

Edgar M. Marmolejo, Ana M. de Paula, V. C. S. Reynoso e Luiz C. Barbosa

Instituto de Física - Universidade Estadual de Campinas - CP 6165 - 13083-970 - Campinas - SP

Oswaldo L. Alves

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 2/12/96; aceito em 7/7/97

**OPTICAL PROPERTIES STUDY IN  $0.3\text{La}_2\text{S}_3-0.7\text{Ga}_2\text{S}_3$ .** In this work we describe the synthesis and characterization of chalcogenide glass ( $0.3\text{La}_2\text{S}_3-0.7\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) with low phonons frequencies. Several properties were measured like Sellmeier parameters, linear refractive index dispersion and material dispersion. Samples with the composition above were doped with  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ . The absorption and emission characteristics were measured by electronic spectroscopy and fluorescence spectrum respectively. Raman and infrared spectroscopy shows that these glasses present low phonons frequencies and structure composed by  $\text{GaS}_4$  tetrahedrals. The Lines model was used for calculate the coefficients values of the non linear refractive index.

**Keywords:** chalcogenide glasses; optical amplifiers; low-phonon-energy glasses.

## 1. INTRODUÇÃO

Vidros da família  $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{S}_3$  tem atraído grande atenção como uma alternativa como "host" para terras raras como o praseodímio. Devido a sua baixa energia de fônons, a probabilidade de decaimento não radiativo é reduzida. Na forma de fibra, tais vidros devem proporcionar altas potencialidades para alta eficiência quântica ao que se denomina amplificação óptica, produzida por elemento de terras raras nos mesmos. O objetivo principal deste trabalho é apresentar algumas caracterizações do vidro  $0,7\text{Ga}_2\text{S}_3-0,3\text{La}_2\text{S}_3$ , relacionadas com as propriedades mais importantes no campo da ciência dos vidros.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Escolhemos a composição de  $0,7\text{Ga}_2\text{S}_3-0,3\text{La}_2\text{S}_3$  como a melhor para os objetivos de nosso trabalho; as matérias primas usadas foram de pureza 99,9 % (Ceraco Inc-USA). Para evitar a fusão em contato com a atmosfera ambiente, foi necessário fazer uso da selagem destas matérias primas em ampolas de quartzo; o cadinho utilizado foi de carbono vítreo de alta pureza (Le Carbone-Lorraine - França), o qual foi selado juntamente com as matérias primas em seu interior, por intermédio do vácuo atingindo  $6 \times 10^{-6}$  Torr. A seguir o sistema foi levado a um forno de resistência elétrica (Lindberg) tipo poço e acoplado a um sistema de agitação para realizar a agitação do vidro fundido pelo método do cadinho acelerado, para melhor homogeneização à temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  durante 2 horas, após a fusão o sistema de cadinho foi introduzido em água sofrendo processo de "quenching". As amostras na forma de lâminas foram polidas até a espessura de 170 e 270  $\mu\text{m}$  para objetivos de se conhecer o índice de refração que foi medido num elipsômetro Rudolph null; foram polidas amostras com espessura de 5 mm para espectroscopia eletrônica medidas em um espectrômetro UV-Vis Perkin Elmer, lambda 9. Para as medidas do espalhamento Raman fez-se uso do bombeio com a linha 514,4 nm do laser de Argônio na geometria de backscattering; a luz espalhada foi analisada por um espectrômetro Triplo de detecção multicanal. Para a espectroscopia IV foi realizada em um espectrofotômetro Perkin Elmer 180 para lâminas na região de  $4000-1000\text{ cm}^{-1}$  e para amostras na forma de pó na região de  $1100-400\text{ cm}^{-1}$ . Realizou-se dopagem com 5000 ppm de  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  em algumas amostras para obter o espectro de absorção e de fluorescência

(laser Nd-YAG, na linha 1060 nm) característico desta terra rara na estrutura do vidro.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Índice de Refração Linear e Dispersão Material

O índice de refração foi medido pela elipsometria, podemos ajustar pela "fitagem" os dados da curva de dispersão de índice encontrada experimentalmente pelo elipsômetro com a equação de dispersão de Wemple<sup>1</sup> (3.1) e conhecer os parâmetros de Sellmeier.

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_o}{E_o^2 - E^2} - \frac{E_1^2}{E^2} \quad (3.1)$$

Conforme mostra as figuras 3.1 e 3.2, os valores encontrados para os três parâmetros de Sellmeier foram  $E_o = 3,78\text{ eV}$ ;  $E_d = 14,70\text{ eV}$  e  $E_1 = 0,335\text{ eV}$ , respectivamente. Com estes dados, e levando para a equação geral de Wemple, encontramos a dispersão do índice de refração para este sistema vítreo. A figura 3.3 ilustra este perfil de índice, pode-se observar os altos valores dos índices de refração linear, indicativo que este sistema vítreo deve apresentar altas propriedades ópticas não lineares. Com estes valores dos parâmetros de Sellmeier e com a ajuda da expressão da dispersão material, dada pela equação

$$M = \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (3.2)$$

encontramos a curva da dispersão material para este sistema vítreo. A figura 3.4 ilustra a curva da dispersão material em função do comprimento de onda. O comprimento de onda de corte segundo este gráfico situa-se em 2,04  $\mu\text{m}$ . Com a ajuda da expressão teórica dada pela equação:

$$M(\lambda) = \frac{1.54 \times 10^4 (E_d / E_o^3)}{n\lambda^3} - \frac{2.17 \times 10^3 E_1^2 \lambda}{n} \quad (3.3)$$

calculamos o valor teórico deste comprimento de onda, encontrando o valor de 2,03  $\mu\text{m}$ , valor este que concorda com o

encontrado graficamente. O número de Abbe encontrado foi de  $v_D = 4,03$

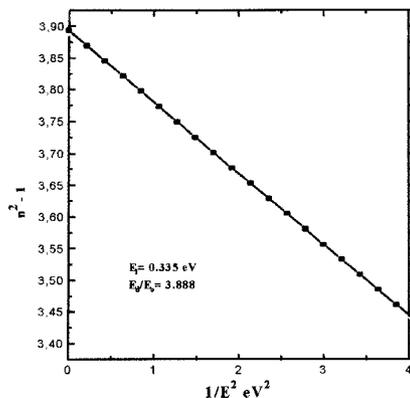


Figura 3.1. Gráfico da função  $f(E) = n^2 - 1$  vs  $1/E^2$  para a composição vítrea do presente trabalho.

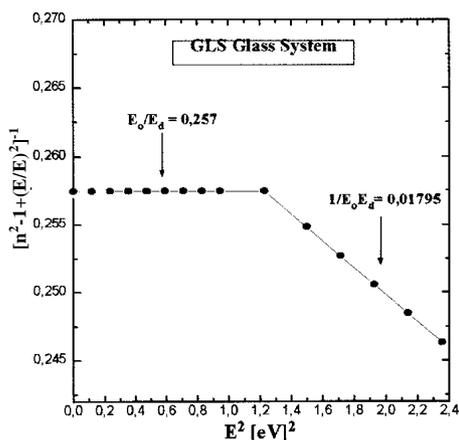


Figura 3.2. Gráfico da função  $f(E) = [n^2 - 1 + (E/E_d)^2]^{-1}$  vs  $E^2$  para a composição vítrea do presente trabalho.

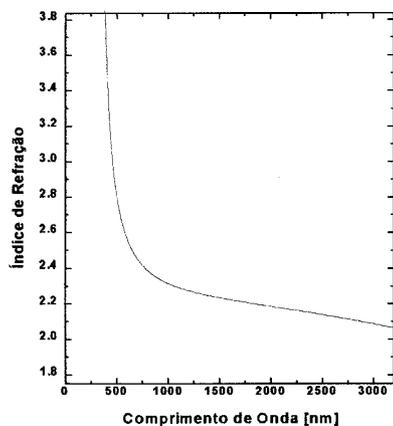


Figura 3.3. Dispersão do índice de refração para a composição vítrea  $0,7Ga_2S_3-0,3La_2S_3$ .

### 3.2. Absorção Óptica

Usando a relação proposta por Tauc<sup>9</sup> e Urbach<sup>2,3</sup>, podemos construir o gráfico de  $(\alpha E)^{1/2}$  vs  $E$ , onde determinamos o valor

de  $E_{opt}$ , pela intersecção da tangente à curva com o eixo das abscissas, quando  $(\alpha E)^{1/2} = 0$ , conforme ilustra a figura 3.5. Da inclinação do gráfico de Urbach, isto é, do gráfico de  $\ln(\alpha)$  vs  $E$ , obtemos o valor da energia da cauda de Urbach, conforme ilustra a figura 3.6. Podemos observar que o valor da energia da cauda de Urbach é da ordem de 0,133 eV e o valor do gap óptico é da ordem de 2,58 eV.

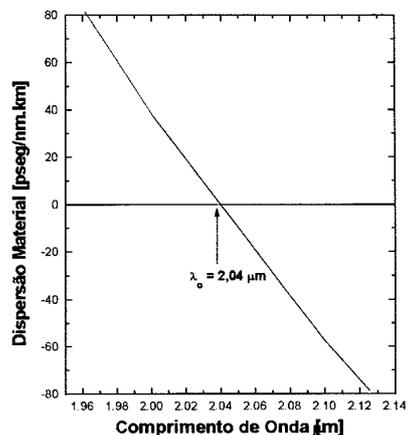


Figura 3.4. Curva da dispersão material em função de  $\lambda$  para a composição vítrea  $0,7Ga_2S_3-0,3La_2S_3$ .

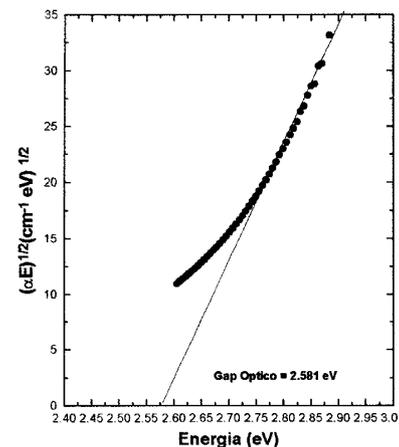


Figura 3.5. Gráfico de Tauc para o sistema vítreo objeto deste trabalho.

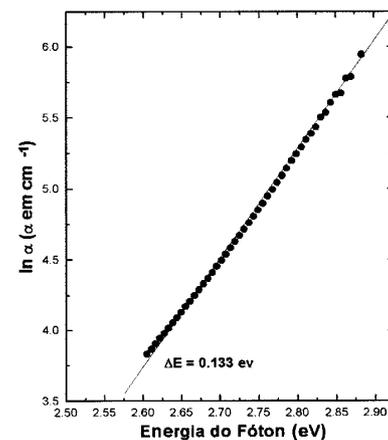


Figura 3.6. Gráfico de Urbach para o sistema vítreo objeto deste trabalho.

### 3.3. Espectroscopia

#### 3.3.1. Espectroscopia Raman e Infravermelho de Pó

O espectro de espalhamento Raman está ilustrado na figura 3.7. Podemos observar três picos Raman em 80, 230 e 320  $\text{cm}^{-1}$ . O primeiro pico é característico de materiais vítreos e recebe na literatura o nome de pico boson; o pico intermediário é característico dos modos de estiramento de tetraedros de  $\text{GaS}_4$ ; o último pico é característico de amostras vítreas deste tipo de vidro. A máxima frequência de fonons para nossos vidros foi de 430  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro infravermelho de pó está ilustrado na figura 3.8. Nota-se absorções na região de 250-450  $\text{cm}^{-1}$ . A banda situada em 350  $\text{cm}^{-1}$  é característica deste sistema de vidros, concordando com dados bibliográficos. Por outro lado, observa-se um ombro em 410  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 350  $\text{cm}^{-1}$  é característica de que nas amostras destes vidros temos a presença de tetraedros da forma  $\text{GaS}_4$ , semelhantes aos da rede de  $\text{SiO}_2$ . No centro do tetraedro situa-se o átomo de Ga e nos quatro vértices os átomos de S.

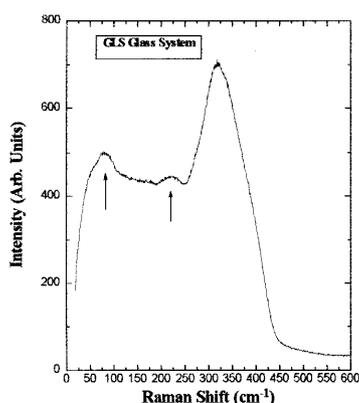


Figura 3.7. Espectro de espalhamento Raman do vidro 0,7  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ -0,3 $\text{La}_2\text{S}_3$ . As duas setas indicam eventos para o pico Boson e a banda característica de tetraedros de  $\text{GaS}_4$ .

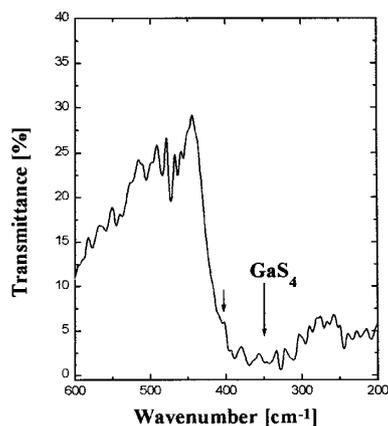


Figura 3.8. Espectro infravermelho de pó (método da pastilha de KBr) para amostra do vidro 0,7  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ -0,3 $\text{La}_2\text{S}_3$ . A banda indicada é característica de tetraedros de  $\text{GaS}_4$ .

#### 3.3.2. Espectroscopia de Absorção do Vidro Dopado com $\text{Dy}_2\text{S}_3$

A amostra dopada com 5000 ppm de  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  mostrou espectro de absorção característico desta terra rara na estrutura do vidro, conforme ilustra a figura 3.9. Pode-se notar diversas bandas, onde assinalamos as transições características deste elemento na estrutura deste sistema vítreo. Podemos observar a banda de forte absorção da transição  ${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{HF}_{11/2}$  em 1317

nm, característico deste íon, demonstrando a dopagem com sucesso desta terra rara nesta matriz vítrea.

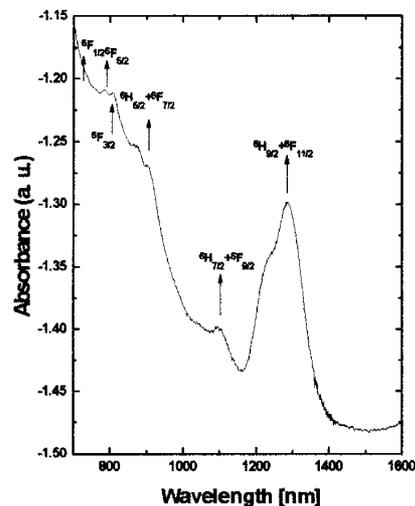


Figura 3.9. Espectro de absorção da composição vítrea 0,7  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ -0,3 $\text{La}_2\text{S}_3$  dopado com 5000 ppm de  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ . Espessura da amostra 5 mm. As setas assinalam as transições.

#### 3.3.3 Espectroscopia de Emissão do Vidro Dopado com $\text{Dy}_2\text{S}_3$

A figura 3.10 ilustra os espectros de fluorescência do  $\text{Dy}^{3+}$  dopado na composição vítrea 0,7  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ -0,3 $\text{La}_2\text{S}_3$ , para diferentes potências de laser bombeado em 1060 nm; da figura se observa que o maior intensidade de fluorescência correspondente foi para o laser com potência de 1400 mW localizado em 1330 nm, com uma largura de banda de 112 nm. O objetivo aqui é somente ilustrar que íons de  $\text{Dy}^{3+}$  podem substituir com sucesso íons de  $\text{Pr}^{3+}$ , pois este apresenta a mesma banda de absorção na região de 1,3  $\mu\text{m}$ . Estes íons são mais eficientes com relação aos íons  $\text{Pr}^{3+}$ , devido ao fato de apresentarem maior seção reta de absorção, conseguindo assim ganhos quatro vezes maiores do que o dos íons  $\text{Pr}^{3+}$ , na janela de 1,3  $\mu\text{m}^4$ .

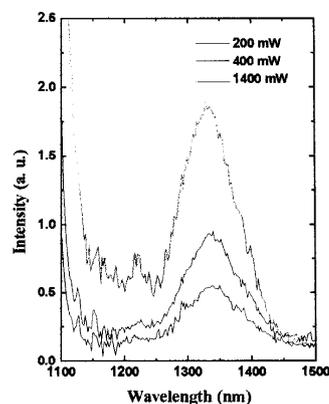


Figura 3.10. Espectro de fluorescência do  $\text{Dy}^{3+}$  dopado na composição vítrea 0,7 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ -0,3 $\text{La}_2\text{S}_3$  na região de 1300 nm.

### 3.4. Índice de Refração não Linear

Como o índice de refração linear desta composição vítrea é extremamente elevado, pode-se inferir que seu índice de refração não linear também deverá ser extremamente elevado, abrindo assim um novo campo de aplicação deste sistema vítreo no campo de dispositivos fotônicos. Realizamos a título de investigação inicial, avaliações teóricas destes índices através da teoria de Lines<sup>5</sup> utilizando a definição de orbital de ligação

cujos modelo é o de um oscilador anarmônico sem damping dos elétrons de valência, que apresenta a seguinte equação para o índice de refração não linear médio, devido a contribuições de orbitais de ligação d, p e s:

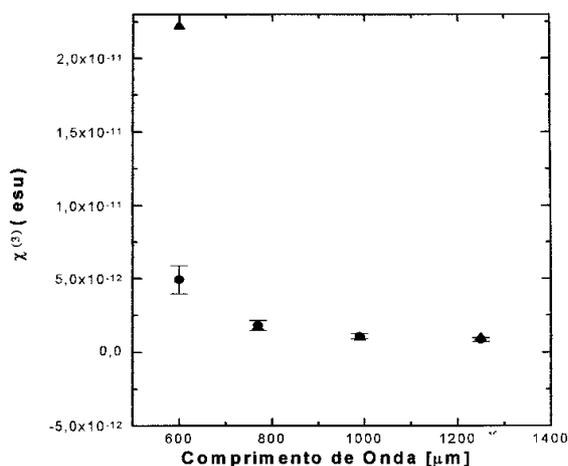
$$n_2(\text{med}) = 25 \frac{(ff_L)^3 d^2 (n^2 - 1) E_S^6}{n[E_S^2 - E^2]^4} \times 10^{-13} \text{ esu} \quad (3.4)$$

onde  $f_L = (n^2 + 2)/3$  é o fator de campo local de Lorentz,  $f$  é o fator de melhoramento local do campo,  $n$  é índice de refração linear para a região longe de transições e  $d$  é a distância entre o cátion e o ânion na rede vítrea do material. Assumindo que a susceptibilidade de terceira ordem seja devido a geração de terceiro harmônico,  $\chi^{(3)}(111(-\omega; \omega; \omega; -\omega))$  está relacionada à  $n_2(\text{med})$  via equação<sup>7</sup>

$$\chi^{(3)}(111(-\omega; \omega; \omega; -\omega)) = \frac{n_\omega}{12\pi} \times n_2(\text{med}) \text{ esu} \quad (3.5)$$

onde  $n_\omega$  é o índice de refração para longos comprimentos de onda, para se evitar regiões do espectro onde ocorrem transições eletrônicas ou mesmo absorções como a absorção de dois fótons.

Utilizando o modelo de Lines, avaliamos os valores de  $\chi^{(3)}$  e  $n_2$  para a composição de vidro  $0,7\text{Ga}_2\text{S}_3-0,3\text{La}_2\text{S}_3$  em diferentes comprimentos de onda onde ilustramos na tabela 3.1, e fazemos um gráfico na figura 3.11, comparando nossos resultados (círculo) com os dados de Borrelli<sup>8</sup> (triângulo) que foi medido pela técnica padrão Z-scan, tomou-se o valor de  $f=0,72$ , para fazer o valor  $\chi^{(3)}$  igual ao valor experimental.



**Figura 3.11.** Suceptibilidade de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  em função do comprimento de onda para nosso vidro, triângulo representa os dados de Borrelli<sup>8</sup>, e os círculos são nossos valores calculados.

Na figura 3.11 observa-se que para o comprimento de onda 600 nm, o valor  $\chi^{(3)}$  calculado pelo método de Lines é aproximadamente 0,2 vezes o valor medido por Borrelli, esta discrepância é devido a que temos considerado que  $E_0 = E_S$ , o qual será válido se  $E_2 \ll E_S^2$ , esta última condição não se cumpre para o comprimento de onda de 600 nm.

**Tabela 3.1.** Valores avaliados de  $n_2$  e  $\chi^{(3)}$  da composição  $0,7\text{Ga}_2\text{S}_3-0,3\text{La}_2\text{S}_3$ , segundo teoria de Lines.

$\lambda(\text{nm})$	$n(\lambda)$	$f$	$d(\text{Å})$	$n^2 \times 10^{-11} \text{ esu}$	$\chi^{(3)} \times 10^{-13} \text{ esu}$
600	2,55	0,72	2,3	7,06	47,40
770	2,39	0,72	2,3	2,58	16,31
990	2,30	0,72	2,3	1,47	8,95
1250	2,25	0,72	2,3	1,11	6,64

#### 4. CONCLUSÕES

Foram descritas a síntese e a caracterização de algumas propriedades do sistema vítrea da família  $0,7\text{Ga}_2\text{S}_3-0,3\text{La}_2\text{S}_3$ . Através da teoria de Wemple, conseguiu-se determinar os três parâmetros de Sellmeier, com esses dados determinamos a dispersão de índice de refração linear e a dispersão material  $M(\lambda)$  que se anula para um valor de comprimento de onda  $\lambda_0 = 2,04 \mu\text{m}$ . Este valor concordou de maneira surpreendente com o valor teórico estabelecido por Wemple que foi da ordem de  $2,03 \mu\text{m}$ . Os valores do gap óptico e da cauda de Urbach para este vidro foram 2,58 eV e 0,133 eV respectivamente, sendo esta última da mesma ordem encontrada em semicondutores. As medidas de espalhamento Raman e espectroscopia infravermelho, encontrou-se que este sistema vítrea apresenta baixa frequência de fônons e que, a estrutura do vidro é constituída de tetraedros de  $\text{GaS}_4$ , com os átomos de Ga no centro deste tetraedro e com quatro átomos de S em cada vértice. Esta estrutura segue o modelo de Zachariasen, para a formação de redes vítreas. O espectro de absorção mostrou que o íon de  $\text{Dy}^{3+}$  é um bom substituto para o íon  $\text{Pr}^{3+}$ , pois apresenta maior seção reta de absorção de bombeio (cerca de 20 vezes) que os íons  $\text{Pr}^{3+}$ , sugerindo que podem ser utilizados como dopantes em dispositivos planares para amplificação em  $1,3 \mu\text{m}$ . O fator de melhoramento local do campo  $f$  para nosso vidro foi de 0,72 que foi determinado por comparação dos valores  $\chi^{(3)}$  calculados pelo método de Lines com os dados experimentais de Borrelli<sup>8</sup>.

#### REFERÊNCIA

- Poignant, H.; *Electron. Lett.* **1981**, *17*, 973.
- Tauc, J. and Zanini, M.; *J. Non-Cryst. Solids.* **1977**, *23*, 349.
- Urbach, F.; *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 1324.
- Medeiros, J. A.; Taylor, E. R.; Wang, J.; Samson, B. N.; Hewak, D. W.; Laming, R. I. and Payne, D. N.; Internal Report. Optoelectronics Research Centre, University of Southampton, Southampton, U. K.
- Lines, M. E.; *Phys. Rev.* **1991**, *14*, 11978.
- Nassau, K.; *Electron. Lett.* **1981**, *17*, 769; *Bell. Syst. Tech. J.* **1981**, *60*, 327.
- Vogel, E. M.; Weber, M. J.; Krol, D. M.; *Phys. and Chem. Glass.* **1991**, *32*, 231.
- Kang, I.; Krauss, T. D.; Wise, F. W.; Aitken, B. G. and Borrelli, N. F.; *J. Opt. Soc. Am. B* **1995**, *12*, 2053.
- Tauc, J.; Grigorovici, R. and Vancu, A.; *Phys. Stat. Sol.* **1966**, *15*, 627.