UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PROPRIEDADES ÓTICAS DE VIDROS DE
FLUORETOS DE ÍNDIO E ZIRCONIO
Puros e Dopados com Nd ou Pr.**

Celso Xavier Cardoso

Tese apresentada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos, para a obtenção do
título de Doutor em Ciências (Física Aplicada)

Orientador:

Prof. Dr. Michel Andre Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1992

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA Tese de Doutorado de CELSO XAVIER CARDOSO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13/10/1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Michel André Aegerter

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Prof. Dr. Younes Messaddeq

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath

A minha esposa Marilsa e
ao meu filho João Victor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel A. Aegerter, pela orientação deste trabalho.

Ao Dr. Younes Messaddeq pela fusão das amostras, pelas discussões das medidas de DSC e do diagrama de fase dos vidros.

Ao Prof. Dr. Luis A. de Oliveira Nunes pelas medidas de tempo de vida.

Ao tecnico Marcos José Semenzato pela ajuda na montagem de equipamentos, nas medidas dos espectros de emissão e sobretudo no incentivo ao prosseguimento das pesquisas.

Aos colegas do grupo de materiais, em especial ao Dr. Adão A. da Silva, pela amizade e incentivo.

A Profa. Dra. Ana Maria de G. Plepis pelas discussões das medidas de DSC.

A secretária Sra. Maria Amália Strassalano pela amizade e pela ajuda ao bom andamento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Ervino C. Ziemath pela amizade e pelas discussões de algumas medidas.

Aos tecnicos Jose Augusto Lopes da Rocha e Jose Augusto Gravena pelas medidas de Raio-X e DSC.

Aos tecnicos Jonas Garcia Ferreira Junior e Mauro Roberto Fernandes pelas medidas espectroscopicas (absorção do Ultra-Violeta ate o Infravermelho distante).

Ao CNPq, CNPq - RHAE e a FAPESP pela ajuda financeira.

Ao CPqD - Telebras pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1. - VIDROS DE FLUORETOS.....	3
1.2. - Vidros de HMF.....	3
1.3. - Vidros de HMF Dopados.....	7
1.4. - Vidros de Fluoreto de Índio.....	11
CAPÍTULO 2. - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	12
2.1. - Preparação dos Vidros.....	12
2.1.1 - Câmara de Fusão.....	12
2.1.2. - Reagentes Químicos.....	13
2.1.3. - Fusão dos Vidros.....	14
2.1.4. - Preparação das Amostras.....	16
2.2. - Técnicas Experimentais de Caracterização.....	17
2.2.1. - Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial.....	17
2.2.2. - Índice de Refração.....	17
2.2.3. - Absorção e Transmissão Ótica.....	18
2.2.4. - Fluorescência.....	18
2.2.5. - Tempo de Vida.....	21

CAPÍTULO 3. - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS VIDROS	22
3.1. - Propriedades Térmicas.....	22
3.2. - Índice de Refração.....	30
3.3. - Espectroscopia Ótica - Transmissão.....	33
3.4. - Conclusão.....	36
CAPÍTULO 4. - PROPRIEDADES ÓTICAS DOS VIDROS DOPADOS COM Pr.....	37
4.1. - Absorção Ótica.....	37
4.1.1. - Absorção Ótica do ZBLAN Dopado com Pr.....	37
4.1.2. - Absorção Ótica dos Vidros com Composição InSBZnGdN Dopados com Pr.....	41
4.2. - Luminescência.....	45
4.2.1. - Espectros de Emissão do ZBLAN:Pr.....	45
4.2.2. - Emissão dos Vidros de Composição InSBZnGdN Dopados com Pr.....	48
4.3. - Tempo de vida.....	53
4.4. - Conclusão.....	54
CAPÍTULO 5. - PROPRIEDADES ÓTICAS DOS VIDROS DOPADOS COM Nd.....	57
5.1. - Absorção Ótica.....	57
5.1.1. - Espectros de Absorção do ZBLAN Dopados com Nd.....	57
5.1.2. - Espectros de Absorção dos Vidros com Composição InSBZnGdN e InSBZnGaN Dopados com Nd.....	61
5.2. - Luminescência.....	67
5.2.1. - Emissão do ZBLAN Dopado com Nd.....	67
5.2.2. - Emissão dos Vidros com Composição InSBZnGdN e InSBZnGaN Dopados com Nd.....	73
5.3. - Tempo de vida.....	80
5.3.1. - Tempo de vida do ZBLAN : Nd.....	81

5.3.2. - Tempo de Vida dos Vidros de Composição InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd.....	81
5.4. - Conclusão.....	86
CAPÍTULO 6. - CONCLUSÃO.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Espectros de transmissão ótica de alguns vidros de fluoretos e SiO_2 , (6).....	4
FIGURA 2 - Perdas óticas intrínsecas de vários materiais (9).....	6
FIGURA 3 - Índices de refração linear n_d (linha contínua) e não linear (linha tracejada) versus o número de Abbé ν_d de alguns sistemas vítreos, (10).....	7
FIGURA 4 - Diagrama dos níveis de energia dos íons trivalentes de terras raras (13) e níveis que são permitidos emitirem nos materiais cristalinos.....	9
FIGURA 5 - Sistema de câmaras de luvas , purificação e contrôle de pressão	13
FIGURA 6 - Diagrama de fase dos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN (23).....	16
FIGURA 7 - Processo fundamental de excitação e emissão (24).....	19
FIGURA 8 - Equipamento de medidas de emissão.....	20
FIGURA 9 - Equipamento para medida de tempo de vida.....	21
FIGURA 10 - Curva do DSC do vidro C5- InSBZnGdN puro.....	23
FIGURA 11 - Curvas de DSC dos vidros de composição InSBZnGdN dopados com 0,5; 1,0 e 3,0 mol % de Pr.....	24
FIGURA 12 - Curvas de DSC dos vidros de composição InSBZnGdN dopados com 0,25; 1,0 e 3,0 mol % de Nd.....	25
FIGURA 13 - Curvas de DSC dos vidros de composição InSBZnGaN dopados com 0,5; 1,0 mol %, Nd e sem dopante.....	26
FIGURA 14 - Transição vítrea nos vidros de composição InSBZnGdN e InSBZnGaN em função da concentração de dopante (Nd e Pr).....	27

FIGURA 15 - Temperaturas de pico de cristalização nos vidros InSBZnGdN em função da concentração de Pr.....	28
FIGURA 16 - Temperaturas de pico de cristalização nos vidros InSBZnGdN:Nd e InSBZnGaN:Nd em função da concentração de Nd.....	28
FIGURA 17 - Intensidade de pico de cristalização nos vidros InSBZnGd(Ga)N em função da concentração de Nd e Pr.....	29
FIGURA 18 - Fator de estabilidade ($T_x - T_g$) e H versus concentração de Nd e Pr, nos vidros InSBZnGdN:Nd, InSBZnGaN:Nd e InSBZnGdN:Pr.....	31
Figura 19 - Fator de estabilidade S versus concentração de Nd e Pr nos vidros de fluoreto de índio.....	31
FIGURA 20 - Espectros de transmitância dos vidros ZBLAN, InSBZnGdN e InSBZnGaN, espessura das amostras $\approx 5,0$ mm.....	34
FIGURA 21 - Diagrama de energia do Gd no vidro InSBZnGdN.....	35
FIGURA 22 - Espectros de absorção do vidro C16-ZBLAN : 0,5 % de Pr.....	36
FIGURA 23 - Diagrama dos níveis de energia do Pr nos vidros ZBLAN, ZBLA (29) e ZBLANF (30).....	40
FIGURA 24 - Espectros de absorção dos vidros InSBZnGdN dopados com 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 % de Pr.....	43
FIGURA 25 - Diagrama dos níveis de energia do Pr nos vidros InSBZnGdN e ZBLAN.....	44
FIGURA 26 - Espectros de emissão do ZBLAN:Pr na faixa espectral de 450 a 1500 nm excitando o nível 3P_0	45
FIGURA 27 - Diagrama de energia construído a partir das emissões possíveis dos níveis 3P_0 , 1D_2 e 1G_4 e missões medidas do ZBLAN.....	47
FIGURA 28 - Espectros de emissão do InSBZnGdN : 2,0 % Pr, na faixa de 450 a 750 nm excitando os níveis 3P_2 e 3P_1 (1I_6).....	48

FIGURA 29 - Espectros de emissão do InSBZnGdN na faixa espectral de 450 a 1500 dos vidros dopados com 0,1; 1,0; 2,0 e 3,0 % de Pr, excitando o nível 3P_0	49
FIGURA 30 - Diagrama de energia das emissões observadas e transições propostas a partir dos níveis 3P_0 , 1D_2 , 1G_4 e 3F_4 no InSBZnGdN : Pr.....	51
FIGURA 31 - Decaimento da fluorescência $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ para o vidro InSBZnGdN dopado com 1,0 de Pr, a temperatura ambiente.....	53
FIGURA 32 - Gráfico semilogarítmico do decaimento da fluorescência $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ para o vidro InSBZnGdN dopado com 1,0 % de Pr.....	54
FIGURA 33 - Diagrama de energia em absorção e transições eletrônicas das emissões dos vidros de fluoretos.....	55
FIGURA 34 - Região de excitação e emissão das fibras óticas amplificadoras, linhas de bombeio e banda de emissão do vidro InSBZnGdN:Pr e ZBLAN:Pr excitado o nível 3P_0	56
FIGURA 35 - Espectros de absorção do ZBLAN dopados com 0,1; 0,5 e 1,0 % de Nd, na faixa espectral de 200 a 7000 nm.....	58
FIGURA 36 - Diagrama dos níveis de energia do ZBLAN : Nd e do BIZYT:Nd (29).....	60
FIGURA 37 - Espectros de absorção dos vidros InSBZnGdN dopados com 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 % de Nd, na faixa espectral de 200 a 7000 nm.....	62
FIGURA 38 - Espectros de absorção dos vidros InSBZnGaN dopados com 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 de Nd na faixa espectral de 200 a 7000 nm.....	63
FIGURA 39 - Diagrama dos níveis de energia dos vidros de composição InSBZnGdN, InSBZnGaN e ZBLAN dopados com Nd.....	65
FIGURA 40 - Espectros de emissão dos vidros ZBLAN dopados com 0,1; 0,5 e 1,0 de Nd, com excitação a 351 nm ($^4I_9 \rightarrow ^4D_{3/2}$), na faixa espectral de 350 a 1500 nm com excitação a $\lambda=351$ nm.....	68

FIGURA 41 - Espectro de emissão do ZBLAN 0,5 % de Nd, na faixa espectral de 700 a 1500 nm excitando a 514,5 nm ($^4G_{9/2}$).....	69
FIGURA 42 - Espectros de emissão dos vidros InSBZnGdN dopados com 0,05; 0,1; 1,0 e 3,0 % de Nd, na faixa espectral de 700 a 1500, excitando o nível $^4D_{3/2}$ nm.....	73
FIGURA 43 - Espectro de emissão do vidro InSBZnGdN dopado com 1,0 de Nd, na faixa espectral de 700 a 1500 nm, excitando o nível $^4G_{9/2}$	74
FIGURA 44 - Espectros de emissão dos vidros InSBZnGaN dopados com 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 % de Nd, na faixa espectral de 350 a 1500 nm, excitando o nível $^4D_{3/2}$	74 e 75
FIGURA 45 - Espectros de emissão dos vidros InSBZnGaN dopados com 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 % de Nd, na faixa espectral de 700 a 1500 nm e excitando o nível $^4G_{9/2}$	75
FIGURA 46 - Região de excitação e emissão da janela ótica de uso em telecomunicações, linhas de laser semicondutores para excitação e emissões dos vidros de fluoretos, proximas a 1300.....	80
FIGURA 47 - Decaimento da fluorescência a) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), b) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e c) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, no ZBLAN dopado com 0,5 % de Nd, respectivamente.....	82
FIGURA 48 - Decaimento da fluorescência $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, no InSBZnGdN com 1,0 % de Nd.....	84
FIGURA 49 - Decaimento da fluorescência $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, no InSBZnGsa com 1,0 % de Nd.....	85
FIGURA 50 - Diagrama de energia dos vidros de composição InSBZnGd(ou Ga) N e ZBLAN dopados com Nd e emissões radiativas, excitando a 350 nm.....	88

TABELAS

TABELA 1 - Reagentes químicos, grau de pureza e fornecedores.....	14
TABELA 2 - Composições dos vidros fundidos.....	15
TABELA 3 - Temperaturas características e critérios de estabilidades dos vidros de fluoreto de índio.....	27
TABELA 4 - Índices de refração dos vidros de fluoreto de In e Zr.....	32
TABELA 5 - Comprimentos de onda, energias e transições eletrônicas dos vidros C16-ZBLAN, ZBLA (29) e ZBLANP (30). Medidos em absorção a partir do nível fundamental 3H_4 , à temperatura ambiente.....	39
TABELA 6 - Comprimentos de onda, energias e transições eletrônicas dos vidros de composição C9-InSBZnGdN e C16-ZBLAN:Pr, medidos em absorção a partir do nível fundamental 3H_4 , à temperatura ambiente.....	42
TABELA 7 - Posições, energias e transições eletrônicas da emissão do ZBLAN:Pr.....	46
TABELA 8 - Comprimentos de onda, energias e transições eletrônicas dos vidros InSBZnGdN dopado com Pr e ZBLAN:Pr medidos em da emissão.....	50
TABELA 9 - Comprimentos de onda, energia e transições eletrônicas do ZBLAN com Nd.....	59
TABELA 10 - Posições, energias e transições eletrônicas dos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd.....	64
TABELA 11 - Posições, energias e transições eletrônicas das bandas de emissão do Nd no ZBLAN.....	70
TABELA 12 - Possíveis transições eletrônicas obtidas dos espectros de absorção do ZBLAN.....	71 e 72
TABELA 13 - Comprimento de onda, energias e transições eletrônicas das bandas de emissão dos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd.....	76

TABELA 14 - Possíveis transições eletrônicas dos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd, obtidos dos espectros de absorção.....	77 e 78
TABELA 15 - Tempo de decaimento dos vidros de composição InSBZnGdN em função da concentração de Nd.....	83
TABELA 16 - Tempo de decaimento dos vidros de composição InSBZnGaN em função da concentração de Nd.....	83

RESUMO

Neste trabalho apresentamos uma nova classe de vidros de fluoretos de metais pesados (HMF) baseados nos fluoretos de índio (InF_3) de composição InSnBaZnGaNa e InSnBaZnGaNa . Realizamos um estudo das propriedades físicas (tais como: índice de refração, temperaturas características e estabilidades) e óticas (absorção, emissão e tempo de vida) de vidros puros e dopados com Na ou Pr. As propriedades estão comparadas com aquelas dos vidros ZrBaLaAlNa (ZBLAN). A principal característica dos vidros de fluoretos de índios puros é a extensa transmissão no IV (até 8330 nm), maiores que a do ZBLAN (até 6650 nm). Tanto os vidros dopados com Na como com Pr são materiais promissores para o desenvolvimento de laser com emissões a 1050 e 1320 nm no vidros com Na e a 1320 nm no vidro com Pr e amplificadores óticos para telecomunicações na janela ótica centrada a 1300 nm, uma vez que apresentam bandas de emissão a 1315 nm (InSBZnGaN), 1317 nm (InSBZnGadN: Na) e a 1320 nm (InSBZnGaN: Pr).

ABSTRACT

We present a new class of heavy metals fluoride glasses (HMF) of InSrBaZnGaNa and InSrBaZnGaNa compositions. We have realized a study of the physical properties such as refraction index, characteristic temperatures, stability and optical properties such as absorption, emission, lifetime of pure, Na or Pr doped glasses. These properties are similar to those obtained for glasses of ZrBaLaAlNa (ZBLAN) composition. The main characteristic of pure indium fluoride glasses is their larger transmission window in the infrared region (8330 nm) compared to ZBLAN composition (6650 nm). Rare earth doped glasses are promising materials for the development of glasses laser with emission in the 1050-1320 nm range (Na) and 1320 nm (Pr), as well as optical amplifiers for telecommunication in the optical window centered at 1300 nm, as prominent emission bands are located at 1315 nm (InSBZnGaN:Nd), 1317 nm (InSBZnGaN:Nd) and 1322 nm (InSBZnGdN:Pr).

INTRODUÇÃO

Vidros de halogênitos já são conhecidos a um século. A primeira observação de um vidro de fluoreto foi feita por Lebeau (1,2) em 1896. Ele preparou um fluoreto de berílio no estado puro, notando que o sal fundido não cristaliza durante o esfriamento, mas permanece vítreo.

Goldschmidt (3) observou a similaridade entre BeF_2 e SiO_2 , os quais formam vidros mais facilmente do que cristalizam. Estudou o sistema vítreo BeF_2 -LiF-NaF e BeF_2 -LiF-KF.

O primeiro estudo sistemático de composições de vidros de fluoretos foi realizado por Heine (4), verificando que as composições binárias dos vidros de berílio com um fluoreto de metal alcalino não vitrificam satisfatoriamente, mas sistemas ternários e quaternários de fluoreto de Be com metais de fluoretos polivalentes vitrificam. Sun e colaboradores deram prosseguimento aos trabalhos de Heine entre 1944 e 1946; eles estavam interessados em materiais de baixo índice de refração e baixa dispersão ótica para uso em componentes de lentes e procuravam também materiais transparentes no ultravioleta.

Estudos foram realizados nos vidros de composições BeF_2 , ZnCl_2 e AlF_3 , mas devido algumas desvantagens específicas, tais como: produtos químicos de partida de alta pureza e toxicidade do BeF_2 , alta higroscopia do BeF_2 e ZnCl_2 , dificuldade de preparação e facilidade de cristalização do ZnCl_2 e falta de estabilidade AlF_3 , não foram largamente desenvolvidos.

Em 1974, uma nova classe de materiais halogênitos baseados principalmente nos vidros ZnF_2 - BaF_2 foi descoberta por Poulain e colaboradores (5). Em relação aos vidros de BeF_2 , ZnCl_2 e AlF_3 , estas composições apresentaram menor toxicidade, menor higroscopia e maior facilidade de preparação. Tendo uma extensa transparência no infravermelho, comparada com a dos silicatos, implicando em perdas intrínsecas mínimas por absorções menores, estas composições indicaram a possibilidade de uso destes vidros em telecomunicações a longa distância. Estes fatos geraram um grande interesse em todo o mundo devido a possibilidade de um grande número de aplicações, principalmente na região do infravermelho.

OBJETIVO DO TRABALHO

Devido a vantagem dos vidros de fluorozirconatos sobre os vidros fluorozirconatos, tal como maior margem de transmissão no infravermelho, foi

iniciado em 1991 no laboratório do Grupo de Materiais do DFCM-IFQSC-USP, a fusão e a caracterização ótica de vidros fluoroindatos, InF_3 , dopados ou não com Nd ou Pr. Os vidros fundidos e estudados tiveram as seguintes composições: InSBZnGdN e InSBZnGaN (In = índio, S = estrôncio, B = bário, Zn = zinco, Gd = gadôlineo, Ga = galio e N = sódio). Alguns vidros fluorozirconatos foram também fundidos para comparação.

Os vidros foram caracterizados óticamente por técnicas espectroscópicas, tais como absorção (transmissão) e emissão, determinando as transições eletrônicas correspondentes a cada dopante (Nd ou Pr).

Foi realizado um estudo da viabilidade da produção a partir destes vidros fluoroindatos, de fibras óticas e amplificadores óticos a $1,3 \mu\text{m}$ para o uso em telecomunicações. Os amplificadores poderão ser usados para substituir os repetidores de sinal de laser de diodo semicondutor usados atualmente; estes estudos estão sendo realizados em colaboração com o CPqD - Telebras.

Alguns vidros de fluoreto de índio dopados com Er foram fundidos para estudar o processo de conversão de luz infravermelha em luz visível ("up-conversion") : este estudo não será objeto deste trabalho.

No Capítulo 1, apresentamos as características gerais e aplicações dos vidros de fluoretos.

No Capítulo 2, apresentamos as técnicas de caracterização térmicas e óticas dos vidros.

No Capítulo 3, realizamos o estudo das características térmicas, determinando as temperaturas características dos vidros puros e dopados com Nd e Pr e suas características óticas, tais como; absorção dos vidros sem dopantes e índice de refração dos vidros puros e dopados.

O Capítulo 4, refere-se a um estudo das propriedades óticas dos vidros dopados com Pr, onde as transições eletrônicas foram determinadas por absorção e emissão, e onde se faz uma análise das viabilidades de aplicações em telecomunicações.

No Capítulo 5 é apresentado um estudo das propriedades óticas dos vidros dopados com Nd, identificando as respectivas transições eletrônicas em emissão e absorção, e verificando a viabilidade de uso em telecomunicações.

A conclusão geral dos resultados deste trabalho é o assunto do Capítulo 6.

CAPÍTULO 1

VIDROS DE FLUORETOS

1.1.- VIDROS DE HMF

A sigla HMF (Heavy Metal Fluoride) significa fluoretos de metais pesados, esta terminologia se refere aos vidros na qual a parte eletronegativa é um halogênito pesado, tais como: Cl, Br, F e I, elementos do grupo VIIA da tabela periodica.

Consideráveis progressos foram obtidos durante as duas últimas décadas no descobrimento de novas composições formadoras de vidros e no conhecimento de suas propriedades.

Existem três fatores intrínsecos que limitam o desenvolvimento tecnológico e científico destes vidros e nos quais eles são inferiores aos vidros de óxidos (silicatos).

- os vidros são corrosivos em água, afetando as propriedades óticas
- a fraca ligação iônica-covalente metal - halogênito origina temperaturas características baixas (Tg, temperatura de transição vítrea)
- os vidros são formados com um elemento eletronegativo (flúor), tendo assim forte tendência a formar materiais cristalinos iônicos favorecendo a formação de microcristais que afetam as propriedades óticas.

Apesar dos fatores citados anteriormente, um dos maiores estímulos para o desenvolvimento dos vidros de fluoretos de metais pesados tem sido a perspectiva de uso em sistemas de telecomunicações a longa distância, baseados em fibras de fluoretos de ultra baixas perdas, operando na região espectral do infravermelho próximo . Por esta razão as propriedades óticas destes materiais são de considerável interesse.

A principal característica ótica dos vidros de fluoretos é sua extensa transparência, tendo uma extensa transmissão no infravermelho com limite entre 7 a 10 μm e também no visível até a região do ultravioleta, com um corte a aproximadamente 250 μm . Na figura 1 , apresentamos a transmissão ótica de alguns vidros de fluoretos em comparação ao SiO_2 .

Fig.1 - Espectros de transmissão ótica de alguns vidros de fluoretos e SiO_2 , (6).

Para usar os vidros de fluoretos como fibras de ultra baixas perdas em telecomunicações, permitindo transmissões a centenas de quilômetros, é necessário reduzir as perdas por absorção, espalhamento, etc. Os mecanismos das perdas intrínsecas dos materiais são regidos pela equação;

$$\alpha_t = A \exp(a/\lambda) + B/\lambda^4 + C \exp(-c/\lambda), \quad [1]$$

onde α_t é a perda total intrínseca; a, A, B, c e C são constantes do material e λ é o comprimento de onda.

O primeiro termo da equação [1], descreve a margem de absorção no ultravioleta. Em pequenos comprimentos de onda a transmissão é limitada pelas absorções devido às transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução. Existem outras transições abaixo da banda de condução correspondendo a formação de um par elétron-buraco, chamado exciton. O aumento resultante na absorção (α_{ex}) a curtos comprimentos de onda é descrito empiricamente como a margem de Urbach (7) de acordo com a equação,

$$\alpha_{uv} = \alpha_0 \exp [(E - E_g) / \Delta E]$$

[2]

onde E_g é a energia de separação das bandas e E é a energia de absorção.

Como as ligações Si - O, Be - F são mais fortes que as ligações Zn - F, são necessários fótons com energias maiores para promover elétrons da banda de valência para a de condução no SiO_2 e BeF_2 , fazendo com que a transmissão destes vidros sejam deslocadas para comprimentos de onda menores do que nos vidros de fluoretos.

O segundo termo da equação [1] refere-se às perdas por espalhamento Rayleigh. Surgem das composições aleatórias e de flutuações da densidade em escalas microscópicas que provocam mudanças no índice de refração dos vidros. O período espacial destas flutuações é pequeno, comparado ao comprimento de onda da luz e induz perdas por espalhamento que decrescem com λ^{-4} .

O terceiro termo refere-se a margem de absorção no IV. A margem de multifônons nos sólidos transparentes resulta das combinações e sobretons (2ν , 3ν , ...) das frequências de vibrações fundamentais (bandas de absorção no infravermelho), das ligações entre ânions e cátions. A posição da frequência fundamental é governada pela equação de Szigetti (8), que mostra a dependência da frequência vibracional ν_0 com a massa reduzida μ dos átomos A e B e a constante de força f das ligações entre eles:

$$\nu_0 = [1/2 \pi (f/\mu)^{1/2}]$$

[3]

Portanto, átomos mais pesados e ligações mais fracas possibilitam as transmissões em comprimentos de onda maiores. Os vidros de SiO_2 e BeF_2 , cujas ligações entre átomos são fortes e possuem átomos mais leves que os vidros baseados no ZnF_2 , tem a margem de transmissão no IV mais curta; este fato faz com que os vidros de fluoretos de metais pesados sejam mais interessantes, pelo fato de terem transmissão mais extensa no IV.

Tendo considerado as perdas intrínsecas presentes nos vidros de halogenetos é possível agora construir a curva de perdas mínimas em função do comprimento de onda. Como as absorções devido às transições eletrônicas (margem de Urbach) são pouco influentes acima de 1,0 μm , mostramos na figura 2 as perdas óticas intrínsecas para diversos materiais que podem ser usados para a fabricação de fibras óticas, somente na região do espalhamento Rayleigh e do limite multifônon.

Fig.2.- Perdas óticas intrínsecas de vários materiais, (9).

Por causa de sua baixa perda ótica, os vidros de BeF_2 , apesar de sua toxicidade, ainda aparecem como promissoras candidatas a produção de fibras óticas. Diversos grupos de pesquisas em fibras óticas se voltaram para os vidros fluorados de metais pesados, principalmente no ZBLAN, que apresenta um mínimo de perda teórica de 0,013 dB/Km a 2,5 μm .

Outras características de particular importância dos vidros de fluorados, para a fabricação de fibras e componentes óticos, são o seu baixo índice de refração e baixa dispersão (alto número de Abbe). O índice de refração dos vidros fluorados de metais pesados se situam no intervalo de 1,46 a 1,54 (medido na linha D do sódio, $\lambda = 589 \text{ nm}$) e são comparáveis a muitos vidros de óxidos.

A dispersão nos vidros é normalmente descrita pelo número de Abbe

$$V_d = (n_d - 1) / (n_f - n_c) \quad [4]$$

onde n_d , n_f e n_c são os índices de refração das linhas espectrais D, C e F do hidrogênio.

Os intervalos dos índices de refração e números de Abbé para alguns sistemas vítreos são mostrados na figura 3.

Fig. 3. - Índices de refração linear n_d (linha contínua) e não linear (linha tracejada) versus o número de Abbé V_d de alguns sistemas vítreos. (10)

12.- VIDROS DE HMF DOPADOS

Devido a sua alta transparência (alta transmissão no IR estendida a grande comprimento de onda) e facilidade de receber centros ativos, os vidros de fluoretos de metais pesados podem ser intencionalmente dopados com elementos ativos, tais como lantanídeos (terras raras) ou actinídeos para induzir fluorescência, tornando-os sérios candidatos a aplicações como lasers e amplificadores de sinais de telecomunicações.

A série dos lantanídeos (terras raras) possuem estruturas eletrônicas peculiares, os orbitais 4f são preenchidos incompletamente e se situam internamente aos orbitais 5s e 5p completos. Por causa disto, o orbital 4f está blindado pelos orbitais 5s e 5p (11) dos efeitos de um possível campo ligante, que introduz pequenas perturbações nos níveis de energia do orbital 4f.

Quando incorporados em materiais cristalinos, os íons de terras raras apresentam bandas de absorção ótica estreitas. A posição das bandas são pouco influenciadas pelas composições dos vidros (12).

Os níveis de energia para todas as terras raras trivalentes foram determinados por Dicke e Crosswhite (13) e são ilustrados na figura 4. Os níveis são degenerados em M_J e uma separação (splitting) adicional ocorre quando o íon é incorporado em uma matriz cristalina ou vítrea. Mais precisamente os estados $^{2S+1}L_J$, normalmente degenerados em M_J , são separados sobre a ação do campo ligante em novos níveis "Stark", com diferentes valores de M_J . Em primeira ordem o efeito Stark dará níveis de energia dependente em M_J com um espaçamento uniforme. Embora a degenerescência J seja $(2J+1)$, a regra de Kramer limita o número de níveis Stark não-degenerados a $(2J+1)/2$.

As transições radiativas são de natureza dipolar elétrica e magnética. Segundo a regra de paridade de Laporte, as transições dipolares elétricas são proibidas entre os níveis de mesma paridade e, em particular no interior de uma mesma configuração. Ao contrario, as transições dipolares magnéticas são permitidas entre configurações de mesma paridade ou no interior de uma mesma configuração. Entretanto, constatou-se experimentalmente (14) a existência de transições dipolares elétricas para a configuração $4f$; elas são transições ditas forçadas, para as quais se supõem uma mistura entre as configurações de paridades opostas, tais como $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ para os íons terras raras, com intensidades mais fracas que as permitidas.

Para as terras raras as regras de seleção para as transições dipolares elétricas são as seguintes: $\Delta S = 0$; $\Delta L, \Delta J \leq 2I$, com $I = 3$. Se um dos níveis é tal que $J = 0$, as suas transições são permitidas pois $\Delta J = 2,4,6$ (15).

As transições do tipo dipolar magnética são observáveis dentro das condições $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$, com $0 \leftrightarrow 0$ excluído (16). Elas são em geral muito menos intensas que as elétricas, mesmo forçadas.

Segundo as regras de seleção, nos materiais cristalinos somente algumas transições em emissão são permitidas; estas transições estão indicadas na figura 4 através de uma marca logo abaixo do nível. Os materiais vítreos, por terem estruturas desordenadas estas condições são relaxadas permitindo que um número maior de níveis emitam.

Atualmente a principal aplicação dos vidros dopados com terras raras (Nd, Pr, Er, etc.) é o desenvolvimento de amplificadores óticos. Os íons Nd^{3+} , Pr^{3+} e Er^{3+} possuem emissões fluorescentes próximas a 1,3 e 1,55 μm , coincidindo com a segunda e terceira janelas de uso em telecomunicações, e tem sido objeto de grande interesse no mundo todo. As transições fluorescentes correspondentes a tais linhas são;

Outra utilidade dos vidros dopados com terras raras é a fabricação de lasers, podendo ser obtidos com emissões nos seguintes comprimentos de onda:

1050 nm e 1354 nm para vidros dopados com Nd,

1400 nm e a 2080 nm para o Ho,

2300 nm para o Er, etc.

Atualmente uma grande atenção dos pesquisadores está sendo a possibilidade da conversão da luz infravermelha em luz visível, em vista das aplicações como detetores de IR e laser com emissões no visível a comprimentos de onda não existentes atualmente. Este processo de conversão a dois ou mais fótons já foi demonstrado em vidros de HMF a temperatura ambiente. Quimby e colaboradores (17) determinaram a eficiência do processo de conversão da luz infravermelha ($\lambda = 1,0 \mu\text{m}$) em luz verde ($\lambda = 0,55 \mu\text{m}$) para a combinação Yb - Er em vidros de fluoretos. Okeda (18) reportou o processo de "up-conversion" para vidros baseados em ZrF_4 - AlF_3 dopado com Er excitando a 807 nm com um laser de diodo semiconductor e observando as fluorescências vermelha a $\lambda = 650 \text{ nm}$ e verde a $\lambda = 550 \text{ nm}$ correspondendo as transições dos níveis ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$ para o fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente.

1.2. - VIDROS DE FLUORETO DE ÍNDIO

A tecnologia de fabricação dos vidros de fluoreto foi objeto de desenvolvimento contínuo durante os últimos 10 anos. As fibras de composição com base de fluoreto de zircônio atingiram o estado de fabricação industrial (19) com perdas espectrais inferiores a 10 dB/Km. para as fibras correntes e até 1,0 dB/Km para as fibras experimentais (20). Entretanto, os limites intrínsecos dos vidros de fluorozirconatos podem ser uma barreira as aplicações diferentes das de telecomunicações, tais como medidas a baixas temperaturas ou no campo medicinal. Certos sistemas necessitam de fibras cuja transmissão no infravermelho se estendam acima de 4,8 μm com perdas mínimas inferiores à 1 dB/m, de preferência a 0,1 dB/m.

Os vidros de fluoroindatos constituem uma nova classe, podendo responder as especificações citadas anteriormente, tendo uma fronteira no infravermelho a comprimentos de onda maiores que nos fluorozirconatos.

Vidros de fluoretos trivalentes, como os fluoroindatos, se mostram mais promissores que os fluorozirconatos para uso em telecomunicações, pois apresentam uma perda mínima teórica menor, de pelo menos uma ordem de grandeza.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1.- PREPARAÇÃO DOS VIDROS

A síntese dos vidros de fluoretos de alta qualidade ótica requer condições especiais de preparo:

a) utilização de reagentes químicos de alta pureza, eliminando ou minimizando as contaminações devido alguns elementos químicos. É o caso, por exemplo, dos fluoretos de terras raras (LaF_3 , GdF_3) e metais de transição, que sempre apresentam contaminações com Nd e Pr, os quais são praticamente impossíveis de eliminar. Vidros puros preparados com terras raras e metais de transição terão assim pequenas quantidades de impurezas, da ordem de ppm, provocando perdas na qualidade ótica dos vidros, absorvendo em regiões específicas do espectro eletromagnético.

b) fusão dos vidros em cadinhos de platina, ouro ou carbono vítreo, os quais não reagem com os fluoretos.

c) fusão dos vidros em atmosfera ultra-seca, inerte e limpa, isto é, sem contaminação de vapor de água, ar ambiente, partículas e óxidos que provocam absorções e cristalizações indesejáveis.

2.1.1.- CÂMARA DE FUSÃO

Para sintetizar os vidros de fluoretos foram construídas no laboratório duas câmaras de luvas secas (21), interligadas a um sistema de purificação de atmosfera e controle de pressão da Vacuum Atmosphere Company, modelo M040-2V (figura 5). Uma ante-câmara é usada para a entrada e saída de materiais, evitando a contaminação atmosférica da câmara. O controle de pressão é feito automaticamente por um dispositivo eletrônico que controla válvulas para a entrada de gás ou o sistema de vácuo para a remoção de gás.

O sistema de purificação da atmosfera é composto de tamíes moleculares para a remoção de água, monóxido de carbono, compostos orgânicos, etc e ridox para a remoção de oxigênio.

Durante a fabricação dos vidros a câmara de luvas foi mantida com menos de 0,5 ppm de água, sob atmosfera de gás argônio PP (Pre-Purificado)

Fig 5- Sistema de câmara de luvas (1), purificação e controle de pressão (2)

2.1.2 - REAGENTES QUÍMICOS

A fusão dos vidros foi normalmente realizada a partir de fluoretos dos elementos requeridos. Nos casos do LaF_3 e GdF_3 , devido a presença de impurezas nestes reagentes que comprometeriam a pureza desejada, os reagentes foram preparados a partir de óxidos de La e Gd, através de uma reação de fluorinação. Neste processo adiciona-se $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ em excesso ao material e aquecendo, obtém-se um produto livre das impurezas e óxidos. Para o ZrO_2 a transformação dos óxidos em fluoretos se faz segundo o seguinte esquema de reação:

Reações similares foram realizadas para transformar os óxidos de La, Ga, etc em fluoretos dos elementos.

Na tabela 1, relacionamos os reagentes químicos utilizados na fusão dos vidros de fluoretos, indicando os fabricantes e grau de pureza respectivos.

Tabela 1.- Reagentes químicos, grau de pureza e fornecedores

Reagente Químico	Gráu de Pureza	Fabricante
ZrF ₄	Fluortran; grau p/fibra ótica	BDH
AlF ₃	Fluortran; grau p/fibra ótica	BDH
EuF ₂	ultra puro	Johnson-Mathey
NaF	99,99%	Aldrich
La ₂ O ₃	4N Optique	Rhone Poulenc
In ₂ O ₃	-----	Preussag
GdF ₃	99,9%	Alfa
Ga ₂ O	-----	Preussag
SrF ₂	99,99%	BDH
ZrF	99%,	Aldrich
Nd ₂ O ₃	99,9%	Fuka
Pr ₆ O ₁₁	99,999%	Alfa

2.1.3 - FUSÃO DOS VIDROS

O material a fundir, em cadinho de platina, foi colocado num forno de fusão a temperatura de 250 °C por uma hora; após a fusão, o fundido foi vertido em um molde pré-aquecido e em seguida levado a um forno de recozimento a temperatura

de 260 °C por uma hora (temperatura de aproximadamente 5°C abaixo de T_g) a fim de eliminar as tensões internas do vidro.

Apresentamos na tabela 2 as composições dos vidros de fluoretos fundidos

Tabela 2 - Composições dos vidros fundidos.

Denominação	COMPOSIÇÃO (MOL %)	
	Matrizes	dopante
C1	57ZrF ₄ - 28BaF ₂ - 3,3LaF ₃ - 5AlF ₃ - 6,7NaF	-----
C2	57ZrF ₄ - 23BaF ₂ - 3,3LaF ₃ - 5AlF ₃ - 11,6NaF	0,1 Nd
C3	56,9ZrF ₄ - 28BaF ₂ - 3,2LaF ₃ - 4,9AlF ₃ - 6,5NaF	0,5 Nd
C4	56,8ZrF ₄ - 27,9BaF ₂ - 3,1LaF ₃ - 4,8AlF ₃ - 6,4NaF	1,0 Nd
C16	56,9ZrF ₄ - 28BaF ₂ - 3,2LaF ₃ - 4,9AlF ₃ - 6,6NaF	0,5 Pr
C5	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 40InF ₃	-----
C6	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 39,9InF ₃	0,1 Pr
C7	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 15BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 39InF ₃	1,0 Pr
C8	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 36InF ₃	2,0 Pr
C9	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 37InF ₃	3,0 Pr
C14	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 15BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 39,95InF ₃	0,05 Pr
C15	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 39,5InF ₃	0,5 Pr
C10	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 39,9InF ₃	0,1 Nd
C11	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 39InF ₃	1,0 Nd
C12	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 36InF ₃	2,0 Nd
C13	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 37InF ₃	3,0 Nd
C17	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 15BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 39,95InF ₃	0,05 Nd
C18	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 39,75InF ₃	0,25 Nd
C19	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GdF ₃ - 39,5InF ₃	0,5 Nd
C24	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 15BaF ₂ - 2NaF - 2GaF ₃ - 40InF ₃	-----
C20	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 15BaF ₂ - 2NaF - 2GaF ₃ - 39,95InF ₃	0,05 Nd
C21	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GaF ₃ - 39,9InF ₃	0,1 Nd
C22	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 15BaF ₂ - 2NaF - 2GaF ₃ - 39,5InF ₃	0,5 Nd
C23	20ZnF ₂ - 20SrF ₂ - 16BaF ₂ - 2NaF - 2GaF ₃ - 39InF ₃	1,0 Nd

As composições dos vidros de fluoretos de índio fundidos seguem a relação $(40-x)\text{In}.20\text{Sr}.16\text{Ba}.20\text{Zn}.2\text{Gd}$ (ou Ga). 2Na . $x\text{M}$ em mol %, onde $\text{M} = \text{Nd}$ ou Pr . Para obter esta relação Messaddeq (22) fez um estudo sistematico de varias composições vitreas, para obter a região de fase vítrea e a composição mais estável.

Soufiane (23), estudou o diagrama de fase dos vidros de composições InSBZnGd (ouGa) N , ilustrado na figura 6, onde a região em preto com bolas brancas correspondem aos vidros com alta estabilidade, em cinza escuro aos vidros fundidos estáveis e em cinza claro aos vidros quenchados. A incorporação de Ga mostrou uma maior estabilidade frente a devitrificação, demonstrada pela grande largura do domínio vítreo.

Fig. 6. - Diagrama de fase dos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN , (23). Preto - vidros de alta estabilidade, cinza escuro - vidros estáveis e cinza claro - vidros quenchados.

2.1.4. - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a fusão e o recozimento, as amostras foram cortadas e polidas, com as faces deixadas paralelas e planas, usando lixas 320 ou 400, em seguida o pre-polimento com lixas 1000 e 2000 e por fim as amostras foram polidas com lixas

4000 e pasta de diamante, utilizando álcool (etanol) como fluido de polimento. Todo este processo foi realizado com uma politriz Panambra modelo DP90, com lixas montadas sobre matrizes de PVC e adaptadas na politriz.

Para as medições do índice de refração e da absorção ótica, o polimento foi realizado em duas faces opostas, planas e paralelas. Nas medidas de fluorescência o polimento foi feito em três faces, permitindo que o feixe de luz de excitação se situe a 90° em relação ao sistema de detecção da luminescência emitida pela amostra, evitando-se assim que o feixe de excitação incidisse diretamente sobre o sistema de medida e induzisse algum tipo de sinal devido a fonte de excitação.

2.2. - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas com as seguintes técnicas:

2.2.1. - Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica DSC determina eventos térmicos endotérmicos ou exotérmicos que ocorrem numa amostra, quando submetida a uma taxa constante de aquecimento.

Ao aquecermos as amostras de vidros de fluoretos ocorrem varios eventos o primeiro é o fenômeno endotérmico da transição vítrea, a temperatura T_g . Em seguida ocorre o fenômeno exotérmico da cristalização, observado pela presença de um ou mais picos. E por fim ocorre o evento endotérmico da fusão da amostra.

Utilizamos para as medidas de DSC o equipamento DSC Dupont 2000, do grupo de polímeros do DEMa - UFSCAR. As medidas foram realizadas com cacos das amostras em cadinhos de alumínio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min., com fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 20 a 450 °C.

2.2.2. - Índice de Refração

Para as medidas do índice de refração, utilizamos um refratômetro de Abbe da Carl Zeiss Jena. O refratômetro mede o ângulo limite de reflexão total com incidência nascente.

As medidas foram realizadas utilizando a luz ambiente como luz incidente na amostra. O refratômetro é calibrado para a linha D do sódio de comprimento de onda $\lambda = 589,56 \text{ nm}$.

2.2.3. - Absorção e Transmissão Ótica

A medida de absorção ótica é o meio mais fácil e rico de se verificar as transições eletrônicas e de vibrações nos sólidos. Analizando os espectros de absorção obtemos a posição e a forma das bandas de absorção, permitindo a determinação das energias dos diversos níveis eletrônicos.

Numa transição eletrônica ocorre a absorção de um fóton com energia igual a diferença de energia do elétron no seu estado fundamental E_0 e a energia num dos estados excitados E_1 ,

$$E_1 - E_0 = h \nu, \quad [6]$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton incidente

A absorção ótica de um material segue a Lei de Lambert-Beer,

$$I = I_0 \exp (- \alpha x), \quad [7]$$

onde, I é a intensidade do feixe emergente, I_0 é a intensidade do feixe incidente, x é a espessura da amostra e α é o coeficiente de extinção.

Experimentalmente os parâmetros medidos são a absorvância $[\log_{10} (I / I_0)]$ ou a transmitância (I / I_0) .

Na obtenção dos espectros de absorvância e transmitância utilizamos os seguintes equipamentos;

- Espectrômetro Cary modelo 17, para medidas no UV, na faixa de 200 a 450 nm,
- Espectrômetro por Transformada de Fourier Bomem modelo DA6 para medidas do visível até o infravermelho médio, na faixa de 22.000 a 4500 cm^{-1} ,
- Espectrômetro de IR por Transformada de Fourier Bomem modelo MB-102, para medidas no infravermelho distante, na faixa de 5000 a 400 cm^{-1} .

2.2.4. - Fluorescência

O fenômeno de fluorescência envolve transições radiativas entre níveis eletrônicos de energia característicos do material.

As transições tem origem num nível eletrônico excitado e, após a emissão de um fóton, um nível eletrônico mais baixo é ocupado.

O processo fundamental de excitação e emissão (24) é ilustrado na figura 7.

Fig. 7. - Processo fundamental de excitação e emissão, (24). E_0 é a energia do estado fundamental; E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_5 e E_6 são as energias dos estados excitados.

Quando o intervalo de energia entre o estado excitado e um nível inferior é pequeno, energia tende a relaxar não radiativamente por emissão de fonons, liberando energia na forma de calor na amostra. O decaimento radiativo corresponde a uma transição eletrônica de um nível superior para um inferior é acompanhada pela emissão de um fóton.

O espectro de emissão luminescente é um gráfico da intensidade luminescente I , em função do comprimento de onda ou energia, para uma dada intensidade de excitação.

Nas medidas de emissão dos vidros de fluoretos dopados com Pr, utilizamos as seguintes linhas espectrais para excitação: 443 nm ($^3H_2 \rightarrow ^3P_2$) e 468 nm ($^3H_2 \rightarrow ^3P_1$ ou 1I_6) utilizando luz de uma lâmpada de Xe de 150 W, acoplada a um monocromador Oriol modelo 77250, com rede blaze de 200 nm, dispersão de 1,2 nm/mm, fendas com abertura de 3,0 mm e as linhas 476,5 nm e 488 nm ($^3H_2 \rightarrow ^3P_0$) de um laser de Argônio Coherent Innova 70. O monocromador de medida utilizado foi um Jarrel Ash modelo 82020 com dispersão de 0,6 nm/mm e abertura das fendas de 1,0 mm para medidas de emissão de 300 a 900 nm e 2,0 mm de 900 a 1500 nm.

Os vidros de fluoretos dopados com Nd foram excitados com as seguintes linhas: 350 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$, $^4D_{5/2}$, $^4D_{1/2}$) através da lâmpada de Xe e 514,5 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2K_{11/2}$) do laser de argônio.

A figura 8, ilustra o equipamento de medida da fluorescência dos vidros de fluoretos.

Fig. 8 - Equipamento de medidas de emissão.

- (1) - Fonte de excitação: Laser de Argônio Innova 70 Coherent (4W) ou Lâmpada de Xe acoplada ao Monocromador Oriel modelo 77250,
- (2) - Chopper, EG&G Par Modelo 192,
- (3) - Lentes ,
- (4) - Amostra ,
- (5) - Filtros de Cor,
- (6) - Monocromador Jarrell Ash Modelo 32020,
- (7) - Fotormultiplicadora Emi 9654 QE-S1 ou detector de IR Judson Infrared J15-D,
- (8) - Lock-in Analyser EG&G Par Modelo 5204,
- (9) - Registrador YEW Portable Modelo 3057.

2.2.5. - Tempo de Vida

Para o caso ideal das terras raras ocupando um só tipo de sítio, o decaimento em função do tempo da luminescência de um nível excitado segue a lei ;

$$I = I_0 \exp (- t / \tau), \quad [8]$$

onde τ é o tempo de vida de um nível excitado.

Em geral nos vidros, este decaimento não segue esta Lei, devido a multiplicidade dos sítios. Estudos dos vidros de fluoretos (25, 26) mostram uma pluralidade das curvas de declínio.

O tempo de vida a temperatura ambiente (300 K) foi medido com um equipamento, mostrado esquematicamente na figura 9.

Fig. 9 . - Equipamento para medição de tempo de vida

- (1) - Laser Pulsado - YAG-Nd, Quanta Ray modelo DCR 1A
- (2) - Amostra,
- (3) - Filtros de Cor,
- (4) - Fotomultiplicadora ITT FW 130,
- (5) - Pre-Amplificador EG&G ORTEC modelo 575,
- (6) - Sistema de Aquisição de Dados (Micro PC-AT)

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS VIDROS

2.1 - PROPRIEDADES TÉRMICAS

As temperaturas características dos vidros foram determinadas através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O gráfico fornece a temperatura de transição vítrea (T_g) na interseção do prolongamento da linha de base ($T < T_g$) com a tangente ao ponto de inflexão da curva endotérmica, a temperatura de início de cristalização (T_x) na interseção da linha de base com a curva exotérmica (cristalização), a temperatura de pico de cristalização (T_p) e a temperatura de pico de fusão (T_m), figura 10.

A diferença entre a temperatura de transição vítrea e a de início de cristalização, ($T_x - T_g$), foi o primeiro critério utilizado para estimar a estabilidade dos vidros. Posteriormente, Hruby (27) introduziu o fator de estabilidade H, adimensional, dado por:

$$H = T_x - T_g / T_g \quad [9]$$

Mais recentemente, Saad e Poulain (28) levando em consideração a forma e o pico de cristalização, definiram um outro critério, dado por:

$$S = (T_x - T_g) (T_p - T_x) / T_g \quad [10]$$

Medidas de DSC foram realizadas nos vidros com e sem dopantes para determinar comportamento de suas temperaturas características. Todas as medidas foram realizadas com cacos de vidros e massa aproximada de 22 g.

Apresentamos na figura 10, a curva de DSC do vidro sem dopante C5-In5BZnGdN.

Fig. 10 - Curva do DSC do vidro C5-InSBZnGdN puro, varredura de 10°C/min.

Nas figuras 11(a), (b) e (c), temos as curvas de DSC das amostras de composição InSBZnGdN: C15 (0,5%, Pr), C7 (1,0%, Pr) e C9 (3,0%, Pr). As Figuras 12(a), (b) e (c), apresentam as curvas de DSC dos vidros InSBZnGdN: C15 (0,25%, Nd), C11 (1,0%, Nd) e C13 (3,0%, Nd) e as figuras 13(a), (b) e (c), as curvas de DSC dos vidros de composição InSBZnGaN: C24 (puro), C22 (0,5%, Nd) e C23 (1,0%, Nd).

As temperaturas características dos vidros (T_x , T_g e T_p) e os critérios de estabilidade, ($T_x - T_g$), H e S foram determinadas e são mostradas na tabela 3.

As temperaturas de transição vítrea dos vidros fluorretos de índio são da ordem de 300°C, similares ao dos vidros de ZrF_4 (21) e InF_3 (22). Elas se deslocam linearmente ate aproximadamente 310°C com o aumento da concentração de dopante (Nd e Pr) e diminuição da concentração de InF_3 , como pode ser observado na figura 14, que apresenta a temperatura de transição vítrea em função da concentração de dopante.

Analisando as curvas de DSC, notamos a presença mais acentuada de dois picos de cristalização que ficam mais evidentes com o aumento da concentração de dopantes, a presença destes picos foi observado por Delben (21) nos vidros ZBLAN:Pr. As curvas de DSC insinuam também um terceiro pico de cristalização a aproximadamente 450°C. A posição destes picos é praticamente constante para os dois vidros estudados e dopados com Nd.

Fig. 11. - Curvas de DSC dos vidros de composição InSBZnGdN dopados com 0,5; 1,0 e 3,0 mol% de Pr, varredura de 10°C/min.

Fig.12. - Curvas de DSC dos vidros de composição In_5EznGdN dopados com 0,25, 1,0 e 3,0 mol % de Nd, varredura de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Fig. 13. - Curvas de DSC das amostras de composição InSeZnGaN dopadas com 0,5; 1,0 mol %, de Nd e sem dopante, varredura de 10°C/min.

Tabela 3 - Temperaturas características e critérios de estabilidade dos vidros de fluoreto de índio.

Amostra	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	(T _x - T _g)(°C)	H	S (°C)
C5-InSBZnGdN	300	387	403,5	87	0,29	4,8
C15-InSBZnGdN:0,5Pr	301	394	410	93	0,31	4,94
C7-InSBZnGdN:1,0Pr	302	384,5	399	82,5	0,29	3,96
C9-InSBZnGdN:3,0Pr	306	390	404	84	0,26	3,85
C18-InSBZnGdN:0,25Nd	301,5	386	401,5	84,5	0,28	4,34
C11-InSBZnGdN:1,0Nd	303	387	402,5	84	0,28	4,29
C13-InSBZnGdN:3,0Nd	309	391,5	422	82,5	0,27	5,14
C24-InSBZnGaN	302,5	381,5	395	79	0,26	3,5
C22-InSBZnGaN:0,5Nd	305	381,5	393	76,5	0,25	2,9
C23-InSBZnGaN:1,0Nd	307	376,5	396	71,5	0,27	4,1

Fig 14. - Transição vítrea nos vidros de composição InSBZnGdN e InSBZnGaN em função da concentração de dopante (Nd e Pr). (x) - InSBZnGdN : Pr, (o) InSBZnGdN : Nd e (+) - InSBZnGaN : Nd

Nos vidros InSBZnGdN com Pr, nota-se um deslocamento de 10°C dos picos de cristalização, para temperaturas maiores, no vidro com 0,5 % de Pr. Aumentando a concentração de Pr os picos retornam a temperaturas menores, posições dos picos do vidro sem dopante. Este fato é melhor visto plotando as temperaturas do primeiro e segundo picos em função da concentração de Pr, figura 15 e de Nd, na figura 16. A incorporação de Pr e diminuição de InF₃ nos vidros atrasa a cristalização o maior atraso se dá a 0,5% Pr, a concentrações maiores a cristalização ocorre a temperaturas menores.

Fig.15. - Temperaturas de picos de cristalização nos vidros InSBZnGdN : Pr em função da concentração de Pr.

Fig. 16. - Temperaturas de picos de cristalização nos vidros InSBZnGdN : Nd e InSBZnGaN : Nd em função da concentração de Nd.

A intensidade de pico de cristalização (fluxo de calor) do primeiro pico de cristalização dos vidros InSBZnGdN:Pr praticamente mantém-se constante com a concentração de Pr. O segundo pico de cristalização diminui com o aumento da concentração de Pr. Nos vidros InSBZnGdN: Nd ocorre o seguinte: no caso do primeiro pico; têm-se um decréscimo da intensidade de pico com o aumento de Nd, a 3,0% de Nd o primeiro pico desaparece. No segundo pico, há um decréscimo da intensidade de pico até 0,1% de Nd em relação ao vidro puro; aumentando a concentração de Nd aumenta a intensidade até um dado valor onde mantém-se constante. As intensidades de pico de cristalização para o primeiro e segundo picos, em função da concentração de dopante e ilustrada na figura 17(a), para os vidros InSBZnGd(ou Ga)N dopados com Nd, e figura 17(b) para os vidros InSBZnGdN com Pr.

Nos vidros de composição InSBZnGaN, a intensidade de pico do primeiro pico de cristalização aumenta em relação ao vidro puro e mantém-se constante com Nd. O segundo pico diminui com o aumento de Nd.

Figs. 17(a) e (b). - Intensidade de pico de cristalização nos vidros InSBZnGd(Ga)N em função da concentração de Nd e Pr, respectivamente.

Analisando o comportamento de $(T_x - T_g)$ e H em função da concentração de Nd e Pr, figura 18(a) e (b) respectivamente, notamos que a incorporação de Nd e diminuição de InF_3 na matriz InSBZnGdN provoca uma ligeira diminuição de $(T_x - T_g)$ e H, e na matriz InSBZnGaN ; $(T_x - T_g)$ e H diminui indicando uma aproximação do pico de cristalização (T_x) da temperatura de transição vítrea (T_g). Na matriz InSBZnGdN a incorporação de Pr (diminuição de InF_3) até 0,55 desloca os picos de cristalização para temperaturas maiores, aumentando $(T_x - T_g)$ e H, para concentrações maiores que 0,5%, Pr os picos de cristalização se deslocam para temperaturas menores, $(T_x - T_g)$ e H diminuem até um dado valor onde se mantem constante.

Graficando o critério S em função da porcentagem de dopantes nas amostras, figura 19, verifica-se nos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd um aumento de S com a concentração devido ao alargamento da curva de cristalização. No vidro InSBZnGdN com Pr, S diminui a baixa concentração de Pr e em seguida aumenta até um dado valor e se estabiliza.

Pelos criterios $(T_x - T_g)$ e H o melhor vidro seria o InSBZnGdN com 0,5% de Pr por apresentar os maiores valores destes criterios. Segundo o critério S os melhores vidros seriam os dopados com Nd (InSBZnGdN 3,0%, Nd). A diferença entre os criterios $(T_x - T_g)$ e H e o critério S e o fator $(T_g - T_x)$ que da a velocidade de cristalização, velocidade de cristalização mais baixa melhor e o vidro, então os vidros dopados com as maiores concentração de Nd seriam os melhores vidros para a fabricação de amplificadores óticos, lasers, etc.

3.2. - Índice de Refração

As medidas de índice de refração foram realizadas nos vidros fluoretos de índio e de zircônio com e sem dopantes; e são apresentados na tabela 4.

Os valores dos índices de refração dos vidros de composição ZELAN são da ordem de 1,5 similares aos encontrados por Delben (21). Para os vidros de fluoreto de índio os índices são da ordem de 1,49 similares aos encontrados por Messadeo (22). Nenhuma variação dos índices foi verificada com o aumento da concentração de dopantes mas podemos notar apenas algumas flutuações.

Fig. 18(a) e (b) - Fator de estabilidades $(T_x - T_g)$ e H versus concentração de Nd e Pr, nos vidros: (x) InSBZnGdN:Pr, (o) InSBZnGdN:Nd e (+) InSBZnGaN:Nd

Fig. 19.- Fator de estabilidade S versus concentração de Nd ou Pr, nos vidros fluoretos de índio: (x) InSbZnGdN:Pr, (o) InSBZnGdN:Nd e (+) InSBZnGaN:Nd

Tabela 4 - Índices de refração dos vidros fluoretos de In e Zn.

Amostra	Dopante mol %	$n_d (\pm 0,001)$
C1-ZBLAN	puro	1,507
C2-ZBLAN	0,1 Nd	1,504
C3-ZBLAN	0,5 Nd	1,516
C4-ZBLAN	1,0 Nd	1,516
C16-ZBLAN	0,5 Pr	1,512
C5-InSBZnGdN	puro	1,492
C14-InSBZnGdN	0,05 Pr	1,495
C6-InSBZnGdN	0,1 Pr	1,493
C15-InSBZnGdN	0,5 Pr	1,495
C7-InSBZnGdN	1,0 Pr	1,493
C8-InSBZnGdN	2,0 Pr	1,496
C9-InSBZnGdN	3,0 Pr	1,497
C17-InSBZnGdN	0,05 Nd	1,495
C10-InSBZnGdN	0,1 Nd	1,491
C18-InSBZnGdN	0,25 Nd	1,493
C19-InSBZnGdN	0,5 Nd	1,493
C11-InSBZnGdN	1,0 Nd	1,493
C12-InSBZnGdN	2,0 Nd	-----
C13-InSbZnGdN	3,0 Nd	1,496
C24-InSBZnGaN	puro	1,492
C20-InSBZnGaN	0,05 Nd	1,488
C21-InSBZnGaN	0,1 Nd	1,491
C22-InSBZnGaN	0,5 Nd	1,494
C23-InSBZnGaN	1,0 Nd	1,494

3.3. - Espectrôscopia Ótica - Transmissão

A característica mais marcante dos vidros de fluoretos é sua excepcional janela de transmissão ótica dentro do domínio do UV até o infravermelho, tornando-os um excelente material para a produção de fibras óticas.

Para analisar as qualidades óticas, realizamos medidas de transmitância das amostras C1-ZBLAN, C5-InSBZnGdN e C24-InSBZnGaN do UV até o infravermelho, na faixa de 200 à 25000 nm. Os espectros de transmitância são mostrados na figura 20.

As amostras de vidros fluoretos se mostraram de boa qualidade ótica. A presença de água (OH) não foi observada nos espectros da figura 20 (a presença de água aparece com uma banda de absorção a 2950 nm). Absorções devido a OH foi eliminado mantendo a atmosfera da câmara de luvas, seca, inerte e com grau de umidade relativa abaixo de 0,05 ppm.

Observando os espectros da figura 20, nota-se que o ZBLAN possui uma melhor transmissão, na região do UV com corte na transmissão em torno de 220 nm ($T = 85\%$), do que os vidros InSBZnGdN (corte à 260 nm, $T = 85\%$) e InSBZnGaN (corte a 270 nm, $T = 85\%$). A transmissão a pequenos comprimentos de onda é limitada pelas transições dos elétrons da banda de valência para a de condução. Estas absorções são conhecidas como a margem de Urbach (7) e descrita pela equação [2]. Por exemplo, as ligações Zn-F são mais fortes do que as In-F, isto faz com que a posição da margem de absorção no UV seja maior que nos vidros fluoretos de índio, sendo necessário fótons com energias mais elevadas para promover o elétron da banda de valência para a de condução no ZBLAN.

Na região do UV, notamos que o vidro C5-InSBZnGdN apresenta cinco linhas de absorção. Estas são atribuídas as transições do nível fundamental 8S do Gd, que faz parte das composições dos vidros, para os níveis 6P e 6I . Apresentamos na figura 21 o diagrama de energia do Gd e respectivas transições eletrônicas (24).

Fig. 20 - Espectros de transmitância dos vidros; ZBLAN (. . .), InSBZnGdN (_) e InSBZnGaN (---); espessura das amostras $\approx 5,0$ mm.

Fig. 21 - Diagrama de energia do Gd no vidro InSEZnGdN.

Analisando os espectros de transmitância na região do IV (figura 20), podemos notar que os vidros ZELAN, InSEZnGaN e InSEZnGdN, apresentam cortes na transmissão a aproximadamente 6650 , 7930 e 8330 nm, respectivamente.

A margem IR multifônon é devida as combinações e sobretons das frequências vibracionais fundamentais do IR, estas frequências são governadas pela equação de Szegetti (3) eq. [3], onde átomos mais pesados e com ligações entre eles mais fracas estendem a transmissão a comprimentos de onda maiores. Como a ligação Zn-F é mais forte que a In-F e o átomo In é mais pesado que o Zn, a transmissão no IR dos vidros fluoretos de índio é estendida para comprimentos de onda maiores. Portanto, os vidros de fluoretos de índio tem uma maior transmissão no IR.

3.4. - Conclusão

- As temperaturas de transição vítreas (T_g) dos vidros de fluoretos de índio são da ordem de 300 °C, superiores as obtidas por Delben (21) nos vidros de ZrF_4 (ZBLAN, $T_g \approx 280$ °C) e por Soufiane (23) nos vidros de SnF_2 ($T_g \approx 292$ °C no $SnSBZnGdN$). Elas aumentam linearmente de 10 °C, com o aumento de até 3,0% na concentração de dopante (Nd ou Pr).

- Os critérios de estabilidade ($T_x - T_g$), H e S (87; 0,29 e 4,785, no $SnSBZnGdN$, respectivamente) se mostraram inferiores aos obtidos por Soufiane (23): (98; 0,336 e 7,38 no $SnSBZnGdN$, respectivamente), nas mesmas matrizes vítreas. Eles são similares aos obtidos para o ZBLAN (21). Segundo o critério de estabilidade S que dá a velocidade de cristalização dos vidros os melhores vidros para a fabricação de amplificadores óticos e lasers seriam os vidros $SnSBZnGd(Ga)$ dopados com Nd com 3,0% de Nd.

- Os vidros de composição ZBLAN apresentam um índice de refração da ordem de $n_g = 1,5$, similares aos encontrados por Delben (21) e enquanto que para os fluoretos de índio $n_g = 1,49$, valor similar ao encontrado por Messaddeq (22) e Soufiane (23).

- Os vidros ZBLAN, $SnSBZnGd$ (ou Ga)N dopados ou não, podem ser obtidos com boa qualidade ótica. Os vidros $SnSBZnGdN$ apresentam uma larga transmissão do UV até o IR (250 nm a 8330 nm) e uma transparência de $T \approx 90\%$ para uma espessura de 5 mm das amostras. O ZBLAN apresenta melhor transmissão no UV (margem do UV a 220 nm para $T = 85\%$) e o vidro $SnSBZnGdN$ apresentou uma melhor transmissão no IR (margem do IR a 8330 nm para $T = 85\%$). Os vidros de fluoretos tem uma maior janela de transmissão ótica do que os vidros de SiO_2 conforme podemos comparar a figura 1 e figura 20, o que fazem deles de grande interesse para fabricação de fibras e amplificadores óticos de uso em telecomunicações e lasers na região do infravermelho medio.

CAPÍTULO 4

PROPRIEDADES ÓTICAS DOS VIDROS DOPADOS COM Pr

4.1. - Absorção Ótica

Medidas de absorção ótica foram realizadas nos vidros dopados com Pr de composição: C16-ZBLAN : 0,5% Pr, InSBZnGdN : 0,05% Pr (C14), InSBZnGdN : 0,5% Pr (C15), InSBZnGdN : 0,1% Pr (C6), InSBZnGdN : 1,0% Pr (C7), InSBZnGdN : 2,0% Pr (C8) e InSBZnGdN : 3,0% Pr (C9), a temperatura ambiente, na faixa espectral compreendida de 200 a 2500 nm (50.000 a 400 cm^{-1}). Identificamos as transições eletrônicas a partir do nível fundamental $^3\text{H}_4$, atribuindo a cada banda de absorção o respectivo nível de energia. Comparamos os resultados com os da literatura. Nos vidros de fluoretos de índio verificamos a evolução das bandas de absorção com a concentração de dopante, entre 0,05 e 3,0 mol % de Pr.

4.1.1. - Absorção ótica do ZBLAN dopado com Pr.

Espectros de absorção do ZBLAN : 0,5% Pr (C16) de 200 a 2500 nm, são mostrados nas figuras 22(a), 22(b) e 22(c). A cada banda de absorção foi associado o seu respectivo nível de energia e transição eletrônica segundo Adam (29) e France (30). Apresentamos na tabela 5; a posição, a energia e a transição eletrônica de cada banda de absorção deste vidro, comparando-os com os obtidos para o ZBLA (29) e ZBLANP (30). O diagrama de energia do ZBLAN é mostrado na figura 23, junto com o dos vidros ZBLA e ZBLANP.

Fig. 22. (a), (b) e (c). - Espectros de absorção do vidro C16-ZBLAN : 0.5%, Pr

Tabela 5 - Comprimentos de onda, energias e transições eletrônicas dos vidros C16-ZBLAN, ZBLA (29) e ZBLANP (30). Medidos em absorção a partir do nível fundamental 3H_4 , à temperatura ambiente.

Transições $^3H_4 \rightarrow$	C16-ZBLAN : 0,5% Pr		ZBLA	ZBLANP
	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)	Energia (cm ⁻¹)	Energia (cm ⁻¹)
3P_2	440,5	22691	22676	22734 (1I_6)
$^3P_1, ^1I_6$	465	21505,5	21459	21459 (3P_1)
3P_0	477	20964	20877	20877
1D_2	585	17094	17036	17036
1G_4	1018,5	9810	9901	9709
3F_4	1445	6919	6969	6920
3F_3	1548	6460	6549	6494
3F_2	1948	5133	5176	5128
3H_6			5000 a 4350	4310
3H_5	4086,5	2313	2380	
3H_3	4673	2140	2140	2167

Analisando a figura 22, observa-se na região do UV que o ZBLAN tem a margem de absorção situada a 220 nm e na região do IV a margem esta situada a 6250 nm (1600 cm⁻¹).

Em aproximadamente 2950 nm (3400 cm⁻¹), o espectro apresenta uma banda de absorção , característica da "água" (OH). Provavelmente durante o processo de fusão do vidro a câmara de luvas estava com a atmosfera contaminada por água e também do fato do ZBLAN ser higroscópico. A presença da água prejudica a qualidade ótica do vidro provocando absorções indesejáveis.

De todas as transições eletrônicas do Pr, só não foi possível determinar a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ a em $\approx$ 2300 nm porque a banda não está resolvida, o pico de absorção é muito pequeno e é mascarado pela cauda da banda 3F_2 . Não podemos distinguir as transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ ou 1I_6 , pois elas são muito próximas, o vidro C16 apresenta apenas um pico de absorção a 465 nm (21505 cm⁻¹) na região destas transições.

Conforme podemos verificar pela tabela 5 e figura 23, o nível eletrônico situado a $\approx 465 \text{ nm}$ (21500 cm^{-1}) é associado por nós e Adam (29) à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1 (^1\text{I}_6)$ e France (30) $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ e o nível próximo 22700 cm^{-1} à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ enquanto France (30) associou $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$. Entretanto segundo cálculos realizados por Carnall (31), no LaF_3 , os níveis $^3\text{P}_1$ e $^1\text{I}_6$ são muito próximos, fortalecendo as nossas indicações e as de Adam (20).

Comparando o diagrama de energia dos três vidros citados (fig 23), notamos pequenos deslocamentos da posição das bandas de absorção de um vidro para outro, evidenciando o efeito de diferentes estruturas vítreas, sendo que o acréscimo de outros compostos fluorados muda a posição das bandas.

O vidro C16-ZBLAN : Pr, fundido no grupo de materiais, a menos da presença da água, se mostrou similar aos mostrados na literatura.

4.1.2.- Absorção ótica dos vidros de composição InSBZnGdN dopados com Pr

Os espectros de absorção dos vidros de composição InSBZnGdN dopados com 0,1%, Pr (C6), 1,0%, Pr (C7), 3,0%, Pr (C9), 0,05%, Pr (C14) e 0,5%, Pr (C15) são mostrados nas figuras 24(a), 24(b) e 24(c).

A margem de absorção no UV destes vidros se situa a $\approx 260 \text{ nm}$, isto é 40 nm acima da margem do ZELAN : 0,5 % Pr (220 nm) Isto é devido ao fato da ligação Zn-F ser mais forte que a In-F, sendo necessário um fóton com energia maior para promover um elétron da banda de valência para a de condução, responsável pelas absorções no UV segundo Urbach (7). Como a composição dos vidros tem Gd, eles apresentam cinco transições do nível fundamental ^6S para os níveis ^6P e ^6I , centradas a 272,5; 275,5; 278,5; 305 e 311 nm, transições estas identificadas no Capítulo 3.

Da região do visível até o infravermelho os vidros apresentam várias bandas de absorção do Pr, algumas mais estreitas e outras mais largas. Identificamos e associamos a cada banda sua respectiva transição, a partir do nível fundamental ($^3\text{H}_4$), conforme Adam (29). Na tabela 6, apresentamos as posições das bandas, as energias e as transições eletrônicas dos vidros fluoroborados, em comparação ao C16-ZBLAN.

A margem do IV (ou multifônon) está próxima a 3300 nm. No InSBZnGdN a margem é estendida para comprimentos de onda maiores do que no ZBLAN (6550 nm), conforme a equação [3] de Szigetti (8), porque a ligação entre os átomos In-F é mais fraca que a Zn-F e os átomos do vidro de fluoreto de índio são mais pesados.

Estes dois fatores são responsáveis por estender a transmissão a comprimentos de onda maiores no IV.

O diagrama de energia dos vidros de composição InSBZnGdN dopado com Pr é dado na figura 25, onde apresentamos também o diagrama de energia do C16-ZBLAN:Pr para termos uma comparação.

Tabela 6. - Comprimentos de onda, energias e transições eletrônicas dos vidros de composição C9-InSBZnGdN (3,0% Pr) Pr e do C16-ZBLAN (0,5% Pr), medidos em absorção a partir do nível fundamental ³H₄, à temperatura ambiente.

Transições ³ H ₄ →	InSbZnGdN:Pr (3,0 %)		ZBLAN
	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)	Energia (cm ⁻¹)
³ P ₂	443	22573	22691
³ P ₁	468	21367	21505
³ P ₀	479	20877	20964
¹ D ₂	588	17015	17094
¹ G ₄	1014	9865	9810
³ F ₄	1436	6963	6919
³ F ₃	1534	6519	6460
³ F ₂	1943	5146	5133
³ H ₆	2351	4254	-----
³ H ₅	4119	2428	2313
³ H ₃	4696	2134	2140

Comparando as posições das bandas de absorção dos vidros de fluoreto de índio com o ZBLAN, notamos um pequeno deslocamento da posição das bandas devido ao tipo de estrutura de cada composição (número de coordenação do Pr diferente em cada composição vítrea).

Para os vidros InSBZnGdN com varias concentrações de Pr, não se nota qualquer variação na posição das bandas de absorção em função da concentração de Pr. Para concentrações menores que 0,5 mol % de Pr não foi possível localizar as transições ³H₄ → ³H₆ e ³H₃, pois elas são as que menos absorvem.

Fig. 24(a), (b) e (c). - Espectros de absorção dos vidros InSBZnGdN dopados com 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 3,0 mol %, de Pr.

Fig. 25. - Diagrama dos níveis de energia do Pr nos vidros InSBZnGdN e ZBLAN. A posição dos níveis referem-se ao máximo das bandas de absorção de cada banda.

4.2. - LUMINESCÊNCIA

Após identificarmos os níveis eletrônicos da absorção ótica, selecionamos os níveis; 3P_2 , 3P_1 (1I_6) e 3P_0 para excitação e medição da emissão correspondente. Espectros de emissão obtidos partir das outras linhas de absorção do Pr não foram possíveis por falta de fonte de luz suficientemente intensa para excitação e ou de um sistema de detecção eficiente na região destas emissões.

4.2.1. - Espectros de emissão do ZBLAN:Pr.

A figura 26 mostra as emissões observadas a temperatura ambiente, entre 450 a 750 e 800 a 1500 nm, por excitação do nível 3P_0 com a linha 476,5 nm do laser de Ar (100mW e 400mW), respectivamente.

Fig. 26. - Espectros de emissão do ZBLAN:Pr na faixa espectral de 450 a 1500 nm excitando o nível 3P_0 . a) - espectro obtido (Pr + Nd); b) - emissão do Nd e c) - emissão correspondente ao Pr (subtraindo a contribuição do Nd).

Dos espectros de emissão do ZBLAN:Pr, identificamos as posições e as transições das bandas de emissão segundo Adam et al. (29), France (30) e Carnall et al. (31), tabela 7.

Tabela. 7. - Posições, energias e transições eletrônicas da emissão do ZBLAN:Pr, medidos a temperatura ambiente.

Posição (nm)	E (cm ⁻¹)	Transições
482	20747	³ P ₀ → ³ H ₄
519	19269	³ P ₀ → ³ H ₅
534,5	18709	³ P ₀ → ³ H ₅
587,5	17021	³ P ₀ → ³ H ₆ ou ¹ D ₂ → ³ H ₄
603,5	16570	³ P ₀ → ³ H ₆
634	15773	³ P ₀ → ³ F ₂
651,5	15349	³ P ₀ → ³ F ₂
665,5	15026	³ P ₀ → ³ F ₃ ou ¹ D ₂ → ³ H ₅
692,5	14440	³ P ₀ → ³ F ₃ ou ¹ D ₂ → ³ H ₅
715	13996	³ P ₀ → ³ F ₄
907	11025	³ P ₀ → ¹ G ₄
1015	9852	¹ D ₂ → ³ F ₄ ou ¹ G ₄ → ³ H ₄
1322	7564	¹ G ₄ → ³ H ₅

Na figura 27, apresentamos o diagrama das emissões possíveis dos níveis ³P₀, ¹D₂ e ¹G₄ calculadas a partir dos espectros de absorção. Durante o processo de emissão ao excitar um nível de alta energia pode ocorrer um processo de relaxação (decaimento não-radiativo) sobre um nível de menor energia e este nível, ser o responsável pelas emissões observadas. Apresentamos também as emissões obtidas no ZBLAN:Pr.

Fig. 27. - Diagrama de energia construído a partir das emissões possíveis dos níveis 3P_0 , 4D_2 e 4G_2 e emissões medidas do ZBLAN:Pr.

Segundo a fig.27, algumas bandas de emissão podem ser atribuída a duas transições possíveis; são os casos, por exemplo, da emissões situadas a 597,5 nm ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ e ou $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$), 665,5 692,5 nm ($^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ e ou $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$) e 1015 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e ou $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$). Para definir qual é a transição correta, seria necessário medir as luminescências de todos os possíveis níveis que estariam emitindo, mas não o fizemos por falta de equipamento de excitação e detecção. O ZBLAN contem Nd na sua composição como impureza no LaF_3 usado para a fusão do vidro; portanto as emissões situadas a 879 e 1045 nm (11376 e 9569 cm^{-1}) são do Nd e a banda à 1322 nm (7564 cm^{-1}) é uma composição de emissões do Pr e Nd. Na figura 26(b), apresentamos o espectro de emissão do ZBLAN, a, um espectro de emissão do Nd, b, e a subtração do Nd do espectro obtido do ZBLAN ($a - b$), c.

4.2.2. - Emissão dos vidros de composição InSBZnGdN dopados com Pr.

Os espectros de emissão das amostra C8-InSBZnGdN : 2,0 % Pr, na faixa espectral de 450 a 750 nm, excitando os níveis 3P_2 (443 nm) e 3P_1 ou 1I_6 (468 nm), tendo como fonte de luz uma lâmpada de Xe de 150 W, são mostrados na figura 28. Os espectros das outras amostras de composição InSBZnGdN dopadas com Pr foram medidos, mas por apresentarem espectros com variações apenas na intensidade das bandas de emissão eles não são mostrados.

Fig. 28. - Espectros de emissão do InSBZnGdN:2,0% Pr, na faixa de 450 a 750 nm excitando os níveis 3P_2 (a) e 3P_1 (1I_6) (b).

Os espectros de emissão dos vidros de composição InSBZnGdN dopados com 0,1; 1,0; 2,0 e 3,0 mol %, de Pr, excitando o nível 3P_0 com a linha 476,5 nm do laser de Ar, são mostrados na figura 29 de 450 a 750 nm e de 800 a 1500 nm; a potência do laser utilizada foi $\approx$ 300 e 400 mW, respectivamente.

Figs. 29. - Espectros de emissão na faixa de 450 a 1500 nm dos vidros InSBZnGdN dopados com 0,1(C6); 1,0(C7); 2,0(C8) e 3,0(C9) % de Pr, excitando o nível 3P_0 .

Nenhuma variação das posições dos picos de emissão é observada com o aumento da concentração de Pr nas amostras. A intensidade dos picos de emissão aumentam com o aumento da concentração de Pr ate 1,0%, a partir do qual a intensidade decai devido as interações Pr-Pr e espalhamento da luz de excitação e emissão devido a alta concentração de Pr.

Todos os espectros de emissão dos vidros de fluoreto de índio com Pr, apresentaram os mesmos picos e a cada banda associamos suas respectivas transições, segundo Adam (29), France (30) e Eyal (32). Apresentamos na tabela 8, as posições das bandas, energias e as respectivas transições dos fluoretos de índio e do ZBLAN, para comparação. Para confirmação dos resultados das transições, mostramos na figura 30, o diagrama de emissões possíveis dos níveis 3P_0 , 1D_2 , 1G_4 e 1F_4 , obtidas dos espectros de absorção. Apresentamos também na figura 30 as emissões dos vidros de fluoreto de índio excitando o nível 3P_0 .

Tabela 8. - Comprimentos de onda, energias e transições eletrônicas dos vidros InSBZnGdN dopado com Pr e ZBLAN:Pr medidos em emissão, a temperatura ambiente.

ZBLAN	InSBZnGdN		Transições
Energia (cm ⁻¹)	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)	eletrônicas
20747	481	20790	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$
-----	487,5	20513	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$
19268	524	19084	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$
18709	534	18726	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$
-----	549	18215	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$
17021	589,5	16963	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6, ^1D_2 \rightarrow ^3H_4$
16570	604	16556	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$
15773	636,5	15711	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$
15349	645,5	15492	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$
15026	678	14749	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^1D_2 \rightarrow ^3H_5$
14440	696,5	14357	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^1D_2 \rightarrow ^3H_5$
13996	718	13927	$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$
11376	886	11286	$^3P_0 \rightarrow ^1G_4$
-----	900	11111	$^3P_0 \rightarrow ^1G_4$
11025	909	11001	$^3P_0 \rightarrow ^1G_4$
9852	1017	9833	$^1D_2 \rightarrow ^3F_4, ^1G_4 \rightarrow ^3H_4$
7564	1322	7564	$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$

Fig 30 - Diagrama de energia das emissões observadas e transições propostas a partir dos níveis $3P_0$, $1D_2$, $1G_4$ e $3F_4$ no InSBZnGdN:Pr

Segundo outros estudos (29), (33) e (34), como os níveis 3P_1 e 3P_0 estão muito próximos, grande parte das emissões são associadas aos dois níveis. Para esclarecer esta dúvida, realizamos medidas de luminescência, bombeando no máximo das banda de excitação correspondente e na cauda do nível 3P_0 (488 nm) com laser de Ar. Os espectros de emissão são idênticos indicando que todas as emissões são devidas às transições a partir do nível 3P_0 .

Algumas das bandas de emissões são apresentadas como se originassem de dois níveis distintos, como é o caso das emissões centradas em: 589,5 nm ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ ou $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$), 678 e 696,5 nm ($^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ ou $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$) e 1017 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ou $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$).

Comparando os espectros de emissão dos vidros de composição InSBZnGdN e ZBLAN (item 4.2.1.) dopados com Pr, observamos um deslocamento das posições das bandas de emissão, como é o caso da banda no IV próxima a 900 nm, situada a 907 nm para o ZBLAN e a 909 nm para o InSBZnGdN, deslocamento este devido as diferentes estruturas dos vidros (diferentes números de coordenação do Pr).

Nos vidros de fluoretos de índio, notamos, com o aumento da concentração de Pr, a presença de três picos de emissão na região próxima à 900 nm e no ZBLAN um pico. O ZBLAN apresenta emissões a 879 e a 1045 nm do Nd, que esta presente no ZBLAN como impureza e o InSBZnGdN não apresenta.

O InSBZnGdN apresenta uma emissão a 1322 nm. Esta banda corresponde a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ é de grande interesse para uso em telecomunicações, por estar próximo a 1300 nm onde se situa a segunda janela ótica dos amplificadores de rede. A intensidade desta banda excitando-se nível 3P_0 é muito fraca, como já foi observada por Durteste (36) . Trabalhos mais recentes (35) numa fibra de vidro ZBLAN:Pr excitando-se o nível 1G_4 (1017 nm) e (36) fibra de vidro ZBLAN:Pr excitando-se o nível 1G_4 (1064 nm) apresentam bandas de emissão mais próximas de 1300 nm (1310 e 1319 nm, respectivamente).

4.3. - Tempo de vida

O tempo de decaimento do nível 3P_0 dos vidros de fluoretos de índio dopados com diferentes concentrações de Pr, foi medido por espectroscopia de resolução no tempo, à temperatura ambiente $\approx 300K$.

As medidas foram realizadas com as amostras C6-InSBZNGdN : 0,1 % ; C7-InSBZnGdN : 1,0 % e C8-InSBZnGdN : 2,0 % de Pr. Ilustramos na figura 31 o decaimento da fluorescência $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ no InSBZnGdN com 1,0 % de Pr e na figura 32 apresentamos o logaritmo deste decaimento a qual mostra praticamente um único tempo de decaimento de aproximadamente 47 μs , todas as amostras medidas apresentaram o mesmo comportamento, isto é, o tempo de decaimento é independente da concentração de Pr. Este resultado concorda com o obtido por Adam (29) e com o tempo de vida radiativo do nível 3P_0 ($\tau_r = 47 \mu s$), calculado por Lakshaman (37), em amostras de óxidos de terras raras.

Fig. 31. - Decaimento da fluorescência $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ para o vidro InSBZnGdN dopado com 1,0 % de Pr, à temperatura ambiente.

Fig. 32. - Gráfico semilogarítmico do decaimento da fluorescência $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ para o vidro InSBZnGdN dopado com 1,0 % de Pr.

4.4. - Conclusão

- Os espectros de absorção dos vidros de composição ZBLAN e InSBZnGdN dopados com Pr apresentam transições eletrônicas entre o nível fundamental 3H_4 e os níveis excitados, similares às obtidas na literatura (29), (30) e (32). Notamos entretanto pequenos deslocamentos na posição das bandas de um vidro para outro, devido a diferentes números de coordenação do Pr nas composições vítreas.

- A margem de absorção no UV se mostra localizada a comprimentos de onda menores no ZBLAN (220 nm), cerca de 40 nm abaixo da dos vidros de fluoreto de índio.

- A cauda de absorção no IV está situada em comprimentos de onda maiores nos vidros InSBZnGdN (8330 nm) do que no ZBLAN (6650 nm), cerca de 1500 nm acima.

- O vidro InSBZnGdN:Pr apresenta cinco bandas de absorção do Gd no UV, transições do nível 8S para os níveis 6P e 6I já determinadas no Capítulo 3

- Os espectros de emissão são idênticos excitando-se os níveis 6P_2 , 6P_1 (4I_2) e 3P_0 , indicando que a maioria das transições tem origem no nível 3P_0 . Para algumas das bandas de emissão são atribuídas duas transições, por não dispormos equipamentos de medida para esclarecer de qual nível vem a correspondente emissão. Na figura 33 ilustramos o diagrama de energia em absorção e as transições eletrônicas das bandas de emissão dos vidros de fluoretos.

Fig. 32 - Diagrama de energia em absorção e transições eletrônicas das emissões dos vidros de fluoretos. (---) ZBLAN:Pr e (-) InSBZnGdN:Pr.

- A banda de emissão a 1322 nm observada nos vidros de InSBZnGdN:Pr, correspondendo à transição $^4G_5 \rightarrow ^3H_5$, foi obtida excitando o nível 3P_0 . Esta banda tem grande aplicação em telecomunicações (devido ser uma das regiões da janela ótica), para a fabricação de amplificadores óticos de sinal. Na figura 34, apresentamos a banda de absorção utilizada para excitação das fibras óticas dopadas com Pr, as linhas de excitação (laser de semiconductor) e a região da janela ótica com as bandas de emissão obtidas para os vidros de fluoreto de índio e zinco. A emissão do nível 4G_5 (excitando 3P_0) no InSBZnGdN se mostrou muito fraca. Será necessário excitar diretamente o nível 4G_5 responsável por esta emissão para se obter a posição e a intensidade da banda de emissão e verificar a possibilidade do uso destes vidros como fibras óticas amplificadoras. O ZBLAN apresenta a emissão centrada a 1315 nm o que o tornaria mais promissor que o InSBZnGdN se não fosse a presença do Nd que provavelmente deslocou a banda para esta posição.

Fig. 34 - Região de excitação e emissão das fibras óticas amplificadoras, linhas de bombeio e banda de emissão do vidro InSBZnGdN:Pr e ZBLAN:Pr, excitando o nível 3P_0 .

- O tempo de decaimento da fluorescência do nível 3P_0 foi de 47 μ s e é independente da concentração de dopante, até 3,0 % de Pr.

CAPÍTULO 5

PROPRIEDADES ÓTICAS DOS VIDROS DOPADOS COM Nd

5.1. - Absorção Ótica

Espectros de absorção ótica foram medidos para os vidros de seguintes composições: ZBLAN (C2-0,1 ; C3-0,5 e C4-1,0 % de Nd), InSBZnGdN (C17-0,05 ; C10-0,1 ; C18-0,25 ; C19-0,5 ; C11-1,0 ; C12-2,0 e C13-3,0 % de Nd) e InSBZnGaN (C20-0,05 ; C21-0,1 ; C22-0,5 e C23-1,0 % de Nd), a temperatura ambiente e na faixa espectral de 200 a 7000 nm (50.000 a 400 cm^{-1}).

Identificamos as transições eletrônicas a partir do nível fundamental $^4I_{5/2}$, comparando os resultados publicados na literatura, dos vidros de fluoretos. Realizamos também um estudo da evolução das bandas de absorção em função da concentração de Nd, entre 0,05 e 3,0 %, nos vidros de composição InSBZnGdN.

5.1.1. - Espectros de absorção do ZBLAN com Nd

Os espectros de absorção dos vidros ZBLAN (0,1; 0,5 e 1,0 % de Nd), são apresentados nas figuras 35(a), 35(b) e 35(c). Comparando com os dados dos níveis de energia obtidos por Carnall (31) no LaF_3 e por Samek (35) no ZBLA, atribuímos a cada banda de absorção uma ou mais transições, comprimentos de onda e energias, mostrados na tabela 5.

A partir dos resultados da tabela 9, fizemos o diagrama dos níveis de energia (figura 36), comparando com os resultados de Le Gall (14), para o BiZrTiNd .

A análise das transições obtidas para o ZBLAN mostrou que a banda centrada à 967,5 nm ($^4I_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$) é resolvida nos dois componentes Stark do nível $^4F_{3/2}$, 967,5 e 955 nm, separados de $\approx 9,0$ nm; este efeito só foi observado por Le Gall (14) no BiZrTiNd à $T = 11$ K. Em torno de 740 nm observamos três emissões a 741, 739 e 731 nm atribuídas a transição $^4I_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ ($^4E_{3/2}$). Na transição $^4I_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ observamos quatro bandas de emissão (1708,5; 1691; 1662,5 e 1599 nm) atribuídas ao nível $^4I_{13/2}$ e na transição $^4I_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ vemos duas bandas a 5063,5 e 4904,5 nm.

Figs. 35(a), (b) e (c). - Espectros de absorção do ZELAN dopados com 0.1; 0.5 e 1,0 %, de Nd, na faixa de 200 a 7000 nm.

Tabela 9 - Comprimentos de onda, energias e transições eletrônicas do
ZELAN:Nd

λ (nm)	E (cm ⁻¹)	Transições Eletrônicas $^4I_{3/2} \rightarrow$
249	40160	$^2F_{7/2}$
259,5	38535	$^2F_{5/2}$
290	34483	$^2D_{5/2}^4$
298	33557	$^2D_{3/2}^2$
328	30488	$^4D_{7/2}$
346,5	29860	$^4D_{1/2}$
349,5	28612	$^4D_{5/2}, ^2I_{11/2}$
354,5	28209	$^4D_{3/2}$
380,5	26281	$^2P_{3/2}$
428	23364	$^2P_{1/2}$
457,5	21853	$^4G_{11/2}$
466,5	21436	$^2G_{3/2}$
471,5	21219	$^2K_{13/2}, ^2E_{3/2}$
509,5	19627	$^4G_{9/2}$
521	19194	$^4G_{7/2}, ^2K_{11/2}$
576	17361	$^2G_{7/2}, ^2G_{5/2}$
622,5	16064	$^2H_{11/2}$
677	14771	$^4F_{3/2}$
731	13799	
738	13550	$^4G_{3/2}, ^4F_{7/2}$
741	13495	
792	12626	$^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}$
888	11641	$^4F_{3/2}$
887,5	11527	
1333	6255	
1662,5	6015	$^4I_{15/2}$
1681	5949	
1708,5	5853	
2529	3995	$^4I_{13/2}$
4904,5	2039	$^4I_{11/2}$
5063,5	1975

Em relação ao BIZYT : Nd (29), o ZBLAN : Nd apresentou duas bandas de absorção a mais, centradas em 259,5 nm ($^4I_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) e em 249 nm ($^4I_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$).

Com o aumento da concentração de Nd algumas novas bandas de absorção aparecem, como são os casos das bandas centradas em 249; 259,5; 2509 e 5063,5 nm. Estas bandas são muito fracas, só aparecendo para concentrações maiores. em baixas concentrações de centros ativos o equipamento de medida não tem sensibilidade suficiente para a detecção destas bandas de absorção, e uma limitação da técnica de medida.

No ZBLAN, a margem da absorção no UV esta situada a ≈ 220 nm e no IR se localiza a ≈ 6650 nm, como foi determinado no capítulo 3.

5.1.2. - Espectros de absorção dos vidros de composição InSbZnGdN e InSbZnGaN dopados com Nd.

Os espectros de absorção dos vidros InSBZnGdN dopados de 0,1 a 3,0 % de Nd , medidos na faixa de 200 a 7000 nm e a temperatura ambiente são mostrados nas figuras 37(a), (b) e (c) e os dos vidros InSEZnGaN dopados entre 0,05 e 1,0 % de Nd, são apresentados nas figuras 38(a), (b) e (c).

Na tabela 10, apresentamos as transições eletrônicas para os vidros de fluoratos de índio com Gd e Ga e cujas identificações foram feitas segundo Carnall (31), Samek (36) e Le Gall (14).

O diagrama dos níveis de energia destas composições são mostrados na figura 39 e comparados com os dados obtidos para o ZBLAN : Nd (5.1.1).

Figs. 37(a), (b) e (c). - Espectros de absorção dos vidros InSBZrGdN dopados com 0,1, 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 %, de Nd, na faixa espectral de 200 a 7000 nm.

Figs. 38(a), (b) e (c). - Espectros de absorção dos vidros InSBZnGaN dopados com 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 % de Nd, na faixa espectral de 200 e 7000 nm.

Tabela 10. - Posições, energias e transições eletrônicas dos vidros InSBZnGdN
InSBZnGaN dopados com Nd.

InSbZnGdN : Nd		InSBZnGaN : Nd		Transições Eletrônicas $^4I_{9/2} \rightarrow$
Posição (nm)	E (cm ⁻¹)	Posição (nm)	E (cm ⁻¹)	
259,5	38535	-----	-----	$^2F_{5/2}$
269,5	34542	288	34722	$^2D_{5/2}$
298,5	33501	298	33557	$^2D_{5/2}^2$
328,5	30441	327	30581	$^4D_{7/2}$
341	29325	-----	-----	$^2L_{15/2}$
346	28902	346	28902	$^4D_{1/2}$
349,5	28612	350,5	28530	$^4D_{5/2}, ^2I_{11/2}$
353,5	28288	353,5	28288	$^4D_{3/2}$
380	26316	380	26316	$^2P_{3/2}$
420	23809	-----	-----	$^2D_{5/2}$
429	23310	426,5	23446	$^2P_{1/2}$
461	21652	460	21739	$^4G_{11/2}$
471	21231	465,5	21482	$^2G_{5/2}$
476	21008	475	21052	$^2K_{15/2}, ^2D_{3/2}$
510	19607	510	19607	$^4G_{5/2}$
522,5	19138	521,5	19175	$^4G_{7/2}, ^2K_{13/2}$
572,5	17439	573	17452	$^2G_{7/2}$
576,5	17349	577	17333	$^2G_{5/2}$
625	15998	624,5	16008	$^2H_{11/2}$
660	14703	660	15703	$^4F_{9/2}$
732	13643	733	13643	
736	13532	736	13547	$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$
742	13475	742	13475	
748	13361	747,5	13381	
797	12540	796,5	12553	$^2H_{5/2}, ^4F_{5/2}$
862	11604	861,5	11606	$^4F_{3/2}$
969	11509	969,5	11512	
1604	6252	1602	6243	$^4I_{15/2}$
1662,5	6014	1660	6024	
1685	5934	-----	-----	$^4I_{15/2}$
1715	5943	1710,5	5946	
1731,5	5773	-----	-----	
2462,5	4054	-----	-----	$^4I_{13/2}$
2457,5	4004	2500	3959	
2530	3952	2525	3960	$^4I_{13/2}$
2551	3859	-----	-----	
4679	2127	-----	-----	$^4I_{11/2}$
4878	2050	4864	2056	
5040	1994	5040	1994	$^4I_{11/2}$
5605	1734	5503	1817

Além das bandas de absorção do Nd, os vidros InSBZnGdN dopados com Nd apresentam cinco bandas de absorção na região do ultravioleta, centradas nas seguintes posições: 272,5; 275,5; 278,5; 305 e 311 nm; elas correspondem às transições $^8S \rightarrow ^6P$ e 6I do Gd, descritas no Capítulo 3. Na região do UV, as caudas de absorção dos vidros se localizam em: ≈ 260 nm para o InSBZnGdN, ≈ 270 nm para o InSBZnGaN e a ≈ 220 nm para o ZBLAN. O ZBLAN apresenta a margem de absorção a comprimentos de onda menores porque, segundo Urbach (7), ligações mais forte entre átomos necessitam de fótons com energia maiores para levar um elétron da banda de valência para a banda de condução.

O Nd apresenta bandas de absorção do UV até o IV; os níveis de energia associados a estas bandas foram identificadas (tabela 10). Na região do infravermelho ou região multifônon, as margens de absorção se situam a 8350 nm para o InSBZnGdN, 7930 nm no InSBZnGaN e a 6650 nm no ZBLAN. Os vidros de fluorretos de índio apresentam a margem de absorção a comprimentos de onda maiores; segundo Szigetti (8), as ligações mais fracas entre átomos e a presença de átomos mais pesados na composição, levam a margem de absorção no IV a comprimentos de onda maiores; neste caso os vidros de fluorreto de índio tem ligações mais fracas e são mais pesados que os vidros de fluorretos de zinco-índio.

Da tabela 10, notamos que os vidros de InSBZnGdN apresentam em relação aos vidros InSBZnGaN, três níveis de energia a mais: $^4F_{5/2}$ (259,5 nm), $^4L_{15/2}$ (341 nm) e $^2D_{5/2}$ (420 nm). Observamos também que algumas bandas de absorção estão deslocadas de um vidro para outro, evidenciando uma diferença dos números de coordenação do Nd nas diversas matrizes vítreas, devido a substituição do Gd por Ga; em relação ao ZBLAN mais bandas estão deslocadas. Lucas et al (39) estudou a transição $^4I_{5/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (máximo da banda de absorção em 426,9 nm) no vidro ZB : Nd na temperatura de hélio líquido, comparando com aquele dos cristais NdF_3 (426,1 nm) e $NdZrF_7$ (427,8 nm). Ele confirmou a natureza similar da ligação Zn-F nos três materiais e concluiu que as ligações Nd-F (poliedros NdF_6 no trifluoreto NdF_3 e o grupo NdF_3 no cristalino $NdZrF_7$) podem ser encontradas estatisticamente no ZB. Portanto, composições vítreas diferentes apresentam número de coordenação do Nd diferentes provocando o deslocamento das bandas de um vidro para outro. No caso dos vidros de fluorreto de índio seria necessário um estudo a baixa temperatura para se ter uma noção da estrutura dos vidros.

Os vidros de mesma composição mas com diferentes concentração de Nd não apresentam deslocamentos das bandas de absorção; com o aumento de Nd há entretanto uma melhor definição dos níveis em particular de alguns componentes Stark.

A maioria das transições eletrônicas puderam ser identificadas. Nos casos onde isso não foi possível indicamos as transições prováveis, como é o caso da banda centrada em 350 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{5/2}$ e ou $^2I_{11/2}$).

A transição em 742 nm, nos vidros de fluoreto de índio, apresenta três bandas, correspondendo aos componentes Stark da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$ e aquela centrada em 869 nm apresenta duas banda correspondendo a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$. O nível $^4I_{15/2}$ apresenta cinco componentes no InSBZnGdN (≈ 1660 nm) e apenas três no InSBZnGaN. O nível $^4I_{13/2}$, ≈ 2500 nm tem quatro componentes Stark no InSBZnGdN e dois no InSBZnGaN e o nível $^4I_{11/2}$, ≈ 5040 nm, apresenta quatro componentes no fluoreto de índio com Gd e três no com Ga.

5.2 Luminescência

5.2.1.- Emissão do ZBLAN dopado com Nd

Espectros de emissão dos vidros de composição ZBLAN dopados com 0,1 (C2), 0,5 (C3) e 1,0 (C4) % de Nd foram realizados, excitando os seguintes níveis de energia: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$ (351 nm) usando a luz da lâmpada de Xe e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ (514,5 nm) do laser de Ar. As figuras 40(a) e (b) mostram as luminescências observadas a partir do nível $^4D_{3/2}$ para a faixa espectral de 350 a 900 nm e de 900 e 1500 nm, respectivamente. A figura 41, ilustra a luminescência emitida a partir do nível $^4G_{5/2}$ na faixa espectral de 900 a 1500 nm.

A posição e o nível de energia correspondente a cada emissão foram identificados associando as respectivas transições eletrônicas, segundo Le Gall (14) e Samek (38). Os resultados são apresentados na tabela 11.

Para verificarmos se as transições eletrônicas associadas a cada banda de emissão estavam corretas, calculamos a partir dos espectros de absorção do ZBLAN, as emissões possíveis a partir dos níveis excitados $^4D_{3/2}$ e $^4G_{5/2}$. Pode ocorrer um processo de relaxação, isto é, uma transição não-radiativa sobre um nível inferior, este nível inferior pode ser o responsável pelas transições radiativas ou novamente decair não-radiativamente sobre um outro nível inferior e assim sucessivamente, assim calculamos também as possíveis transições dos níveis abaixo dos excitados, sendo que os resultados são apresentados na tabela 12.

Figs. 40(a) e (b). - Espectros de emissão dos vidros ZBLAN dopados com 0,1; 0,5 e 1,0 % de Nd, na faixa espectral de 350 a 1500 nm com excitação a $\lambda = 351 \text{ nm}$ (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$), lâmpada de Xe.

Fig. 41. - Espectro de emissão do ZELAN 0.5% de Nd (C3), na faixa espectral de 700 a 1500 nm excitando a $\lambda = 514,5$ nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$), laser de Ar.

Tabela 11. - Posições, energias e transições eletrônicas das bandas de emissão do Nd no ZBLAN.

$\lambda_{exc}= 351\text{ nm}$		$\lambda_{exc}= 514,5\text{ nm}$		Transições Eletrônicas
Posição (nm)	E (cm ⁻¹)	Posição (nm)	E (cm ⁻¹)	
359	27955	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
391	26246	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
412,5	24242	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
448	22321	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$
502	19920	-----	-----	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
598	16722	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$
639	15649	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^2H_{5/2}$, $^4F_{5/2}$
675	14815	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$
684	14620	-----	-----	
729	13717	-----	-----	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^2H_{5/2}$ e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$
740	13513	-----	-----	
799	12515	796	12563	$^4F_{5/2}$ ($^2H_{5/2}$) $\rightarrow ^4I_{9/2}$ $^2P_{3/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$
862,5	11594	869,5	11534	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$
867	11534	867	11534	
879,5	11370	879,5	11370	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$
885	11248	887,5	11286	
1049	9542	1049,5	9529	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
1319	7591	1316,5	7596	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$
-----	-----	1339	7466	

Tabela 12. - Possíveis transições eletrônicas, obtidas dos espectros de absorção do ZBLAN.

Transição de $^4D_{3/2}$ para→	Transição de $^2P_{3/2}$ para→	Transição de $^2P_{1/2}$ para→	
E (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	-----
1927	-----	-----	$^2P_{3/2}$
4844	2917	-----	$^2P_{1/2}$
6358	4431	1514	$^4G_{11/2}$
6772	4845	1928	$^2G_{9/2}$
6999	5072	2155	$^2K_{15/2}, ^2D_{3/2}$
9591	6654	3737	$^4G_{9/2}$
9014	7087	4170	$^4G_{7/2}, ^2K_{15/2}$
10847	8920	6003	$^2G_{7/2}, ^2G_{9/2}$
12144	10217	7300	$^2H_{11/2}$
13437	11510	8593	$^4F_{5/2}$
14713 - 14409	12482 - 12786	9565 - 9869	$^4G_{5/2}, ^4F_{7/2}$
15582	13655	10738	$^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}$
16681 - 16567	14640 - 14754	11723 - 11837	$^4F_{3/2}$
22355 - 21950	20023 - 20428	17106 - 17511	$^4I_{15/2}$
24223	22296	19379	$^4I_{13/2}$
26233 - 26169	24306 - 24242	21289 - 21325	$^4I_{11/2}$
28208	26231	23264	$^4I_{9/2}$

Tabela 12. - Possíveis transições eletrônicas, obtidas dos espectros de absorção do ZBLAN.

Transição de $^2G_{5/2}$ para→	Transição de $^4G_{9/2}$ para→	Transição de $^4F_{3/2}$ para→	
E (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	-----
1909	-----	-----	$^4G_{5/2}$
2242	433	-----	$^4G_{7/2}, ^2K_{13/2}$
4075	2266	-----	$^2G_{7/2}, ^2G_{5/2}$
5372	3563	-----	$^2H_{11/2}$
6665	4850	-----	$^4F_{5/2}$
7637 - 7941	5828 - 6132	-----	$^4G_{5/2}, ^4F_{7/2}$
9810	7001	-----	$^2H_{5/2}, ^4F_{5/2}$
9795 - 9909	7986 - 8100	-----	$^4F_{3/2}$
15178 - 15582	13369 - 13774	5269 - 578	$^4I_{15/2}$
17451	15642	7656 - 7542	$^4I_{13/2}$
19461 - 19397	17652 - 17588	9488 - 9666	$^4I_{11/2}$
21436	19627	11527 - 11541	$^4I_{9/2}$

Analisando os resultados das tabelas 11 e 12, verificamos a superposição de um grande número de transições, principalmente as originadas nos níveis $^4D_{3/2}$ e $^2P_{3/2}$. Para definirmos qual a transição corresponde a cada uma das bandas de emissão, seria necessário obter os espectros de emissão de cada nível. Associamos então a cada banda suas possíveis transições eletrônicas, como são os casos das bandas situadas em,

- 26246 cm⁻¹, $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ou $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
- 24242 cm⁻¹, $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ou $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
- 22321 cm⁻¹, $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ou $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, etc.

Os resultados obtidos são similares aos obtidos por Le Gall (14): algumas bandas puderam ser melhor definidas e os componentes Stark de alguns níveis foram melhor identificados.

3.2.2. - Emissão dos vidros de composições InSBZnGdN e InSBZnGaN com Nd.

Os espectros de luminescência dos vidros InSBZnGdN dopados com 0,05; 0,1; 1,0 e 3,0 % de Nd, foram obtidos a temperatura ambiente, na faixa espectral de 350 a 1500 nm com excitação do nível $^4D_{3/2}$ (351 nm, lâmpada de Xe) e de 900 a 1500 nm com excitação do nível $^4G_{5/2}$ (514,5 nm, laser de Ar). Os espectros são mostrados nas figuras 42(a), 42(b) e (43), respectivamente.

Figs. 42(a) e (b). - Espectros de emissão dos vidros InSBZnGdN dopados com 0,05; 0,1; 1,0 e 3,0 % de Nd, na faixa espectral de 350 a 1500 nm, excitando o nível $^4D_{3/2}$, deslocado verticalmente.

Fig. 43. - Espectro de emissão do vidro InSBZnGdN dopado com 1.0 % de Nd (C11), na faixa espectral de 700 a 1500 nm, excitando o nível $^4G_{9/2}$.

Espectros de emissão dos vidros de composição InSEZnGaN dopados com 0.05; 0.1; 0.5 e 1.0 % de Nd foram obtidos, numa faixa espectral de 350 a 1500 nm excitando o nível $^4D_{3/2}$ a 351 nm, usando a lâmpada de Xe (figura 44(a), (b)) e de 700 a 1500 nm excitando o nível $^4G_{9/2}$ a 514,5 nm, com laser de Ar (figura 45).

Fig. 44(a) - Espectros de emissão dos vidros InSEZnGaN dopados com 0.05; 0.1;

0.5 e 1.0 % Nd, na faixa espectral de 350 a 900 nm, excitando o nível $^4D_{3/2}$, deslocado verticalmente e horizontalmente.

Fig. 44(b).- Espectros de emissão dos vidros InSBZnGd dopados com 0.05; 0.1; 0.5 e 1.0 % Nd, na faixa espectral de 900 a 1500 nm, excitando o nível $^4D_{3/2}$.

Fig. 45 - Espectros de emissão dos vidros InSBZnGaN dopados com 0.05; 0.1; 0.5 e 1.0 % Nd, na faixa espectral de 700 a 1500 nm, excitando o nível $^4G_{5/2}$, deslocado verticalmente.

As luminescências emitidas após excitação dos níveis $^2G_{5/2}$ (576 nm) e $^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$ (738 nm), estão idênticas às obtidas após excitação do nível $^4G_{5/2}$ (510 nm). Isto indica que as emissões observadas (entre 800 e 1500 nm) provêm dos níveis abaixo do nível $^4F_{7/2}$ e os espectros não são mostrados neste trabalho.

Dos espectros de emissão dos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd, determinamos os níveis de energia das bandas de emissão, associando a cada banda suas transições eletrônicas, segundo Samek et al. (29) e Le Gall (14). Os resultados são apresentados na tabela 13.

Tabela 13.- Comprimentos de onda, energias e transições eletrônicas das bandas de emissão dos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd.

InSBZnGdN : Nd				InSBZnGaN : Nd				Transições Eletrônicas
$\lambda_{exc}=351\text{ nm}$		$\lambda_{exc}=514,5\text{ nm}$		$\lambda_{exc}=351\text{ nm}$		$\lambda_{exc}=514,5\text{ nm}$		
$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	
358	27933	-----	-----	357	27932	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
382	26178	-----	-----	382	26178	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}, ^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
415	23966	-----	-----	413,5	24183	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
449	22271	-----	-----	448	22321	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$
503	19880	-----	-----	504	19941	-----	-----	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
595	16806	-----	-----	-----	-----	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$
596,5	16708	-----	-----	598,5	16708	-----	-----	
640	15625	-----	-----	641,5	15588	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^2H_{5/2}, ^4F_{5/2}$
679	14727	-----	-----	679	14727	-----	-----	$^4D_{3/2} \rightarrow ^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$ e ou $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$
686	14577	-----	-----	687	14550	-----	-----	
731	13680	-----	-----	731	13680	-----	-----	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2H_{5/2}, ^4F_{5/2}$ e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$
743	13459	-----	-----	745	13422	-----	-----	
795,5	12570	800	12500	798	12531	798	12531	$^4F_{5/2}, ^2H_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
861	11614	859,5	11634	860	11627	860	11627	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
867	11534	866	11547	867	11543	866,5	11540	
883	11325	882	11338	879	11376	881	11350	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
890,5	11229	888	11261	890	11235	888	11261	
1054	9485	1051	9510	1049	9528	1049	9528	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
-----	-----	-----	-----	-----	-----	1053	9496	
1320	7576	1315	7604	1320	7576	1317,5	7590	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$
-----	-----	1368	7310	-----	-----	1346,5	7426	
-----	-----	1386	7212	-----	-----	-----	-----	

Nos vidros de fluoretos de índio algumas bandas de emissão podem ter origem em dois níveis distintos, conforme podemos notar da tabela 12. Este é o caso dos níveis $^4D_{3/2}$ e $^2P_{3/2}$, os quais podem estar emitindo as bandas próximas a 382, 415, 440 e 679 nm. Este fato também é observado ao calcularmos a partir dos espectros de absorção, as emissões possíveis dos seguintes níveis de energia: $^4D_{3/2}$, $^2P_{3/2}$, $^4G_{9/2}$ e $^4F_{3/2}$ (tabela 14), já que é possível ocorrer um processo de relaxação a partir do nível excitado, decaindo não radiativamente sobre um nível mais baixo e este ser o responsável pelas emissões. Não foi possível obter os espectros de emissão dos vidros de fluoretos de índio após excitação do nível $^2P_{3/2}$ por ser este nível muito fraco a lâmpada de Xe não conseguia excitá-lo . A partir destes espectros poderíamos associar as transições corretas.

Tabela 14. - Possíveis transições eletrônicas dos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd, obtidas dos espetros de absorção.

Transições do nível $^4G_{9/2}$ para→		Transições do nível $^4F_{3/2}$ para→		
InSBZnGdN:Nd	InSBZnGa:Nd	InSBZnGdN:Nd	InSBZnGa:Nd	
E (cm^{-1})	E (cm^{-1})	E (cm^{-1})	E (cm^{-1})	
469	432			$^4G_{7/2}$, $^2K_{13/2}$
2169	2155			$^2G_{7/2}$
2259	2274			$^2G_{5/2}$
3609	3599			$^2H_{11/2}$
4899	4900			$^4F_{3/2}$
5961 - 6246	5965 - 6226			$^4F_{7/2}$, $^4G_{5/2}$
7067	6964			$^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$
8002 - 8099	7802 - 7897			$^4F_{3/2}$
13365 - 13832	13156 - 13563	5315 - 5782	5306 - 5713	$^4I_{13/2}$
15543 - 15749	15410 - 15449	7493 - 7699	7560 - 7599	$^4I_{13/2}$
17473 - 17823	17353 - 17592	9426 - 9773	9503 - 9742	$^4I_{11/2}$
19607	19607	11604 - 11509	11607 - 11512	$^4I_{9/2}$

Tabela 14. - Possíveis transições eletrônicas dos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd, obtidas dos espectros de absorção.

Transições do nível $^4D_{3/2}$ para		Transições do nível $^2P_{3/2}$ para		
InSBZnGdN:Nd	InSBZnGaN:Nd	InSBZnGdN:Nd	InSBZnGaN:Nd	→
E (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	
2097	1972	----	----	$^2P_{3/2}$
4604	----	2507	----	$^2D_{5/2}$
5103	4842	3006	2870	$^2P_{1/2}$
6720	6549	4623	4577	$^4G_{11/2}$
7181	6806	5084	4834	$^2G_{9/2}$
7404	7236	5307	5264	$^2K_{15/2}, ^2D_{3/2}$
8206	8681	6709	6709	$^4G_{9/2}$
9275	9113	7178	7141	$^4G_{7/2}, ^2K_{13/2}$
10974	10936	8277	8964	$^2G_{7/2}$
11064	10955	8967	8993	$^2G_{5/2}$
12415	12280	10318	10308	$^2H_{11/2}$
13705	13581	11608	11609	$^4F_{5/2}$
14767 - 15052	14646 - 14907	12670 - 12955	12674 - 12935	$^4F_{7/2}, ^4E_{3/2}$
15873	15735	13776	13763	$^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}$
16809 - 16904	16681 - 16776	14712 - 14807	14709 - 14804	$^4F_{3/2}$
22171 - 22639	22035 - 22442	20074 - 20541	20063 - 20470	$^4I_{15/2}$
24349 - 24554	24289 - 24329	22252 - 22457	22317 - 22356	$^4I_{13/2}$
26276 - 26629	26232 - 26471	24179 - 24532	24260 - 24499	$^4I_{11/2}$
28413	28288	26316	26316	$^4I_{9/2}$

Comparando as tabelas 13 e 14, podemos verificar que as bandas situadas em ≈ 500 e 640 nm, associadas as transições $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4D_{3/2} \rightarrow ^4H_{5/2}$, $^4F_{5/2}$, respectivamente, poderiam ser originadas do nível $^4G_{5/2}$ sobre os níveis 4I_1 . Entretanto os espectros de emissão excitando este nível não apresentam bandas de emissão nestas regiões, portanto esta banda não emite nesta região.

Os vidros de composição InSBZnGdN e InSBZnGaN apresentam algumas bandas de emissão deslocadas de um vidro para outro, provavelmente devido a uma estrutura dos vidros serem ligeiramente diferente com números de coordenação do Nd diferentes de um vidro para outro. O vidro com Gd na matriz, apresenta duas bandas de emissão em 595 e 599 nm, correspondendo às transições do nível $^4D_{3/2}$ para os dois componentes Stark do nível $^4F_{3/2}$. O vidro com fluoreto de Ga, apresenta dois picos de emissão em torno de 1050 nm correspondendo as transições dos dois níveis Stark $^4F_{3/2}$ sobre o nível $^4I_{13/2}$. Em ambas as composições, na região próxima a 900 nm, vemos a definição de quatro picos de emissão, correspondendo às transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$.

A posição das bandas de emissão se mantem constante quando aumentamos a concentração de Nd em vidros de mesma composição e observamos apenas um aumento na intensidade de pico.

Ao analisarmos os espectros de emissão dos vidros de fluoreto de índio notamos que a banda de emissão situada em ≈ 730 nm correspondendo as transições $^2P_{3/2} \rightarrow ^2H_{5/2}$, $^4F_{5/2}$ e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ apresenta uma saturação do sinal com o aumento de Nd observamos pelo espectro que a baixa concentração de Nd ate 0.1% a intensidade de pico desta banda e maior que a intensidade da banda próxima a 900 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$).

A banda de emissão de grande interesse, devido a possibilidade de uso em telecomunicações, esta localizada em ≈ 1300 nm (região da janela optica de telecomunicações). As transições de interesse $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ estão localizadas a:

- 1320 nm excitando o nível $^4D_{3/2}$ (350 nm) e 1315 nm, excitando o nível $^4G_{5/2}$ (514.5 nm), para o vidro InSBZnGdN,
- 1321 nm, excitando o nível $^4D_{3/2}$ e a 1317 nm excitando o nível $^4G_{5/2}$, para o InSBZnGaN.

Estes resultados mostram que, excitando os vidros em níveis distintos, ha um deslocamento das bandas de emissão e que o vidro InSBZnGdN se mostra mais promissor para o uso em telecomunicações. Estes resultados são melhores que os obtidos para o ZBLANP (30), BIZYT (14) e em relação ao obtido por Durteste (36) numa fibra de ZBLA:Pr emissão a $\lambda = 1,319 \mu m$ excitando o nível 4G_7 do Pr.

A figura 46 ilustra a região de excitação e emissão dos amplificadores óticos de uso em telecomunicações; mostramos também a banda de absorção do Nd responsável pela emissão a 1320 nm, as linhas de laser semiconductor que podem excitá-la e os espectros de emissão a ≈ 1300 nm dos vidros de fluorretos de índio e de zircônio. Um estudo mais detalhado excitando diretamente o nível $^4F_{3/2}$ deve ser realizado.

Fig. 46. - Região de excitação e emissão da segunda janela ótica de uso em telecomunicações. linhas de laser semiconductor para excitação e emissões dos vidros InSBZnGdN:Nd, InSBZnGaN:Nd e ZBLAN:Nd, próximas a 1300 nm

5.3. - Tempo de Vida

O decaimento da fluorescência dos vidros de composição, ZBLAN, InSBZnGdN e InSBZnGaN dopados com Nd foram medidos por meio da técnica de espectroscopia resolvida no tempo. Usamos o terceiro harmônico do Laser YAG:Nd (350 nm) para excitação. Medimos o tempo de decaimento dos níveis $^4D_{3/2}$ e $^2P_{3/2}$ a temperatura ambiente.

5.3.1. - Tempo de vida do ZBLAN:Nd

As medidas foram realizadas numa amostra de vidro de composição ZBLAN com 0,5% de Nd (C3), os resultados são ilustrados nas figuras 47 (a), (b) e (c).

Os tempos de decaimento obtidos são os seguintes:

- 32,5 μ s , $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
- 30,5 μ s , $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
- 3,0 e 9 μ s , $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$

Estes resultados são parecidos com os obtidos por Reisfeld (40) no vidro PMG com $\tau \approx 20 \mu$ s ($^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e Basiev (41) em cristais de fluoretos (LaF_3) com $\tau \approx 13,5 \mu$ s (nível $^4D_{3/2}$). Decaimento não exponencial foi observado para o nível $^2P_{3/2}$ refletido pelos dois tempos de vida, indicando que dois ou mais tipos de centros com diferentes acoplamento elétron-fônon podem existir nestas matrizes. Este efeito foi observado por Basiev (41) para os níveis $^4G_{5/2}$ e $^4G_{7/2}$ no $SrF_3:Nd$.

5.3.2. - Tempo de vida dos vidros de composições InSBZnGd (ou Ga) N : Nd

O tempo de decaimento dos níveis $^4D_{3/2}$ e $^2P_{3/2}$ dos vidros de fluoretos de índio dopados com diferentes concentrações de Nd foram medidos.

As figuras 48 (a), (b) e (c) mostram os decaimentos das fluorescências $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, na amostra de composição InSBZnGdN dopada com 1,0% (C11) de Nd e as figuras 49 (a), (b) e (c) no vidro de composição InSBZnGaN dopado com 1,0% (C23) de Nd

Os tempos de decaimento das fluorescências em função da concentração de Nd são mostrados na tabela 15 para os vidros de composição InSBZnGdN dopados com 0,05, 0,1, 1,0 e 3,0 % de Nd e na tabela 16 para os de composição InSBZnGaN dopados com 0,05, 0,1, 0,5 e 1,0 % de Nd.

Figs. 47 (a), (b) e (c). - Decaimento da fluorescência a) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), b) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e c) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ no ZBLAN dopado com 0,5 % Nd, respectivamente. Excitação a 350 nm.

Tabela 15. - Tempo de decaimento nos vidros com composição InSEZnGdN em função da concentração de Nd.

Concentração de Nd	τ (μ s)		
(mol %)	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2} (^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$
0,05	5,2 e 76	92,5	3,9 e 11,5?
0,1	3,4 e 69	63	5,7
1,0	3,9 e 56,5	46,5	5,3
3,0	4,8 e 25	5,9 e 22	3,5

Tabela 16. - Tempo de decaimento nos vidros com composição InSBZnGaN em função da concentração de Nd.

Concentração de Nd	τ (μ s)		
(mol %)	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2} (^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$
0,05	4,5 e 63,5	68	5,0
0,1	4,0 e 62,5	67	5,8
0,5	63,5	49	6,3 e 25?
1,0	43	48	3,7 e 18?

Os resultados dos decaimentos das fluorescências $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ são mostrados na figura 48 para os vidros de composição InSBZnGdN:Nd e na figura 45 para os vidros de composição InSEZnGaN:Nd, respectivamente.

Os tempos de vida dos vidros de fluoreto de índio são similares entre si e aos obtidos por Reisfeld (40) e Basiev (41), para os decaimentos das fluorescências dos níveis $^4D_{3/2}$ e $^2P_{3/2}$.

Fig. 48(a), (b) e (c). - Decaimento das fluorescências a) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, b) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e c) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ no vidro InSBZnGdN com 1,0 % de Nd.

Fig. 49(a), (b) e (c). - Decaimento das fluorescências a) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, b) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e c) $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, no vidro InSBZnGaN com 1,0 % de Nd.

O decaimento da fluorescência $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ nos vidros InSBZnGdN e InSBZnGaN apresentam uma diminuição no tempo de vida com o aumento da concentração de Nd devido provavelmente a interação $Nd^{+3} \leftrightarrow Nd^{+3}$ resultando num "quenching" da luminescência, como já foi observado por Le Gall (14) para o tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ no BIZYT. Com 3,0% de Nd notamos a presença de um segundo tempo de vida.

O decaimento da fluorescência $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ apresenta dois tempos de vida: um é praticamente constante $\approx 4,0 \mu s$ e o outro diminui com o aumento da concentração de Nd nos vidros.

O decaimento da fluorescência $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ apresenta um tempo de decaimento próximo a $5,0 \mu s$ para os vidros dopados e no vidro de composição InSBZnGaN com 0,5 e 1,0 % de Nd apresenta um segundo tempo de decaimento.

5.4. - Conclusão

Os espectros de absorção dos vidros de composição ZBLAN, InSBZnGd(ou Ga)N apresentam transições eletrônicas a partir do nível fundamental $^4I_{9/2}$ para os níveis excitados semelhantes aos relatados na literatura (14), (31) e (39), tendo a mesma forma das bandas. Observamos apenas um pequeno deslocamento da posição das bandas de uma composição vítrea para outra devido a diferentes números de coordenação do Nd nas matrizes, como foi encontrado por Lucas (40) no vidro de composição ZB (grupos NdF_6 e NdF_5), estudando a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$.

Podemos notar também que com o aumento da concentração de Nd há uma definição melhor de algumas bandas em seus componentes Stark, como são os casos das transições $^4I_9 \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4F_{3/2}$ que apresentam de dois a cinco Starks. Este fato que não pode ser observado para baixas concentração de Nd com problemas de ruídos nos equipamentos de medida.

A margem de absorção no ultravioleta fica a comprimento de onda menor no ZBLAN (220 nm) que nos vidros InSBZnGdN (260 nm) e InSBZnGaN (270 nm).

A margem de absorção no infravermelho é deslocada a comprimento de onda maior para o InSBZnGdN (2330 nm) e o InSBZnGaN (2930 nm) em relação ao ZBLAN (5650 nm).

A partir dos espectros de emissão foi possível associar as transições correspondente; nos casos em que não foi possível identificarmos a transição indicamos as duas transições possíveis. Os resultados são similares aos obtidos por Le Gall (14) para o BIZYT e a maioria das emissões têm origem nos níveis $^4D_{3/2}$, $^2P_{3/2}$ e $^4F_{3/2}$ como podemos ver pela figura 50.

A posição de algumas bandas de emissão também são deslocadas ao excitarmos níveis diferentes, como é o caso da banda próxima a 1300 nm. Os vidros de composição InSBZnGdN apresentam a banda centrada em 1320 μm excitando o nível $^4D_{3/2}$ e a 1315 μm excitando o nível $^4G_{5/2}$, e nos vidros de composição InSBZnGaN as bandas estão localizadas 1320 e 1317 nm, respectivamente. Este fato faz com que os vidros de fluoreto de índio se tornem de grande interesse para uso em telecomunicações como amplificadores óticos devido a emissão estar situada mais próxima a região da janela ótica (1300 nm). Estes resultados são melhores que os obtidos por Durteste (36) numa fibra de ZBLA : Pr com emissão a $\lambda = 1319$ nm excitando o nível 4G_4 do Pr.

Os tempos de decaimento dos níveis $^4D_{3/2}$ e $^2P_{3/2}$, entre 3,0 e 90 μs são da mesma ordem de grandeza que os obtidos por Reisfeld (40) no vidro PMG ($\tau = 20$ μs), na fluorescência $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e por Basiev (41) no cristal LaF_3 ($\tau = 3,5$ μs) no nível $^4D_{3/2}$.

O tempo de decaimento da fluorescência $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ diminui com o aumento da concentração de Nd nos vidros InSBZnGd(ou Ga)N. fato este já observado por Le Gall (14) no BIZYT no decaimento do nível $^4F_{3/2}$.

O tempo de vida da fluorescência $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ flutua entre 3,5 e 6,2 μs para ambos vidros de fluoreto de índio, apresentando também um segundo tempo de decaimento.

A fluorescência $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e ou $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ apresenta dois tempos de decaimento: um próximo a 4,5 μs e outro que diminui com o aumento da concentração de Nd.

A presença de um segundo tempo de decaimento nos vidros de fluoreto de índio é indicativo da existência de dois ou mais tipos de centros com diferentes acoplamentos elétron-fônon nestas matrizes vítreas, como observado por Basiev (41) no $\text{SrF}_2:\text{Nd}$.

Fig. 30 - Diagrama de energia dos vidros de composição ZBLAN: InSEZnGdN e InSEZnGaN dopados com Nd e emissões radiativas, com excitação a 350 nm.

CONCLUSÕES

Os vidros de fluoretos sem dopantes apresentaram uma alta transparência (95%, amostra com espessura de 5 mm) e uma alta transmissão do UV até IV, com o vidro ZBLAN apresentando a melhor margem de absorção no UV (220 nm) e o vidro InSEZnGdN uma melhor margem de absorção no IV (8330 nm).

Os vidros são de boa qualidade ótica, não foi notada a presença de água nos vidros, cuja banda de absorção está centrada em 2940 nm.

As temperaturas de transição vítrea, T_g , são próximas a 300 °C e aumenta com o aumento da concentração de dopante (Nd e Pr) e diminuição de InF_3 nos vidros de fluoreto de índio. Os critérios de estabilidade S , H e $(T_x - T_g)$ são similares aos obtidos por Delben (21) e inferiores aos obtidos por Soufiane (23).

Os índices de refração se mantêm constante com o aumento da concentração de dopante, sendo da ordem de $n_d = 1,51$ no ZBLAN e de $n_d = 1,49$ nos fluoretos de índio.

Nos vidros de composição ZELAN e InSEZnGdN dopados com Pr identificamos opticamente todas as transições eletrônicas em absorção a partir do nível fundamental 3H_4 , sendo que apenas os níveis 3P_1 e 1I_6 não foram possíveis serem analisados. As bandas de emissão foram identificadas e a cada uma associamos suas respectivas transições. A banda de emissão próxima a 1300 nm, onde se situa a janela ótica de uso em telecomunicações, só foi identificada no vidro InSEZnGdN : Pr e se mostrou muito fraca e situada a 1322 nm.

Nos vidros com composição ZBLAN, InSEZnGdN e InSEZnGaN dopados com Nd, identificamos dos espectros de absorção as respectivas transições eletrônicas a partir do nível fundamental. Com o aumento da concentração de Nd observamos uma melhor definição das bandas em seus componentes Stark. As bandas de emissão foram identificadas e associamos a cada uma as respectivas transições.

As bandas de emissão se deslocam de uma matriz vítrea para outra, indicando os diferentes números de coordenação do Nd dentro das composições. As bandas de emissão se deslocam quando excitadas em níveis diferentes, como é o caso da banda próxima a 1300 nm, que se deslocou de 1322 nm excitando o nível $^4D_{3/2}$ para 1315 nm excitando o nível $^4G_{5/2}$ no vidro InSEZnGdN : Nd, tornando-o de grande interesse para o uso com fibras amplificadoras em telecomunicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Lebeau, P. ; Chem. News, 77, 288 (1898).
- (2) - Lebeau, P. ; Compt. Rend. ; 126, 1418 (1898).
- (3) - Goldschmidt, V. H. ; Skr. Nor. Vidensk. Akad. ; 8, 137 (1926).
- (4) - Heine, G. ; Angew Chem. ; 46, 473 (1973).
- (5) - Poulain, M. ; Poulain, M. ; Brun, P. and Lucas, J. ; Mat. Res. Bull. ; 10, 243 (1973).
- (6) - Uhlmann, D.R. and Kreidl, N. J. ; Optical Properties of Glass, p.48 (1991).
- (7) - Urbach, F. ; Phys. Rev. ; 92 , 1324 (1953).
- (8) - Szigetti, B. ; Proc. Soc. London Ser. A, 204, 51 (1950).
- (9) - Lewis, M. H. ; Glasses and Glass - Ceramics, p.180, (1988).
Eds. Chapman and Hall, USA.
- (10) - Comyns, A. E. ; Fluoride Glasses, 83 (1989).
- (11) - Doremus, R. ; Glass Science, New York, John Wiley & Sons, 1973.
- (12) - Siegel Jr., G. H. ; Optical Absorption of Glasses. In: Tomozawa, M. & Doremus, R. H. , eds: Academic Press, v. 12, p. 5, (1972).
- (13) - Dicke, G. H. and Cross White, H. M., Appl. Opt. 2, 674, (1963).
- (14) - Le Gall, P., Tese de Doutorado - Rennes I, France 1988.
- (15) - Caro, P., "Structure electronique des elements de transition" Ed. Press Universitaire de France (1976).
- (16) - France, P. W., Brierley, M. C., Carter, S. F., Moore, M. W., William, J. R., Day, C. R. - "5^{eme} Symposium International Sur les Verres Halogenes (Susono, Japan, 1986).
- (17) - Quimby, R. S., Drexhage, M. G. and Suscavage, M. J., Mater. Sci. Forum., 20, - 557, (1987).
- (18) - Okeda, H., Miura, K., Masuda, T., and Iamahochita, T., in Proc. 5th Int. Symp on Halide Glasses, Shizuoka Japan, (1988), 146.
- (19) - Maze, G., Cardin, V., Chiquet, F., Poulain, P., Physics, 44, 20 (1989).
- (20) - Carter, S. F., Moore, M. W.M., Szibesta, D., Williams, J. R., Ranson, D. France, P. W., Electron. Lett., 26, 25, 2115 (1990).
- (21) - Delben, A. A. S. T., Tese de Doutorado - IFQSC/USP - Brasil (1992).
- (22) - Messadeq, Y., Tese de Doutorado - Rennes I, France (1992).
- (23) - Soufiane, A. Tese de Doutorado - Rennes I, France (1992).
- (24) - Imbusch, G. F., Inorganic Luminescence, p. 2, in: Luminescence Spectroscopy, Lumb. M. D., ed. Academic Press, (1978).

- (25) - Tanimura, K., Shinn, M. D., Sibley, M. G., Drexhage, M. G., Brown, R. N., Phys. Rev. B, 30, 2429, (1984)
- (26) - Shinn, M. D., Sibley, W. S., Drexhage, M. G., Brown, R. N., Phys. Rev. B, 27, 6635, (1983).
- (27) - Hruby, A., Czech, J. Phys. 332, 1187 (1972).
- (28) - Saad, M., Poulain, M., Mat. Sci. Forum, 19-20, 11 (1982).
- (29) - Adam, J. L., and Sibley, W. S., J. Non-Cryst. Solids. 76, 267 (1987).
- (30) - France, P. W., Fluoride glass optical Fibres, p.164, (1989).
- (31) - Carnall, W. T., Fields, P. R., Rajnak, K., J. Chem. Phys., 49, 4424 (1968).
- (32) - Eyal, M., Greemberg, E., Reisfeld, R., Chem. Phys. Lett. 117(2), 108, (1985).
- (33) - Range Reddy, A. V., Balaji, T., and Euddhudu, S., Phys. and Chem. Glasses, 32, 6, 263 (1991).
- (34) - Buñuel, M. A., Cases, R., Chamorro, M. A. and Alcalá, R., Phys. Chem. Glasses, 33, L 16 (1992).
- (35) - Miyajima, Y., Sugawa, T., Fukasaku, Y., Electr. Letters 27, 19 (1991) 1706.
- (36) - Durteste, Y., Monerie W., Allain, J. Y., Poignant, H., Electr. Letters., 27, 8 (1991) 626.
- (37) - Lakshaman, S. V. Y. and Suresh Kumar, A., Phys. Chem. Glasses 20 (4), 140 (1985).
- (38) - Samek, L., Wasylak, J, and Marcizuch, K., J. Non-Cryst. Solids 140, 243 (1992).
- (39) - Lucas, Y., Chanthanasinh, M. and Poulain, M., J. Non-Cryst. Solids 27, 273 (1978).
- (40) - Reisfeld, R., Eyal, M., Jorgensen, C. K., Jacoboni, C., Chem. Phys. Lett. 129(4), 392 (1986).
- (41) - Basiev, T. T., Yu Denga Chev. A., Orlovskii, Y. Y., Prokhorov, A. M., J Lumin. 53, 19 (1992).