os Valores obtidos para tempo de vida das amostras LSCAS dopadas com Yb₂O₃, são concordantes com tempo de vida medido para outros vidros óxidos dopados com Yb³⁺. [6, 7]



Figura 2: Curva de decaimento radiativo do Yb³⁺, transição ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$.

A figura 3.a mostra o tempo de vida radiativo em função da quantidade de Yb_2O_3 adicionada na matriz LSCAS. Podemos notar um aumenta tempo de vida radiativo com o incremento de dopante na matriz vítrea.

A origem do comportamento desta variação do tempo de vida com a concentração de Yb₂O₃ pode ser explicada por dois mecanismos. Para as amostras com menores concentrações de dopante até 5 wt%, há um aumento do tempo de vida radiativo, tal aumento, obedece um regime de transferência de energia radiativa (self-trapping), que conduz a um aumento do tempo de vida da fluorescência medidos em relação ao volume da amostra. Para o intervalo de maior concentração da impureza, quando aumenta a quantidade de Yb₂O₃ verificamos uma diminuição do tempo de vida radiativo, isto é explicado pelo segundo tipo de regime, que corresponde à transferência de energia não-radiativa (self-quenching), devido a defeitos e outras impurezas no hospedeiro. Essas impurezas podem estar presentes no óxido de itérbio como sendo traços de outros íons terras raras como, Er^{3+} e Tm³⁺. A figura 3.b nos mostra a dependência do tempo de vida radiativo experimental corrigido para o regime de "self-trapping" τ (N) para N quantidades de Yb2O3 na matriz vítrea, que é comparado com a otimização do ganho óptico dado pelo produto τ (N)N. A curva cheia é o ajuste pelo modelo de auto-aprisionamento (self-trapping) que é dado por:

$$\tau(N) = \frac{\tau(rad)(1 + \sigma Nl)}{1 + (9/2\pi)(N/N_0)^2}$$

na qual, t(rad) é o tempo de vida radiativo experimental, σ é a transição de seção transversal, N é a concentração de íons do dopante, l é o comprimento de absorção média e N₀ é a concentração de dopante correspondente à distância crítica R₀ para o qual a transferência de energia não-radiativa é tão provável como emissão de fóton: $R_0 = (3/4\pi N_0)^{1/3}$



Figura 3: a) tempo de vida radiativo em função da quantidade de Yb₂O₃, **b)** Dependência do tempo de vida radiativo experimental

CONCLUSÕES

Pode-se concluir então que para o intervalo de maior concentração da impureza, quando aumenta a quantidade de Yb₂O₃ verificamos uma diminuição do tempo de vida radiativo. Essas impurezas podem estar presentes no óxido de itérbio como sendo traços de outros íons terras raras como, Er^{3+} e Tm³⁺. Este experimento foi importante para saber se há impurezas na amostra.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UEMS pelo suporte financeiro, através da bolsa de iniciação científica, e aos meus colegas de trabalho do GEOF (Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica)

REFERÊNCIAS

[1] S. Chénais, F. Druon, S. Forget, F. Balembois, and P. George. **Progress in Quantum Eletronics**, 2006. p. 89.

[2] R.R. Jacobs and M.J. Weber, *Dependence of the* ${}^{4}F_{3/2} \square {}^{4}I_{11/2}$ **IEEE Journal of Quantum Eletronics**, 1976. p. 102.

[3] D.F. Souza, L.F.C. Zonetti, M.J.V. Bell, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, A.C. Bento, and L.C.M. Miranda. Appl. Phys. Letters, 1999. p. 908.

[4] M.L. Baesso, A.C. Bento, A.R. Duarte, Phys. 1999, p. 8112.

[5] D. Jaquea, J.C. Lagomacini, C. Jacinto, and T. Catunda. APPLIED PHYSICS LETTERS, 2006. P. 89.

[6] Purnachand, N; Satyanarayana, T; Kityk, I. V; Veeraiah, N. Journal of Alloys and Compounds 492 (2010) 706-711.

[7] P. V. dos Santos; M. V. D. Vermelho; E. A. Gouveia; M. T. de Araujo; A. S. Gouveia-Neto. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 116 (2002) 15.