ANÁLISE DO EFEITO FOTOACÚSTICO EM VIDROS ALUMINOSILICATOS DOPADOS COM Ti^{3+}/Ti^{4+}

Marcos Felipe Brandel e Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Antonio Medina Neto (Orientador), Brenno Greatti (Coorientador). E-mail: amneto@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR

Física/ Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Fotoacústica, FTIR-PAS

RESUMO

Vidros aluminosilicatos com baixo teor de sílica dopados com 1.0 wt.% de TiO_2 foram
analisados utilizando técnicas de espectroscopia óptica e fotoacústica, variando o tempo de fusão da amostra em: 15, 30, 75 e 240 minutos. A análise preliminar sugere a formação de íons Ti^{3+} e Ti^{4+} assim como uma relação direta entre o tempo de fusão das amostras e a razão [Ti^{4+}/Ti^{3+}].

INTRODUÇÃO

Lasers de estado sólido são um dos principais instrumentos utilizados para a realização de medidas e investigações de propriedades que podem ser obtidas por meio da interação luz-matéria. Em particular, lasers na região do infravermelho próximo (NIR) têm ganhado cada vez mais notoriedade para a caracterização espectroscópica de materiais e aplicações biomédicas [1]. Um exemplo desse tipo de equipamento é o laser de estado sólido de Titânio Safira (Ti^{3+}:Al_2O_3-*crystal*), que possui incorporado à sua matriz o metal de transição titânio, devido à sua larga emissão e alta eficiência quântica de emissão [2]. No entanto, a busca por montar uma rede não cristalina tem aumentado cada vez mais. Vidros, quando comparados com cristais, são mais fáceis de se produzir, possuem menor custo de produção, bem como seus íons possuem maior tempo de vida luminescente e maior largura de banda de fluorescência. Para que essa substituição possa ser feita, o vidro deve possuir alta resistência termomecânica, estabilidade química e um campo cristalino efetivo que permita uma intensidade de emissão laser eficiente [3]. A matriz *low silica calcium aluminosilicate* (LSCAS) tem sido explorada para a substituição de cristais, ao passo que atende a todos os requisitos supracitados. Estudar a emissão do sólido é essencial na construção de lasers, no entanto, para que ocorra tal fenômeno, é necessário que o material absorva a energia de excitação que provém de uma fonte externa. No caso do laser de cristal de Titânio Safira, é utilizado como fonte um laser na região do verde (532 nm), que permite emissão na região NIR. No caso das amostras LSCAS dopadas com titânio, foi utilizado a técnica de fotoacústica para identificar a região de absorção das amostras. O presente trabalho

visa realizar medidas espectroscópicas para determinar a distribuição dos íons de Ti^{3+} e Ti^{4+} em amostras LSCAS dopadas com 1.0 wt.% TiO_2, variando seu tempo de fusão em 15, 75 e 240 minutos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O ajuste do tempo de vida foi realizado utilizando uma combinação linear de duas exponenciais, procedimento comumente empregado na literatura [1] para materiais com a presença de dois íons e/ou dopantes:

$$TimeDecayFit(x) = A_1 e^{\frac{\tau_1}{x}} + A_2 e^{\frac{-\tau_2}{x}}.$$

O tempo de vida médio foi obtido por meio da equação abaixo:

$$< \tau > = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2},$$

em que A_1 e A_2 são os termos referentes às amplitudes dos transientes obtidos, e τ_1 e τ_2 são os termos correspondentes aos decaimentos de cada íon.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de Espectroscopia Fotoacústica (Fig. 1a) são proporcionais à absorção do material e, portanto, podem indicar as melhores regiões de excitação do íon estudado. Como as bandas são gaussianas é possível obter a área das respectivas absorções e relacionar com a quantidade relativa da concentração de íons, assumindo que cada íon é responsável por uma banda. Enfim, a razão dos íons em

função do tempo de fusão das amostras pôde ser obtida, conforme mostra a Fig. 1b:

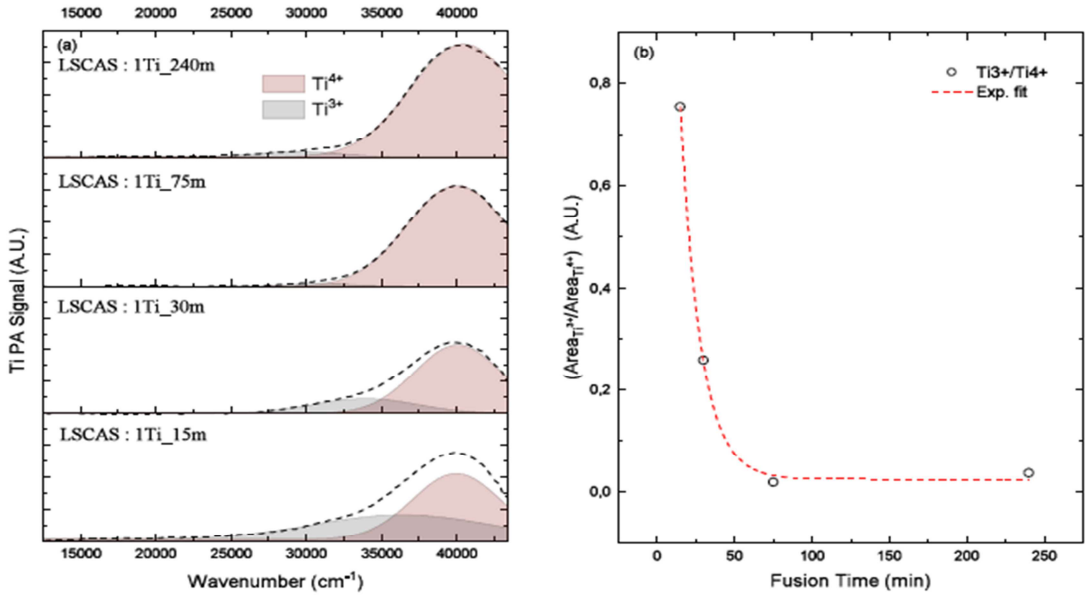


Figura 1 – Espectro PA (a) e Razão dos íons em função do tempo de fusão.

Esta, por sua vez, sugere que com o aumento do tempo de fusão do material, ocorre um aumento na quantidade de Ti^{4+} de forma exponencial. Uma vez que esta valência pode realizar ligações com a rede vítrea, medidas como Raman e FTIR-PAS podem auxiliar a identificar este íon devido à sua influência nos níveis vibracionais.

Na Figura 2a são apresentadas as medidas do tempo de vida radiativo das amostras sob excitação em 532nm, acompanhadas dos respectivos ajustes exponenciais (linhas tracejadas). De acordo com a literatura [4], um tempo de vida mais curto pode estar associado à resposta do íon Ti^{3+} a defeitos estruturais e/ou à interação com o íon Ti^{4+}. No *inset* da mesma figura, é possível observar que para curtos tempos de fusão do material obtêm-se valores mais baixos de tempo de vida radiativo, comumente associado à predominância de íons Ti^{3+}.

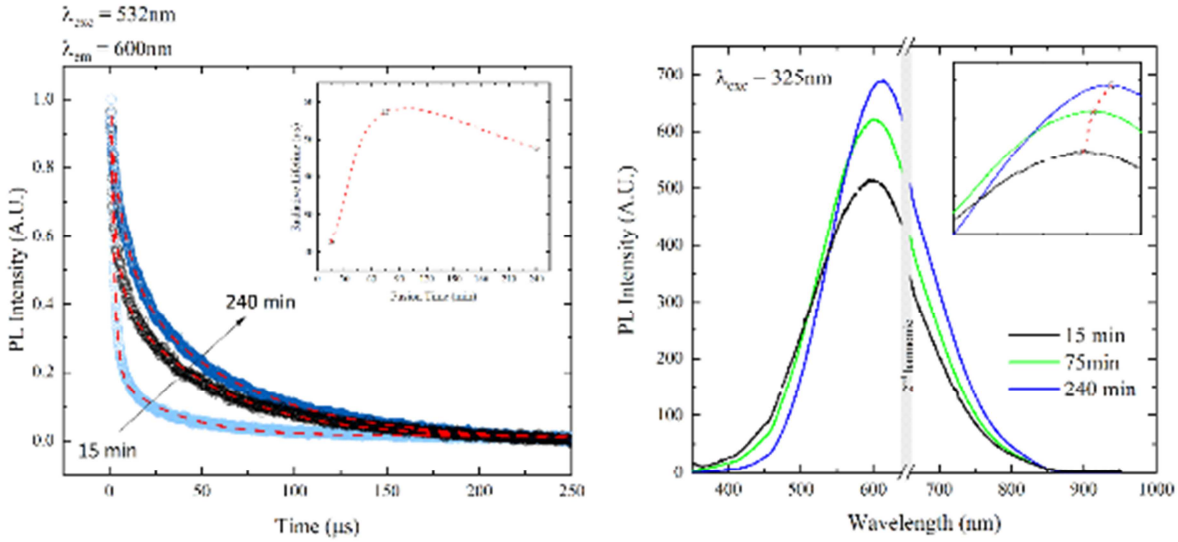


Figura 2 – Tempo de vida radiativo sob excitação em 532nm (a) e espectro de emissão sob excitação em 325nm das amostras LSCAS:1.0Ti com diferentes tempos de fusão.

A espectroscopia de fotoluminescência (Figura 2b) foi então realizada sob excitação na região do ultravioleta, em 325 nm. É possível observar uma larga emissão ao redor de 600 nm, que está de acordo com os níveis emissores do íon Ti^{3+} [4]. Também é possível visualizar um pequeno *redshift* conforme o tempo de fusão aumenta. Se a quantidade de titânio tetravalente está aumentando em relação ao trivalente, há mais modificadores de rede nas amostras com alto tempo de fusão, o que pode resultar em algum tipo de alteração físico-química em nossa amostra, resultando em uma possível diminuição dos níveis de energia. O resultado exibido na Figura 2b foi obtido após a normalização dos dados com a amostra padrão (LSCAS), ampliando a perspectiva referente à emissão dos íons.

CONCLUSÕES

Até o momento, pode-se concluir que o aumento do tempo de fusão altera a quantidade de íons Ti^{3+} e Ti^{4+} presentes na amostra, indicando para um possível aumento dos íons Ti^{4+}. As medidas demonstram um comportamento ligeiramente diferente para cada tempo de fusão, o que torna possível o controle da razão entre íons na fabricação de vidros dopados com óxidos que possam apresentar mais de uma valência incorporada à matriz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço as instituições CNPq pelo financiamento do projeto, assim como o GEOPT pela disponibilidade da tecnologia utilizada.

REFERÊNCIAS

[1] L. H. C. Andrade *et al*, “Long Fluorescence Lifetime of Ti^{3+} -Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass,” Physical Review Letters, vol. 100, p. 027402, Jan. 2008.

[2] P. F. Moulton, "Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al_2O_3," J. Opt. Soc. Am. B **3**, 125-133 (1986)

[3] Y. Zhu *et al*, “The first demonstration of wavelength-tunable Yb^{3+}-doped low silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glass lasers,” Infrared Physics & Technology, vol. 137, p. 105144, 2024

[4] L. H. C. Andrade *et al*, “Spectroscopic assignments of Ti^{3+} and Ti^{4+} in titanium-doped OH free low-silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of Ti^{3+} ions,” Physical Review B, vol. 78, p. 224202, Dec. 2008.