



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOSÉ CARLOS DA SILVA FILHO

ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMO-ÓTICOS DO VIDRO FOSFATO PANK:Nd³⁺
EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

UBERLÂNDIA - MG

2017

JOSÉ CARLOS DA SILVA FILHO

ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMO-ÓTICOS DO VIDRO FOSFATO PANK:Nd³⁺
EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em física.

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

Coorientador: Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias.

UBERLÂNDIA - MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586e Silva Filho, José Carlos da, 1992-
2017 Estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato PANK:Nd³⁺
em função da temperatura / José Carlos da Silva Filho. - 2017.
98 f. : il.

Orientador: Acácio Aparecido de Castro Andrade.
Coorientador: Djalmir Nestor Messias.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Vidros óticos - Teses. 3. Fotoluminescência -
Teses. 4. Espectroscopia de luminescência - Teses. I. Andrade, Acácio
Aparecido de Castro. II. Messias, Djalmir Nestor. III. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV.
Título.

“A prosperidade não está isenta de muitos temores e desprazeres, e a adversidade não está desprovida de conforto e esperança.”

Francis Bacon

Agradecimentos

Agradeço o apoio da minha família, que sempre me incentivou e me apoiou nas minhas escolhas, sendo fundamental para o término do curso.

Ao meu orientador Prof. Acácio A. Andrade pela confiança e pelos ensinamentos desde o início.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias pelas frequentes dúvidas solucionadas e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas por ceder seu laboratório para o polimento das amostras e disponibilizar o nitrogênio líquido utilizado nas medidas deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva pelo auxílio nas medidas do espectro de absorbância das amostras.

Aos meus colegas do laboratório GPOTM e de estudo pelas discussões importantes que foram além da física.

A todos os professores que participaram do meu desenvolvimento acadêmico.

A Capes pela bolsa concedida.

A FAPEMIG e CNPq pela concessão de recursos financeiros para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho descreve uma análise do vidro fosfato PANK ($40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ (mol%)) + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ com $x = 1, 2, 3, 4$ e 5 (wt%), em função da temperatura desde 80 K até 480 K. Os vidros fosfatos têm recebido muita atenção dos pesquisadores por apresentarem ótimas propriedades óticas e térmicas, assim como, uma alta eficiência quântica quando dopados com o íon Nd^{3+} . Tais propriedades permitem que esses vidros possam ser aplicados como meio ativo de laser, fibras e amplificadores ópticos. Porém, os estudos são, na grande maioria, executados a temperatura ambiente (300 K), sendo necessário um estudo em função da temperatura dessas propriedades, visto que elas podem ser dependentes da temperatura. Aplicando a técnica de Lente Térmica e utilizando medidas do tempo de vida da luminescência foi possível encontrar a dependência da eficiência quântica da luminescência com a temperatura. Para obtê-la, utilizou-se o método do tempo de vida normalizado. Como complemento ao estudo foi efetuado medida do espectro de fotoluminescência. Uma descontinuidade no valor da difusividade térmica foi observada em torno de 180 K. Nessa mesma região ocorreu uma inversão no sinal de lente térmica, provavelmente associado à mudança do sinal da variação do caminho ótico com a temperatura. Ambos os efeitos foram observados para todas as amostras. Neste estudo ficou claro que tanto o aumento da concentração do íon Nd^{3+} quanto o aumento da temperatura no material, provocaram um efeito de supressão da luminescência. Esse efeito é visível nos resultados de tempo de vida e eficiência quântica. Fazendo uma análise do tempo de vida no limite de baixa concentração ($x \rightarrow 0$), observou-se que seu valor sofre um decréscimo com a temperatura no intervalo entre 80 - 200 K. Esse resultado está associado à excitação térmica da população para a componente Stark superior do nível $^4\text{F}_{3/2}$. Acima de 200 K o valor experimental se mantém constante e está em bom acordo com o tempo radiativo calculado pela teoria de Judd-Ofelt. Com base no comportamento da eficiência quântica no limite de baixa concentração observam-se duas regiões em que ocorre supressão térmica. A primeira está de acordo com a supressão que causou o decréscimo no valor do tempo de vida, enquanto a segunda região está relacionada a perda de energia pela ativação térmica de um modo vibracional da matriz, confirmado pelo espectro Raman obtido. Por fim, os resultados obtidos neste trabalho ampliam a discussão do estudo de propriedades termo-óticas em função da temperatura, que é de grande importância para o desenvolvimento de novos lasers de estado sólido.

ABSTRACT

This work describes a spectroscopic analysis of phosphate glass called PANK ($40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ (mol%)) + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ with $x = 1, 2, 3, 4$ e 5 (wt%), as a function of temperature in the range from 80 K to 480 K. Phosphate glasses have received a lot of attention of the researchers by their good thermal-optical properties, as well as, a high quantum efficiency when doped with Nd^{3+} ion. These properties allow them to be applied as active laser medium, optical fibers and optical amplifiers. In general the studies of properties are performed at room temperature (300 K). However it is necessary execute these studies as a function of temperature, because these properties may be temperature dependent. Applying the thermal lens technique and using the measure of the lifetime of luminescence, was possible to find temperature dependence of quantum efficiency of luminescence. To obtain it was used the normalized lifetime method. As a support to the study were performed measurements of photoluminescence spectra. A discontinuity in thermal diffusivity was observed about 180 K. In the same region an inversion of the thermal lens sign occurred, probably associated in a signal change of the variation of the optical path with the temperature. Both effects were observed for all samples. In this study, it was clear that both the increase of the concentration of Nd^{3+} ion and increase of the material temperature produced a quenching of luminescence. This effect is noticed in lifetime and quantum efficiency results. Analyzing the result of lifetime in the limit of zero concentration ($x \rightarrow 0$), it was observed its value has a thermal quenching from 80 - 200 K and it is related with the thermal excitation of the population in the lower level to the upper Stark level of the metastable level $^4\text{F}_{3/2}$. After 200 K its value keeps constant and it is in good agreement of the radiative lifetime calculated by Judd-Ofelt theory. Based on the behavior of the quantum efficiency in the limit of zero concentration, it is possible to see two regions with thermal quenching. The first one agrees with the same thermal quenching that diminished the value of lifetime while the second one is related to an energy loss by thermal activation of one vibrational mode, confirmed by Raman spectrum. Finally, the results obtained in this work are fundamental to increase the discussion of the temperature dependence of thermal-optical properties, which is important to develop of new solid state laser.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 CONSIDERAÇÕES GERAIS	5
2.1 O ÍON TERRA RARA NEODÍMIO	5
2.2 VIDROS	10
2.2.1 <i>Vidros fosfatos</i>	11
2.2.2 <i>O Vidro fosfato PANK</i>	13
3 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	16
3.1 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA LUMINESCÊNCIA	16
3.1.1 <i>Processo de transferência de energia</i>	17
3.2 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 AMOSTRA VÍTREA UTILIZADA.....	29
4.1.1 <i>Espectro de absorbância</i>	31
4.2 MEDIDAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	33
4.2.1 <i>Coeficiente de absorção ótica</i>	34
4.2.2 <i>Fotoluminescência</i>	35
4.2.3 <i>Tempo de vida</i>	37
4.2.4 <i>Lente térmica</i>	39
4.3 METÓDO DO TEMPO DE VIDA NORMALIZADO	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 FOTOLUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	45
5.2 TEMPO DE VIDA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	49
5.3 LENTE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	57
5.4 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA LUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	63
6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	72
APÊNDICE A	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>TR</i>	Sigla para terras raras
<i>LT</i>	Sigla para lente térmica
<i>RC</i>	Sigla para relaxação cruzada
<i>JO</i>	Sigla para designar a teoria de Judd-Ofelt
<i>TE</i>	Sigla para transferência de energia
<i>MTVN</i>	Sigla para método do tempo de vida normalizado
<i>PL</i>	Sigla para espetro de fotoluminescência
<i>NAT</i>	Sigla para níveis de energia acoplados termicamente
<i>DSC</i>	Sigla para Calorimetria Diferencial de Varredura
<i>GPOTM</i>	Sigla para Grupo de Propriedades Óticas e Térmicas de Materiais
<i>LNMIS</i>	Sigla para Laboratório de Novos Materiais e Isolantes e Semicondutores
<i>Cr</i> ³⁺	íon trivalente de crômio
η	eficiência quântica da luminescência
<i>PANK</i>	amostra utilizada deste trabalho
τ_{rad}	tempo de vida radiativo
τ_{exp}	tempo de vida obtido experimentalmente
τ_0	tempo de vida no limite de zero concentração
<i>N</i>	concentração de íons
<i>Q</i>	concentração em que o tempo de vida decaiu pela metade
<i>p</i>	número de íons interagindo entre si
<i>D</i>	difusividade térmica
<i>K</i>	condutividade térmica
c_p	calor específico
ρ	densidade
T_g	temperatura de transição vítreia
W_{rad}	taxa de decaimento radiativo
W_{NR}	taxa de decaimento não-radiativo
W_{mf}	taxa de decaimento por multifônons
W_{RC}	taxa de decaimento por relaxação cruzada
W_I	taxa de transferência de energia para impurezas da matriz hospedeira

$\Delta T(r, t)$	distribuição de temperatura com dependência radial e temporal
dn/dT	coeficiente térmico ótico
dS/dT	coeficiente da variação do caminho ótico com a temperatura
θ	amplitude do sinal de lente térmica
Θ	amplitude do sinal de lente térmica normalizado pela potência absorvida
t_c	tempo característico de formação da lente térmica
ω_p	raio do laser de prova na posição da amostra
ω_{op}	raio do laser de prova em sua cintura
ω_{oe}	raio do laser de excitação em sua cintura
Z_1	distância entre as cinturas dos feixes de prova e excitação
Z_c	distância confocal do feixe de prova
Z_2	distância entre o centro da amostra e o detector
m	razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na posição da amostra
V	parâmetro geométrico da lente térmica
P_{abs}	potência absorvida
φ	eficiência térmica
α	coeficiente de expansão linear
λ_p	comprimento de onda do feixe de prova
λ_{exc}	comprimento de onda do feixe de excitação
$\langle\lambda_{em}\rangle$	comprimento de onda de emissão médio
Abs	absorbância
T^*	transmitância
R	refletância
$A(\lambda)$	coeficiente de absorção
Φ	coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica
β	coeficiente térmico de expansão volumétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Imagem meramente ilustrativa da estrutura atômica dos íons TR. Adaptado da ref. [34].	7
Figura 2.2 - Níveis de energia do íon terra rara Nd^{3+} e suas linhas de emissões radiativa quando bombeado por um laser com um comprimento de onda de 532 nm.	9
Figura 2.3 - Curva de absorbância da matriz vítrea PANK e do vidro N-BK7 (curva retirada do site da Thorlabs ref. [61]).	14
Figura 3.1 - Processos de decaimento não radiativo do íon Nd^{3+} em vidros fosfatos. Retirado da ref [10].	18
Figura 3.2 - Processo de transferência de energia assistida por fônonos: (a) do tipo Stokes, em que fônonos são absorvidos pela rede, (b) do tipo anti-Stokes, onde fônonos são absorvidos da rede.	19
Figura 3.3 - Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser: (a) com a coordenada radial (b) em 3D. Figura retirada da ref. [37].	22
Figura 3.4 - Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ na LT para diferentes tempos de exposição [73]. P é a potência de excitação, A o coeficiente de absorção, ω_e o raio do feixe de excitação na amostra e t_c é um tempo característico da LT.	22
Figura 3.5 - (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração aumentando radialmente com a temperatura (b) Aumento do caminho ótico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente. Figura retirada da ref. [74].	23
Figura 3.6 - (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração diminuindo radialmente com a temperatura (b) Redução do caminho ótico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente. Figura retirada da ref. [74].	24
Figura 3.7 - Arranjo da posição geométrica do feixes de excitação e prova na configuração do experimento de LT com feixe duplo no modo descasado. Z_1 é a distância da amostra a cintura do feixe de prova. Z_2 é a distância da amostra ao plano do detector e deve ser muito maior que o parâmetro confocal Z_c do laser de excitação. ω_{0e} e ω_{0p} são os raios do feixe de excitação e de prova e ω_p o raio do feixe de prova na posição da amostra.	26
Figura 3.8 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Nd^{3+} . As setas para baixo e de corpo linear são as emissões radiativas. As setas onduladas para baixo representam as emissões não radiativas.	28
Figura 4.1 - Imagem das amostras PANK + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$, com $x = 1, 2, 3, 4$ e 5 (wt%), depois de feito o polimento mecânico.	30
Figura 4.2 - Espectro de absorbância das amostras PANK + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%), com $x = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 , em função da concentração. (a) ultravioleta e visível, e (b) infravermelho próximo. Todas estas medidas foram realizadas à temperatura ambiente.	32

Figura 4.3 - Espectro de absorbância adicionado ao diagrama de energia do íon Nd ³⁺ verificando que os picos de absorção estão de acordo a diferença entre estados eletrônicos do vidro PANK.....	32
Figura 4.4 - Imagem do criostato Janis VPF-100 (77-500 K).....	33
Figura 4.5 - Esquema do arranjo experimental usado para medir o espectro de luminescência em função da temperatura. E (espelho), L (lentes), F (filtro), C (criostato), A (amostra) e PC (computador).....	36
Figura 4.6 - Exemplo do espectro de fotoluminescência obtido pelo espetrômetro na região entre 700-1000 nm, excitado no comprimento de onda $\lambda_{exc} = 532$ nm.....	36
Figura 4.7 - Esquema do arranjo experimental usado para medir o tempo de vida da luminescência em função da temperatura. E (espelho), L (lente), F (filtro), C (criostato), Ch (chopper, modulador mecânico), A (amostra), D (detector) e PC (computador).....	38
Figura 4.8 - Exemplo de uma curva de decaimento temporal da intensidade de emissão. A curva contínua é o ajuste teórico do decaimento exponencial de 1 ^a ordem dos dados experimentais.....	38
Figura 4.9 - Esquema do arranjo experimental usado na técnica espectroscópica de lente térmica em função da temperatura. E (espelho), L (lente), C (criostato), Ch (chopper, modulador mecânico), A (amostra), D (detector) e PC (computador).....	40
Figura 4.10 - Curva transiente da intensidade do sinal de LT normalizado para duas amostras com formação distintas da lente térmica. (a) vidro fosfato Q98 com $dS/dT > 0$, o que indica formação de uma lente convergente. (b) vidro fluoroindato PGIZCa com $dS/dT < 0$, o que indica formação de uma lente divergente. Figura retirada da ref. [76].....	40
Figura 4.11 - Imagem do medidor de feixe <i>Beam Profiler Thorlabs</i> , modelo BP104-UV utilizado para medições das cinturas dos feixes de laser de excitação e de prova. O feixe do laser entra em contato com o sensor na região central, do encontro das linhas X e Y, como pode ser visto na figura.....	42
Figura 4.12 - Dependência do parâmetro fototérmico Θ com o tempo de vida normalizado Γ : (a) fluorozirconato (ZBLAN) (b) fluoroindato (PGIZCa) e (c) fosfato (Q98). As linhas continuam representam o ajuste teórico com a equação (4.11) [64].....	44
Figura 5.1 - Espectro de luminescência do vidro PANK:1Nd ³⁺ em função da temperatura excitado no comprimento de onda de 532 nm, com potência de excitação de 700 mW.....	45
Figura 5.2 - Diagrama dos níveis de energia do íon Nd ³⁺ , representando as duas emissões radiativas (setas descendentes maiores) dos níveis $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$ que aparecem com a temperatura. As setas pontilhadas são transições não radiativas por excitação térmica a partir do nível metaestável $^4F_{3/2}$	46
Figura 5.3 - Área integrada do espectro de PL (Figura 5.1) da amostra PANK:1Nd ³⁺ (wt%) em função da temperatura para as bandas de emissão centradas em (a) 755 nm e 814 nm. Figura no interior significa para cada temperatura a fração do total da população em cada	

nível. O termo NAT significa níveis de energia acoplados termicamente. (b) área integrada em 883 nm.A linha que liga os dados é para guiar os olhos.	47
Figura 5.4 - Tempo de vida da luminescência (a) em função da temperatura para diferentes concentrações, sendo as linhas que ligam os dados somente para guiar os olhos, (b) em função do número de íons de Nd^{3+} para diferentes temperaturas. As curvas sólidas são o ajuste teórico da equação (5.1).....	50
Figura 5.5 - Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação (5.1) em função da temperatura (a) número de íons interagindo entre si e (b) número de íons para que o tempo de vida caia pela metade. Em ambos os gráficos as linhas sólidas representam um ajuste linear dos dados.	51
Figura 5.6 - Tempo de vida no limite de zero concentração, τ_0 , em função da temperatura. A linha sólida é somente para guiar os olhos.	53
Figura 5.7 - Taxa de decaimento não radiativo calculado de acordo com a equação (5.2) graficado: (a) em função da temperatura, (b) graficado numa escala logarítmica em função do inverso da temperatura. As retas representam o ajuste linear dos dados e as energias de ativação ΔE são calculadas de acordo com a distribuição de Boltzmann, equação (5.3).....	56
Figura 5.8 - Transiente do sinal de lente térmica para o vidro PANK:2Nd ³⁺ (wt%) em 300 K e 380 K. As linhas sólidas são os ajustes teóricos dos dados utilizando a equação (3.8).	57
Figura 5.9 - (a) Transiente do sinal de lente térmica para o vidro PANK:2Nd ³⁺ (wt%) para diferentes temperaturas desde 80 K até 480 K. O gráfico no interior amplifica a região em que o sinal de LT sofre a inversão de divergente para convergente. (b) θ normalizado pela potência absorvida P_{abs} em função da temperatura para o vidro PANK dopado com 1, 3 e 5 (wt%) do íon Nd ³⁺ . As linhas pontilhadas no gráfico são para apresentar as duas regiões distintas do sinal de LT, sendo abaixo de zero $dS/dT < 0$ e acima $dS/dT > 0$. As linhas que ligam os dados experimentais são para guiar os olhos.	59
Figura 5.10 - Difusividade térmica (D) em função da temperatura para o vidro PANK desde 80 K até 480 K. A curva em pontilhado é somente para guiar os olhos.	61
Figura 5.11 - Difusividade térmica em função da temperatura para: (a) o vidro fosfato Q98, desde 77 K até 300 K [88]. (b) os vidros LSCAS e Soda lime, desde 20 K até 300 K [90]. ...	62
Figura 5.12 - Difusividade térmica em função da temperatura para diferentes materiais. (a) vidros: 1-InSBZnGdN, 2-ISZN, 3-PGIZCa e 4-ZBLAN [92]. (b) Polímero: policarbonato (PCA) [93].	63
Figura 5.13 - Gráficos dos valores de θ em função do tempo de vida normalizado para diferentes valores de temperaturas. (a) 80 K, (b) 160 K, (c) 300 K, (d) 380 K. As curvas sólidas são os ajustes lineares e está relacionado a equação (4.14).....	64
Figura 5.14 - Constante $C = (k\lambda_p)^{-1}dS/dT$ em função da temperatura para o vidro fosfato PANK. As barras de erro são menores que os dados experimentais. As linhas que ligam os pontos são para guiar os olhos. As duas linhas pontilhadas dividem os dados experimentais em duas regiões. Região abaixo de 160 K representa valores de dS/dT negativo e dS/dT positivo para valores acima de 200 K.....	65

Figura 5.15 - Valores das eficiências quântica de luminescência calculadas através do método do tempo de vida normalizado. (a) em função da temperatura para diferentes concentrações. As linhas que ligam os dados são para guiar os olhos. (b) em função da concentração para diferentes temperaturas. As linhas sólidas são os ajustes teóricos dos dados por meio da equação (5.8).	67
Figura 5.16 - Eficiência quântica no limite de baixa concentração do íon Nd ³⁺ (η_0) calculado pelo ajuste da equação (5.8) (a) η_0 em função da temperatura. A linha que liga os dados é para guiar os olhos. (b) gráfico da fig. (a) na escala semi-logarítmica em função do inverso da temperatura. As retas representam o ajuste linear dos dados e as energias de ativação ΔE são calculadas de acordo com a distribuição de Boltzamann, equação (5.9). As duas linhas tracejadas indicam processos que o valor de η_0 aumenta.	68
Figura 5.17 - Espectro Raman da matriz vítrea PANK não dopada, com comprimento de excitação em 532 nm.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Configurações eletrônicas no estado fundamental e para o estado de oxidação TR ³⁺ dos elementos terras raras [31].	6
Tabela 4.1 - Espessura das amostras PANK+ x Nd ₂ O ₃ com $x = 1, 2, 3, 4$ e 5 (wt%).	30
Tabela 4.2 - Parâmetros geométricos da configuração experimental de Lente térmica.	42
Tabela 5.1 - Valores da diferença de energia entre os níveis Stark do nível ⁴ F _{3/2} do íon neodímio para diferentes matrizes.	56
Tabela 5.2 - Resultados da constante C , definida na equação (3.11), e da função resposta da amostra (dS/dQ) para diferentes vidros fosfatos.	65

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A primeira demonstração da ação laser¹ foi obtida nas instalações da Hughes Research Laboratories por Maiman em 1960 [1], utilizando como meio ativo um cristal sintético de rubi dopado com Cr³⁺, e foi baseada no estudo desenvolvido por Charles Hard Townes e Arthur Leonard Schawlow sobre o maser² na década de 50. Essa descoberta permitiu o surgimento de uma nova área de estudo com intuito de encontrar novos materiais com possível aplicação em meio ativo de laser. Dentre os materiais as matrizes vítreas dopadas com íons terras raras (TR) se tornaram uma importante classe de sistemas óticos atraiendo muita atenção entre os pesquisadores da área.

De início, o laser foi uma tecnologia sem um propósito, mas com sua popularização os cientistas notaram que ele podia ser utilizado para induzir mudanças estruturais e químicas em diversos materiais devido à interação da luz com a matéria. As mudanças somente ocorriam a partir da energia (emitida pelo laser) que os materiais fossem capazes de absorver. Antes do surgimento do laser a interação da luz com a matéria era feita pela excitação dos átomos utilizando lâmpadas de alta potência. Por meio dessas interações, foram desenvolvidas técnicas que possibilitavam avaliar as propriedades óticas e térmicas dos materiais (líquido, gás e sólido), o que permitiu identificar novos candidatos para terem ação laser. Dessa forma, outros lasers começaram a serem fabricados com diferentes meios ativos, possibilitando aplicações tecnológicas nas mais diversas áreas como saúde, industrial, militar, agricultura, comunicação e construção civil [2].

O meio ativo³ é o principal constituinte de um laser de estado sólido e é a região que contém os átomos ou moléculas, cujos elétrons podem por meio de transições óticas entre níveis de energia, emitir fôtons que serão fundamentais para constituir a luz do laser [3,4].

¹ Laser é o acrônimo de *light amplification by stimulation emission of radiation*.

² Maser é o acrônimo de *microwave amplification by stimulation emission of radiation*.

³ O meio ativo do laser pode ser sólido, líquido ou gasoso. Exemplos, na ordem, são os laser de estado sólido Ti:Safira, laser de corante Rodamina e o laser de Argônio. Esses meios ativos fazem parte dos chamados laser convencionais que necessitam de uma fonte de bombeamento para excitar os elétrons ligados do material e promover a inversão de população. Existe também o laser de elétrons livres onde os elétrons livres fazem o papel do meio ativo e da fonte de bombeamento para gerar o feixe laser, mas nesse caso não ocorre a inversão de população.

Para isto é comum inserir íons que possuem propriedades luminescentes na região de interesse de aplicação. Por exemplo, íons de praseodímio, neodímio e disprósio são utilizados para dopar fibras óticas com aplicação em telecomunicação, pois na região de 1260-1360 nm as fibras óticas possuem transmissão com mínima dispersão da luz incidente [5]. Além da dispersão, a atenuação é outro fator que prejudica a amplitude do sinal transmitido por fibras óticas. Desta forma, são desenvolvidas novas pesquisas que buscam encontrar materiais em que esses efeitos sejam minimizados.

Como dopante do meio ativo de laser geralmente se destacam os íons TR, pois eles possuem boas características como: (i) quando inseridos em matrizes vítreas apresentam linhas de emissão mais larga no espectro do que em cristais, (ii) os comprimentos de onda referente às transições nos espectros de emissão e absorção são insensíveis ao material hospedeiro, (iii) os estados metaestáveis desses íons apresentam tempos de vida longo. Além disso, a opção pelos materiais vítreos se deve ao fato de serem de fácil fabricação e baixo custo, quando comparado aos materiais cristalinos [6,7].

Dos diferentes vidros estudados e dopados com íons TR destacam-se os vidros fosfatos dopados com o íon neodímio (Nd^{3+}). Esses vidros por possuírem ótimas propriedades óticas e térmicas [8,9] têm se tornado importante em aplicações tecnológicas no ramo da ótica [10]. Uma característica importante dos vidros fosfato é o fato de possuírem alta solubilidade aos íons TR, ou seja, permitem hospedar altas quantidades de íons TR sem a perda de suas características [11]. Apesar desses vidros possuírem alta eficiência quântica de luminescência (η) é necessário obter com precisão os parâmetros fototérmicos que influenciam suas propriedades óticas [12]. Assim, vários pesquisadores se empenham em fazer um estudo das propriedades óticas e térmicas de vidros fosfato dopados com o íon Nd^{3+} , sendo uma das mais importantes a eficiência quântica da luminescência. No entanto, em geral a determinação de η é feita somente a temperatura ambiente [13-16].

Sabe-se que lasers de estado sólido bombeados opticamente podem ser usados em diferentes locais na superfície da terra com temperaturas variando no intervalo de -60 °C e 60 °C, aproximadamente [17,18]. Outro fato que envolve a temperatura é que durante o funcionamento do laser o meio ativo sofre um aumento de temperatura que pode modificar suas propriedades interferindo no desempenho do laser. Ou seja, por mais que o equipamento seja feito para suportar essa possível mudança de temperatura, as propriedades termo-óticas intrínsecas do material não se mantêm constantes.

Uma das propriedades óticas que sofre mais influência com a temperatura é a luminescência do material [19]. Essa mudança na luminescência, por exemplo, é objeto de estudo de pesquisadores na busca por sensores térmicos óticos [20-23] que investigam mudanças no espectro de luminescência do material por mecanismos ativados termicamente. Como η é definida como a razão entre o número de fôtons emitidos pelo número de fôtons absorvido pelo material, ela está diretamente relacionada com a luminescência do material. Isso indica que a luminescência sendo alterada devido a uma mudança na temperatura, η também será afetada. Apesar de η ser um parâmetro importante para aplicação em laser, é notável que a quantidade de trabalhos encontrados na literatura nos últimos anos que buscam estudar seu comportamento com a temperatura é relativamente baixo [24-29]. Isso indica que estudos em função da temperatura que buscam avaliar η , assim como os outros parâmetros termo-óticos, são necessários para o conhecimento dessas propriedades que são importantes para materiais com possível aplicação em meio ativo de laser.

Portanto, é objetivo desse trabalho o estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato PANK dopado com diferentes concentrações do íon Nd^{3+} , em função da temperatura no intervalo entre 80 K e 480 K. Os resultados apresentados nesse trabalho são:

- Espectro de fotoluminescência;
- Tempo de vida da luminescência (τ);
- Eficiência quântica da luminescência (η);
- Difusividade térmica (D).

Para o cumprimento desse objetivo utilizou-se a técnica de lente térmica resolvida no tempo. O cálculo de η foi realizado através do método do tempo de vida normalizado (MTVN) que utiliza medidas do tempo de vida e os resultados da técnica de lente térmica [30].

No capítulo 2 são discutidas as características dos íons terras raras em especial o íon neodímio e as características dos vidros fosfatos.

No capítulo 3 é discutida a eficiência quântica da luminescência e alguns processos de transferências de energia que podem afetá-la. Também é discutido o efeito de lente térmica e a técnica espectroscópica de lente térmica resolvida no tempo.

No capítulo 4 é apresentado o conjunto de amostra utilizado nesse trabalho, assim como os métodos e aparatos experimentais: absorção ótica, fotoluminescência, tempo de vida da luminescência, lente térmica e o método do tempo de vida normalizado.

No capítulo 5 são discutidos os resultados obtidos de fotoluminescência, tempo de vida, difusividade térmica e eficiência quântica todos em função da temperatura.

No capítulo 6 é feito uma conclusão do trabalho e também é apresentado propostas para estudos posteriores.

CAPÍTULO 2

2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste capítulo são apresentadas as seguintes informações: características dos íons terras raras, em especial, as características espectroscópicas do íon Nd^{3+} , características dos vidros fosfatos e do vidro fosfato PANK.

2.1 O ÍON TERRA RARA NEODÍMIO

O íon terra rara neodímio faz parte de um grupo de elementos químicos denominados historicamente por terras raras (TR)⁴. Esse termo teve origem devido à dificuldade encontrada na época em separar os óxidos TR dos outros minerais quando encontrados na natureza. Com a evolução tecnológica e aprimoramento das técnicas de separação desses minerais com o intuito de obtê-los puros, percebeu-se que esses elementos considerados raros são mais abundantes na natureza, com exceção do promécio, do que muitos outros elementos químicos [31].

Os elementos TR possuem número atômico desde 57 até 71 e pertencem ao grupo lantanídeo na tabela periódica. A distribuição eletrônica dos átomos é de suma importância para entender as propriedades de cada elemento de forma a comparar suas propriedades. Sendo assim, as configurações eletrônicas na forma neutra e íon trivalente TR^{3+} são apresentados na Tabela 2.1. A partir dela podem-se obter as seguintes observações:

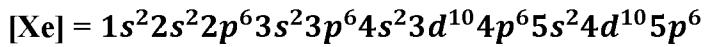
- A configuração eletrônica base dos TR é a do gás nobre xenônio [Xe], opticamente inativa, e o orbital mais externo $6s$ preenchido.
- Preenchimento gradual da subcamada $4f$ conforme o número atômico Z aumenta, começando pelo Ce até o Yb (quando é totalmente preenchida), exceto no caso do Ce e Gd que é energicamente mais favorável o elétron ocupar o nível $5d$ [31,32].

⁴ Os TR, conforme definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), correspondem aos 15 elementos da tabela periódica do grupo lantanídeos (do Lantânia ao Lutécio), incluindo os elementos Ítrio e o Escândio, por exibirem propriedades similares. Porém, normalmente é discutido somente os lantanídeos.

- A subcamada $4f$, oticamente ativa, sofre uma blindagem dos oito elétrons nas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$. Por isso, na forma TR^{3+} , tipicamente ocorrem as perdas dos dois elétrons $6s$ e um do orbital $4f$, com exceção dos elementos La, Ce, Gd e Lu que perdem os elétrons $6s$ e $5d$.

Tabela 2.1 - Configurações eletrônicas no estado fundamental e para o estado de oxidação TR^{3+} dos elementos terras raras [31].

Elemento	Símbolo	Número atômico (Z)	Configuração eletrônica neutra	Configuração eletrônica de TR^{3+}
Lantânia	La	57	[Xe] $6s^24f^05d^1$	[Xe] $4f^0$
Cério	Ce	58	[Xe] $6s^24f^15d^1$	[Xe] $4f^1$
Praseodímio	Pr	59	[Xe] $6s^24f^3$	[Xe] $4f^2$
Neodímio	Nd	60	[Xe] $6s^24f^4$	[Xe] $4f^3$
Promécio	Pm	61	[Xe] $6s^24f^5$	[Xe] $4f^4$
Samário	Sm	62	[Xe] $6s^24f^6$	[Xe] $4f^5$
Európio	Eu	63	[Xe] $6s^24f^7$	[Xe] $4f^6$
Gadolínio	Gd	64	[Xe] $6s^24f^75d^1$	[Xe] $4f^7$
Térbio	Tb	65	[Xe] $6s^24f^9$	[Xe] $4f^8$
Disprósio	Dy	66	[Xe] $6s^24f^{10}$	[Xe] $4f^9$
Hólmio	Ho	67	[Xe] $6s^24f^{11}$	[Xe] $4f^{10}$
Érbio	Er	68	[Xe] $6s^24f^{12}$	[Xe] $4f^{11}$
Túlio	Tu	69	[Xe] $6s^24f^{13}$	[Xe] $4f^{12}$
Itérbio	Yb	70	[Xe] $6s^24f^{14}$	[Xe] $4f^{13}$
Lutécio	Lu	71	[Xe] $6s^24f^{14}5d^1$	[Xe] $4f^{14}$



Na forma de íons os TR podem apresentar estados de oxidação $2+$, $3+$ ou $4+$. No entanto, em geral a valência $+3$ é a forma mais estável e abundante [7]. A configuração eletrônica dos íons trivalente TR^{3+} estão descritas na Tabela 2.1. É dentro da camada $4f$ que surgem as propriedades de absorção e emissão das transições eletrônicas. Ainda, os elétrons dessa camada são blindados pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$, o que permite que os íons TR não sintam influência significativa do meio externo. No entanto, esse efeito de blindagem é reduzido com o aumento do número de elétrons na subcamada $4f$ [33]. Em suma, a Figura 2.1 mostra de forma ilustrativa essas características dos íons TR.

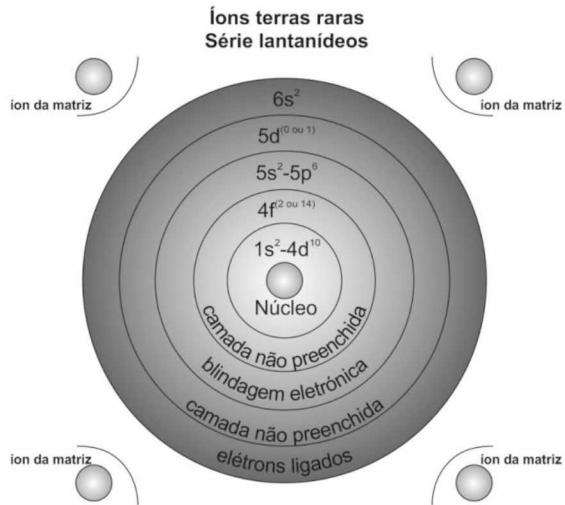


Figura 2.1 - Imagem meramente ilustrativa da estrutura atômica dos íons TR. Adaptado da ref. [34].

Desde o entendimento de suas propriedades e início de suas aplicações os TR se tornaram objetos de estudo de um grande número de cientistas. Os materiais dopados com esses íons apresentam excelentes propriedades como: comprimentos de onda de absorção e emissão são relativamente insensíveis ao material hospedeiro, tempos de vida dos estados excitados longos, eficiências quânticas que tendem a ser altas e linhas de emissão que compreende do visível ao infravermelho próximo [35]. Outro fato importante é que as linhas de emissão e absorção dos íons TR são relativamente estreitas. Isso ocorre devido à blindagem eletrostática, como dita anteriormente, que faz com que os elétrons na camada $4f$ não participem das ligações com a matriz hospedeira. Essas propriedades permitem aplicações em materiais como meio ativo de lasers, sensores e amplificadores ópticos (utilizados na área de telecomunicação) e aplicações em fontes de energia limpa como discutido por Dwivedi e Zilio [5]. Como meio ativo os TR exibem ação laser em meios materiais líquidos, cristalinos, vítreos e gasosos.

Dentre os íons TR o íon Nd^{3+} é o que mais se destaca até o presente momento. Ele foi o primeiro íon a ser usado em meio ativo de laser e continua sendo o mais sucedido por dopar diversas matrizes hospedeiras [7,36]. Por sua resposta e potencial, o grande número de estudos com esse íon tem o intuito de encontrar o melhor material que forneça condições para que as propriedades óticas do íon Nd^{3+} sejam ampliadas.

Na Figura 2.2 são apresentados os níveis de energia do íon Nd^{3+} e suas transições radiativas quando excitados com radiação de comprimento de onda de 532 nm, a partir dos valores da energia de cada nível do íon Nd^{3+} obtido do trabalho de doutorado de Rowling

(tabela 3 do capítulo 3) [37]. Quando inseridos em matriz vítreia ou cristalina mudanças nos níveis de energias podem ser induzidas alterando os valores dos comprimentos de onda de emissão. Vale ressaltar que os níveis de energia sofrem uma separação, devido ao efeito Stark, em subníveis com pouco espaçamento chamados de componentes Stark da ordem de 100 cm^{-1} [38-40]. Esse efeito ocorre tanto em cristais quanto em vidros dopados com íons TR. Os íons, quando inseridos no material hospedeiro sentem um campo elétrico local produzido pelos átomos vizinhos. Sendo o material cristalino todos os íons sentem o mesmo campo elétrico local, visto que os cristais possuem uma ordem de longo alcance. No caso de um material vítreo o efeito não é o mesmo, pois o campo elétrico local difere de íon para íon pelo fato do vidro ser um material inhomogêneo e possuir ordem de curto alcance. Sendo assim, as componentes Stark é geralmente vistas em cristais a temperatura ambiente, enquanto em vidros é necessário reduzir a temperaturas próximas de 0 K para poder visualizá-las [35].

As variações do campo elétrico local sentido pelos íons no material hospedeiro provocam uma variação nos níveis de energias e consequentemente nas frequências de transições dos íons. Essa variação provoca um alargamento inhomogêneo (ou homogêneo) no espectro de emissão dos íons [41] dependendo do tipo do material. No caso dos vidros é conhecido que o alargamento é inhomogêneo. De acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg para energia e tempo esse alargamento existe, visto que, ao considerar um elétron no estado excitado ele terá um tempo médio em que irá permanecer no mesmo estado. Esse tempo está relacionado a uma incerteza na energia (ou seja, na frequência), ou seja, no alargamento do espectro. Quanto maior o tempo de permanência no estado excitado menor será a banda de energia relacionada ao alargamento.

Tanto na Figura 2.2 quanto no decorrer do texto é utilizado uma notação espectroscópica para denominar cada nível de energia do íon Nd^{3+} . A forma geral dessa notação é dada por $^{2S+1}L_J$, onde S e L são os números quânticos de spin e orbital respectivamente, sendo que L é designado por S, P, D, F, G, H, I, K, etc., para representar $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, etc., respectivamente, e por fim J o momento angular total.

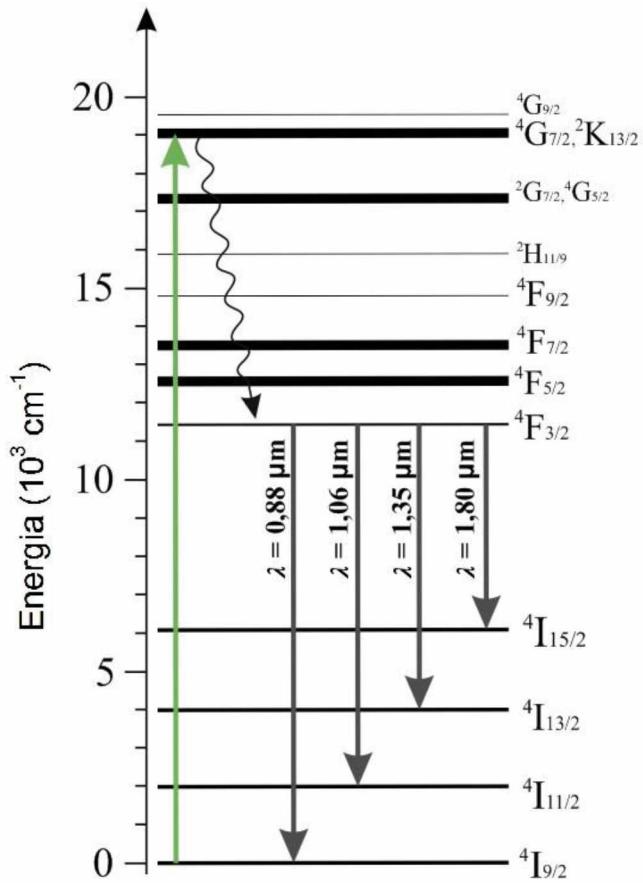


Figura 2.2 - Níveis de energia do íon terra rara Nd^{3+} e suas linhas de emissões radiativa quando bombeado por um laser com um comprimento de onda de 532 nm.

De acordo com a Figura 2.2 o estado fundamental é o nível ${}^4\text{I}_{9/2}$ com energia zero. Os níveis de energia acima dele são os possíveis estados excitados. Como exemplo, a seta ascendente representa um comprimento de onda de 532 nm que o íon Nd^{3+} absorve e promove os elétrons, antes no estado fundamental, para um estado excitado. O estado metaestável, de onde ocorrem as emissões radiativas, é o ${}^4\text{F}_{3/2}$ e possui um tempo de vida radiativo que varia desde 200-1200 μs , dependendo do material hospedeiro [35]. A partir do estado excitado (ou outro que esteja acima do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$) a população de elétrons antes nesse nível decai não radiativamente para o nível ${}^4\text{F}_{3/2}$. Desse nível ocorrem as quatro transições radiativas (setas descendentes): ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1,80 μm), ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (1,35 μm), ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1,06 μm) e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (0,88 μm), sendo a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ a mais eficiente. Após as emissões radiativas (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) os elétrons seguem para o nível fundamental por decaimentos não radiativos. Em geral nos vidros dopados com Nd^{3+} ocorrem variações no comprimento de onda de emissão da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, que varia entre 1046-1065 nm [35,39], devido às diferenças de cada matriz hospedeira.

De acordo ainda com a Figura 2.2 é possível notar que os elétrons que estejam no nível metaestável $^4F_{3/2}$ voltam para o estado fundamental emitindo fôtons. Porém, entre o nível $^4F_{3/2}$ e o nível fundamental $^4I_{9/2}$ existem outros níveis de energias chamados aqui de níveis intermediários. Sendo assim, esses níveis têm a probabilidade de receber elétrons antes do nível fundamental. Essa estrutura de energia é conhecida como um sistema de 4 níveis. Nesse tipo de sistema a taxa de reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o estado fundamental é reduzida pela presença dos níveis de energia intermediários. No entanto, se fosse um sistema de 3 níveis (sistema que não tem os níveis intermediários), essa taxa de reabsorção teria alta probabilidade de ocorrer. O sistema de 4 níveis é o sistema de energia ideal para se obter inversão de população característica primordial para ocorrer emissão estimulada e assim ação laser.

2.2 VIDROS

Os vidros⁵ são materiais conhecidos há muito tempo, sendo considerado pelos pesquisadores como um dos materiais mais antigos da humanidade [43,44]. Segundo Zarzycki [44], o vidro é um sólido não cristalino obtido pelo congelamento de um líquido sem se cristalizar, que apresenta o fenômeno de transição vítrea (T_g). Nesta temperatura ocorre uma mudança na curva do diagrama de fase vidro-cristal e faz com que o líquido que forma o vidro sofra um resfriamento rápido e se solidifique rapidamente. Por ele ser um sólido não cristalino seus átomos estão dispostos desordenadamente, mas com ordem de curto alcance. Diferentemente, os átomos dos sólidos cristalinos estão dispostos ordenadamente, o que indica ordem de longo alcance [45].

Ano a ano diversos tipos de vidros com propriedades distintas são desenvolvidos. Sua utilização compreende diversas áreas que englobam materiais como vidros de proteção contra raios-X e micro-ondas, vidros com aplicação em energia solar, vidros automotivos, entre outros [46]. Também são desenvolvidos estudos de suas propriedades ótico-térmicas para aplicações em fibra ótica, guia de onda, meio ativo de laser e etc., o que motiva pesquisadores a executarem pesquisas nesse campo.

⁵ Mais informações sobre a história dos vidros podem ser encontradas na ref. [42].

2.2.1 Vidros fosfatos

Dentre a vasta classe de vidros desenvolvidos nas últimas décadas com o intuito de utilizá-los como meio ativo de laser, o vidro fosfato é um dos mais estudados. Esses vidros são obtidos utilizando como base o óxido formador vítreo pentóxido de fósforo (P_2O_5)⁶. Quando puro possui propriedades como alta transmitância para luz do ultravioleta ao infravermelho próximo, baixa temperatura de fusão e alto coeficiente de expansão linear [48,49], quando comparado aos vidros silicato e borato [50]. Porém, esses vidros possuem baixa durabilidade química, o que significa que não possui boa resistência ao ataque de soluções aquosas ou reagentes numa vasta gama de condições da atmosfera envolvida [51]. Por isso, durante alguns anos foram limitados a algumas aplicações desde o seu desenvolvimento no início do séc. XX.

Vários estudos com intuito de melhorar as propriedades dos vidros fosfatos dentre elas a durabilidade química, começaram a serem desenvolvidos. Para isso, algumas modificações controladas foram feitas na fabricação dos vidros e observou-se que ao acrescentar óxidos modificadores de rede, em contraparte ao óxido formador P_2O_5 , tais como Al_2O_3 e B_2O_3 , aumentavam as propriedades químicas e mecânicas [47,49,52,53]. Com isso, o interesse por esses materiais se intensificou resultando em aplicações como selantes herméticos, hospedeiros de resíduo nuclear, dispositivos óptico-eletrônicos e hospedeiro de íons TR para meio ativo de laser, devido a sua alta solubilidade [46,48,52].

Do ponto de vista somente dos vidros fosfatos é possível encontrar que as propriedades térmicas como difusividade térmica, D , e coeficiente de variação do caminho ótico com a temperatura, dS/dT , para a grande maioria desses vidros são similares. Isso significa que esses parâmetros possuem uma relação direta ao óxido formador P_2O_5 , principal componente que compõe essas matrizes [12]. Esses vidros se fazem presentes em pesquisas que buscam novos materiais dielétricos com capacidade de armazenar maiores densidades de energia. Tal efeito está relacionado ao acumulo de energia eletrostática que é proporcional a constante dielétrica do material, de acordo com a teoria do dielétrico [54]. Um resultado recente mostra que a temperatura ambiente o vidro fosfato apresenta uma permissividade elétrica ~40 vezes maior do que a sílica fundida [48]. Isso indica que uma família de vidros

⁶ As estruturas vítreas dos vidros fosfatos podem ser vistas com detalhes na ref. [47].

fosfatos tenha uma capacidade de armazenar densidade de energia maior do que em outras matrizes.

Quando os vidros fosfatos são dopados com íon Nd³⁺ eles apresentam alta eficiência quântica da luminescência, o que é desejável para materiais com possível aplicação em meio ativo de laser ou em fibras óticas [12,13,15,24,55,56]. Devido a essas características dos vidros fosfatos é possível notar a grande atenção dos pesquisadores pelo enorme número de trabalhos que envolvem esses materiais dopados com o íon Nd³⁺ [12,14,24,57,58].

Outra vantagem dos vidros fosfatos é o fato deles serem fortes candidatos para atermalização. Ou seja, o caminho ótico⁷ que o feixe laser percorre ao atravessar a amostra não se altera com variações na temperatura. Isso é de suma importância para aplicações que visam meio ativos de laser, visto que mudanças no interior da cavidade laser são indesejáveis, pois podem prejudicar o desempenho do material. O efeito de atermalização ocorre nos vidros quando esse material possui o coeficiente termo-ótico dn/dT negativo e um valor positivo do coeficiente de expansão linear α . Como essa característica é de fato uma das propriedades dos vidros fosfatos [59], isso explica o interesse desses materiais em aplicações óticas. O coeficiente termo-ótico dn/dT está relacionado a variação do caminho ótico com a temperatura ds/dT da seguinte forma [59]

$$\frac{1}{L} \frac{ds}{dT} = \frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + n\alpha, \quad (2.1)$$

onde α é o coeficiente de expansão linear. No caso de haver atermalização (ou seja, $ds/dT = 0$), deve-se obter

$$\frac{dn}{dT} = -n\alpha, \quad (2.2)$$

ou seja, se ocorrer que o produto $n\alpha$ seja igual ao valor de $|dn/dT|$, a atermalização será atingida. No entanto, para isso exige-se que óxidos modificadores de rede e intermediários sejam incrementados a estrutura dos vidros fosfatos. Isso permite que controlando a concentração de cada composto seja possível encontrar um valor correto para que dn/dT e $n\alpha$ satisfaça a equação (2.2). Para isso é eficaz a utilização de técnicas que buscam medir diretamente, ou de maneira simples, o índice de refração e o coeficiente de expansão linear do material.

⁷ O caminho ótico é definido como $s = nL$, onde n e L são o índice de refração e a espessura do material, respectivamente.

2.2.2 O Vidro fosfato PANK

O vidro fosfato **PANK**, matriz vítreia escolhida para ser estudada nessa dissertação, possui o seu nome derivado da composição nominal ($40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ (mol%)) que deu origem a matriz pelo método de fusão, que vai ser explicado no capítulo 4. Ela foi relatada pela primeira vez em 2012 por Andrade *et al.* [15] que buscou estudar a eficiência quântica em função da concentração do íon Nd^{3+} . No ano seguinte, na dissertação desenvolvida por Caetano [53] foram apresentados todos os detalhes experimentais para a síntese dessa matriz. Nesse estudo, Caetano utilizou as técnicas espectroscópicas como Absorbância, Raman, Infravermelho e a técnica de análise térmica diferencial (DTA). Isso permitiu avaliar as propriedades óticas e térmicas de diferentes vidros fosfatos. Quando comparado às outras matrizes fosfato e uma matriz silicato os resultados indicaram que as propriedades óticas e térmicas da matriz PANK são favoráveis às aplicações como fibras e amplificadores óticos. Vale ressaltar que o vidro fosfato PANK no trabalho de Caetano estava dopado com o íon terra rara Er^{3+} . Os resultados mostram que essa matriz possui boas propriedades e é uma excelente hospedeira de íons suportando uma grande quantidade de íons TR. Além disso, com os dois tipos de íons dopantes (Nd^{3+} e Er^{3+}), os resultados mostram que η a temperatura ambiente é consideravelmente alta, em torno de 90% para as amostras de menor concentração.

O espectro de absorbância do vidro fosfato PANK a temperatura ambiente está apresentado na Figura 2.3, onde foi inserido o espectro de absorbância, também a temperatura ambiente, do vidro borosilicato N-BK7 da Schott para comparação. Verifica-se que o vidro PANK não absorve luz no visível (400 - 800 nm), tendo uma ampla janela óptica que permite ser dopada com íons que absorvem nesta região. Nota-se que essa janela ótica é maior que a do vidro N-BK7, mas possui duas bandas de absorção sendo a primeira na região do ultravioleta (banda característica em vidros) em torno de 350 nm e a segunda a partir de 2700 nm do grupo OH. Esse grupo OH têm influência nas características de saída da luz laser como eficiência laser e ganho, aumentando as emissões não radiativas por meio de transferência de energia [60]. Para evitar, procura-se trabalhar com materiais que tenham o mínimo possível desse grupo OH.

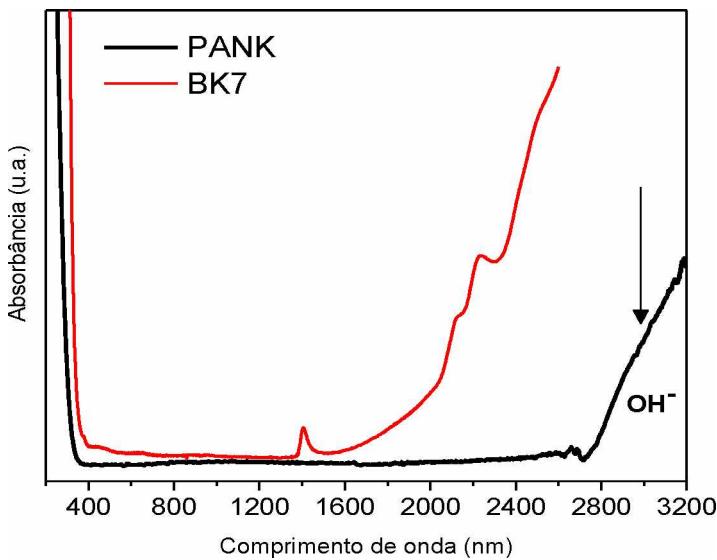


Figura 2.3 - Curva de absorbância da matriz vítreia PANK e do vidro N-BK7 (curva retirada do site da Thorlabs ref. [61]).

Nos últimos anos a matriz fosfato PANK dopada com íon de neodímio foi estudada pelo nosso Grupo de Propriedades Óticas e Térmicas de Materiais (GPOTM) e os resultados podem ser encontrados na literatura [13,15,24,62]. O primeiro estudo foi realizado em 2012 e teve como objetivo encontrar a dependência da eficiência quântica da fluorescência, η , com a concentração do íon Nd^{3+} . Para isso Andrade *et al.* [15] utilizaram a técnica de lente térmica modo descasado de dois feixes com diferentes comprimentos de onda de excitação. Nesse estudo os autores encontraram experimentalmente que essa matriz apresenta alta eficiência quântica (aproximadamente 90%) para a amostra com menor concentração do íon Nd^{3+} . Além disso, também foi apresentado no mesmo estudo que a matriz fosfato PANK apresenta um baixo valor do desvio do caminho ótico com a temperatura quando comparado com outros vidros. Para verificar o resultado obtido por Andrade *et al.* [15] para o vidro PANK:Nd que apresenta alta eficiência quântica, em 2013 foi feito um estudo por Dantas *et al.* [13] utilizando o modelo teórico de Judd-Ofelt. Os resultados mostraram que de fato a matriz PANK dopada com íon Nd^{3+} apresenta alta eficiência quântica para a mostra com menor concentração. Nesse trabalho Dantas *et al.* encontraram um valor de 98%. Seu alto valor está relacionado à baixa probabilidade de ocorrer transições não radiativas a partir do nível emissor do material, como transições multifônon. Vale destacar que os trabalhos desenvolvidos por Andrade *et al.* [15] e Dantas *et al.* [13] foram executados a temperatura ambiente.

Diante dos resultados obtidos para o vidro PANK:Nd a temperatura ambiente, buscou-se fazer um estudo desse material em função da temperatura com temperaturas acima da temperatura ambiente. Sendo assim, duas novas pesquisas foram desenvolvidas no grupo GPOTM resultando nos trabalhos apresentados por Andrade *et al.* [62] e Filho *et al.* [24] em 2014 e 2016, respectivamente. No estudo de 2014 Andrade *et al.* utilizaram novamente a técnica de lente térmica, porém em função da temperatura. Desse trabalho puderam notar um comportamento anômalo na difusividade térmica do material em torno de 61 °C [62] ocorrido por uma possível reorganização na estrutura dessa matriz. Esse resultado ficou em acordo com a medida de calorimetria diferencial de varredura que apresentou também um comportamento anômalo em torno de 68 °C. Já em 2016, Filho *et al.* fez um novo estudo da eficiência quântica do vidro PANK:Nd, porém dessa vez em função da temperatura. Nesse trabalho foi utilizado o método do tempo de vida normalizado para encontrar a eficiência quântica. A temperatura ambiente o valor de η ficou em acordo com o calculado por Dantas *et al.* em 2013 [13], no entanto em função da temperatura foram observados resultados interessantes. Um desses resultados está relacionado a uma janela térmica entre 313 e 393 K em que a eficiência quântica da fluorescência permanece constante e com valor em torno de 80% [24]. Esse resultado é interessante visto que pode ser usado em dispositivos que funcionem em altas temperaturas. No entanto, vale ressaltar que esses resultados são alguns dos poucos trabalhos em função da temperatura para os vidros fosfatos.

CAPÍTULO 3

3 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo é discutida a eficiência quântica de materiais luminescentes e apresentado o efeito de lente térmica, assim como o modelo de lente térmica utilizado para obtenção dos dados.

3.1 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA LUMINESCÊNCIA

A eficiência quântica da luminescência⁸ (η) é uma das propriedades físicas mais importantes de materiais fotoluminescentes e é definida como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvido, sendo o seu valor dado em porcentagem [63]. Porém, usualmente a definem como a razão entre a taxa de emissão radiativa ($W_{rad} = \tau_{rad}^{-1}$) e a taxa total de emissão ($W_{total} = \tau_{exp}^{-1}$) do nível emissor do material dado por [64],

$$\eta = \frac{W_{rad}}{W_{total}} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}, \quad (3.1)$$

sendo τ_{exp} o tempo de vida experimental e τ_{rad} o tempo de vida radiativo que é calculado utilizando a teoria de Judd-Ofelt que utiliza em sua estrutura matemática a força do oscilador, uma quantidade que expressa a probabilidade de absorção e emissão de transições óticas entre níveis de energia de átomo ou molécula [53].

O interesse por η aparece sempre nos processos em que as excitações dos elétrons promovem a emissão de radiação como: ultravioleta, visível e infravermelho. É esperado que a luz absorvida seja totalmente emitida na forma de luz, o que significa uma eficiência quântica máxima. Porém, uma parcela da energia absorvida pelo material pode ser transferida entre pares de íons dopantes e/ou convertida em calor, o que significa a ocorrência de processos não radiativos que depende da matriz hospedeira e dos íons dopantes. Esse efeito aliado ao fato de alguns materiais não possuírem boas propriedades mecânicas e fototérmicas

⁸ De forma geral, luminescência é a emissão de radiação eletromagnética de um sistema que está excitado por alguma forma de energia.

[7] faz com que o valor de η reduza de forma mais significativa. Tais resultados são indesejáveis quando se estuda materiais com o objetivo de aplicação em laser.

Mudanças no valor de η estão relacionadas com alterações no valor do tempo de vida (τ) do estado metaestável. Uma diminuição no valor de τ com a concentração dos íons TR [15] e com a temperatura [65,66] são indícios de que a eficiência quântica do material esteja também decrescendo [14,15,24,25]. O fato de η decrescer está conectado com o aumento das transições não radiativas no material o que afeta significativamente no processo da emissão laser e consequentemente as propriedades óticas do material [6,13,67].

Para determinar η há um número razoável de técnicas experimentais. É possível encontrar o método multi-comprimento de onda [15], método da amostra de referência [56] e o método do tempo de vida normalizado [14,24,64] que utilizam como técnica base a técnica de LT. Há também o método utilizando a técnica de fotoacústica [68] e o método da esfera de integração [69]. Nesse trabalho foi utilizado o método do tempo de vida normalizado que será descrito no próximo capítulo. Esse método tem uma vantagem, pois não precisa de vários comprimentos de ondas de excitação e nem de uma amostra de referência.

3.1.1 Processo de transferência de energia

Os processos de transferência de energia (TE) são mecanismos que ocorrem quando íons próximos interagem entre si transferindo energia radiativamente ou não radiativamente. Essa interação cresce com o aumento da concentração do íon, pois isso implica na diminuição da distância entre eles. A TE radiativa irá envolver um íon que emite um fóton e outro que reabsorve. No caso não radiativo as TE ocorrem por processos que não emitem fótons, sendo processos ditos não radiativos que têm grande influência nos parâmetros como tempo de vida e eficiência quântica da luminescência. Entre os processos de TE destacam-se: decaimento multifônons, relaxação cruzada, decaimento assistido por fônon, entre outros [35].

No processo de luminescência nem toda a energia que promoveu o sistema ao estado excitado retorna ao estado fundamental pelo processo radiativo, existindo processos chamados de processos não radiativos em que não ocorre a emissão de fótons. Nos processos não radiativos a diferença de energia (ΔE) entre o estado excitado e o nível fundamental é dissipada para a rede na forma de fônon. Se o valor de ΔE for relativamente grande o processo envolve mais de um fônon. A taxa em que esses processos ocorrem pode ser

mensurada pela diferença entre a taxa total de emissão ($W_{total} = \tau_{exp}^{-1}$) e a taxa de decaimento radiativo ($W_{rad} = \tau_{rad}^{-1}$), ou seja,

$$W_{NR} = \tau_{exp}^{-1} - \tau_{rad}^{-1}. \quad (3.2)$$

É comum escrever a taxa de emissão não radiativa como uma soma de varias contribuições [10]:

$$W_{NR} = W_{mf} + W_{RC} + W_I, \quad (3.3)$$

onde W_{mf} representa o processo de decaimento multifônons, W_{RC} o processo de transferência de energia entre íons TR, normalmente atribuído a um processo de relaxação cruzada (RC) e W_I a transferência de energia para impurezas da matriz hospedeira. Vale lembrar que W_{NR} está diretamente relacionado à eficiência quântica pela equação (3.1). A Figura 3.1 ilustra esquematicamente cada um dos processos não radiativo dito.

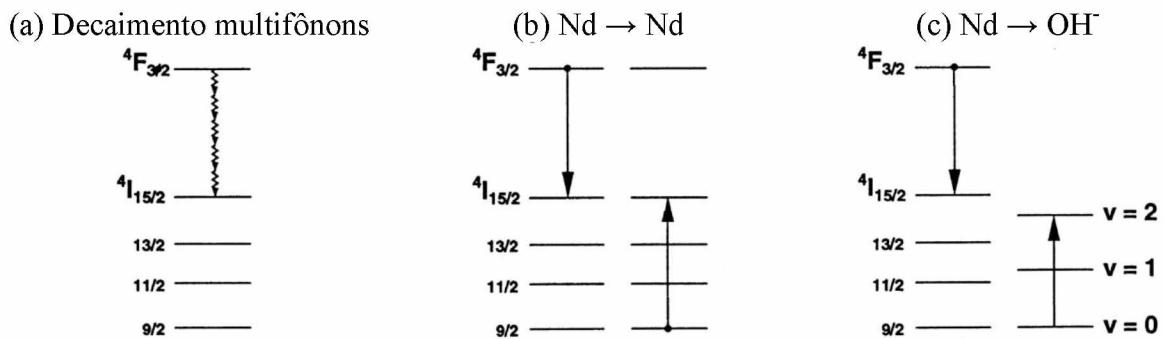


Figura 3.1 - Processos de decaimento não radiativo do íon Nd^{3+} em vidros fosfatos. Retirado da ref [10].

A Figura 3.1a representa o processo de decaimento multifônons. Sua taxa de relaxação entre dois estados (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) depende da energia de fônon ($\hbar\omega$) do meio hospedeiro, sendo o processo mais provável quanto maior for o valor de $\hbar\omega$. Normalmente se considera a frequência do fônon de maior energia resultando em $\hbar\omega_{max}$. Com isso, o número de fônon $p = \Delta E / \hbar\omega_{max}$ emitidos durante o processo de relaxação multifônons é calculado sabendo a diferença de energia ΔE entre os dois níveis que ocorreu o processo. No caso do íon Nd^{3+} , $\Delta E = 5500 \text{ cm}^{-1}$ entre os níveis ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (Figura 3.1a). Em geral os vidros fosfatos possuem energia de fônon em torno de 1200 cm^{-1} [35]. Isso indica que são necessários 5 fônon para ocorrer o decaimento não radiativo entre os níveis ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Se a diferença de energia ΔE exigir 7 ou mais fônon o decaimento radiativo é dominante, então a taxa W_{mf} é desprezível [70]. Nesse processo para calcular a taxa W_{mf} costuma-se utilizar a lei do gap de energia dada por

$$W_{TE} = W_0 \exp(-\delta\Delta E), \quad (3.4)$$

onde W_0 e δ são constantes que dependem da matriz envolvida e ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis de energia que ocorre o processo. Para os vidros fosfatos os valores das constantes são $W_0 = 5,4 \times 10^{12} s^{-1}$ e $\delta = 4,7 \times 10^{-3} cm$ [35].

No processo W_{RC} um íon de Nd^{3+} no estado metaestável $^4F_{3/2}$ decai não radiativamente para o nível $^4I_{15/2}$, transferindo a energia para outro íon Nd^{3+} que se encontra no estado fundamental $^4I_{9/2}$, excitando-o ao nível $^4I_{15/2}$, como mostra a Figura 3.1b. Em seguida, ambos os íons decaem não radiativamente para o estado fundamental dissipando a energia em forma de calor. É conhecido que esse processo se intensifica com o aumento da concentração do íon dopante. Isso ocorre, pois a distância entre os íons vizinhos diminuem aumentando suas interações [10,35].

Na Figura 3.1c mostra um íon Nd^{3+} no estado $^4F_{3/2}$ que decai não radiativamente para o nível $^4I_{15/2}$ transferindo a energia da transição para o grupo hidroxila OH^- . Essa energia promove o grupo OH^- a um nível vibracional superior ao nível anterior ocupado. É conhecido que a presença de OH^- em vidros fosfatos afeta o valor do tempo de vida da luminescência, assim como a eficiência quântica do material [10,60]. O grupo OH^- se comporta como uma impureza na amostra.

Os processos de decaimento não radiativos apresentados na Figura 3.1b e Figura 3.1c são exemplos de mecanismos de transferências de energia (TE) que envolvem interações entre íons vizinhos. Outro mecanismo de TE conhecido é a transferência de energia assistida por fôons, Figura 3.2. Os dois íons envolvidos no processo são chamados de doador e aceitador, respectivamente. O íon doador é aquele que a energia está sendo transferida enquanto o íon aceitador é o que vai receber a energia.



Figura 3.2 - Processo de transferência de energia assistida por fôons: (a) do tipo Stokes, em que fôons são absorvidos pela rede, (b) do tipo anti-Stokes, onde fôons são absorvidos da rede.

Existem dois processos de TE assistida por fôons que podem ser vistos nos esquemas da Figura 3.2 (a) e (b). Se a diferença de energia do íon doador é maior do que a do íon aceitador, então um ou mais fôons serão criados no processo de TE do doador para o aceitador (Figura 3.2a), enquanto para o caso em que a energia do doador é menor, será absorvido um ou mais fôons da rede (Figura 3.2b). Algumas observações são feitas sobre esses processos [70]:

1. A taxa de TE (W_{TE}) obedece ao comportamento exponencial da lei do gap de energia, equação (3.4), se o gap for muito maior do que a energia do fôon, isto é, se mais do que um fôon é necessário.
2. Se a taxa W_{TE} é muito mais rápida do que a taxa de decaimento dos níveis superiores dos íons doador e aceitador, então os dois níveis ficaram em equilíbrio térmico de acordo com a distribuição de Boltzmann.
3. Para os íons terras raras a taxa W_{TE} pode aumentar ou diminuir com a temperatura dependendo dos níveis de energias envolvidos no processo de TE.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA

A técnica espectroscópica de lente térmica (LT) faz parte de um grupo de métodos e técnicas denominados de espectroscopia fototérmica que possuem como princípio fundamental a absorção da luz por uma amostra e a partir disso resulta numa mudança de seu estado térmico. Ou seja, elas fazem a detecção de processos não radiativos que se relaciona com a fração da energia que é absorvida e convertida em calor [71]. Esse efeito ocorre, pois nem toda a luz absorvida é emitida pelo processo de luminescência, gerando uma mudança na temperatura da amostra a partir dessa energia convertida em calor. Assim, esse aquecimento no material induzido pelo feixe luminoso provoca mudanças nas propriedades termodinâmicas relacionadas à temperatura, tais como, calor específico, condutividade térmica, coeficiente de expansão linear, densidade, entre outros, assim como o índice de refração do material uma propriedade ótica do material. Geralmente é utilizado como fonte de energia de excitação o laser devido às características do feixe laser tais como: coerência e monocromaticidade.

O aquecimento local da amostra ocorre devido à absorção ótica da luz, isso indica que os sinais obtidos dos métodos de espectroscopia fototérmicas são dependentes desse

parâmetro. Sendo assim, esses métodos se apresentam mais sensíveis do que os métodos de transmissão ótica (que utilizam a diferença entre a luz incidente e a transmitida) na medida de absorção ótica e são utilizados na análise de diversos materiais [72]. Existem diferentes métodos e técnicas que utilizam os efeitos fototérmicos como base para caracterizar os materiais. Como é possível medir diferentes parâmetros termodinâmicos que estão relacionados ao efeito fototérmico, cada método difere-se do tipo de detecção empregada. Por exemplo, a espectrometria fotoacústica detecta um sinal de onda de pressão, considerada um sinal sonoro, gerado pela expansão térmica do volume do material a partir da absorção da energia da fonte luminosa que provocou o aquecimento na amostra. Além da espectrometria fotoacústica também fazem parte do grupo de técnicas fototérmicas a espectrometria fototérmica de radiometria, interferometria, deflexão de superfície fototérmica e a técnica de lente térmica, entre outras [72].

Na técnica de LT a amostra é aquecida por uma radiação de um feixe laser de excitação com um perfil gaussiano de modo TEM_{00} (distribuição transversal de ordem zero da intensidade do feixe gaussiano) como mostra a Figura 3.3. A absorção dessa energia produz um aquecimento local na amostra ao longo do feixe laser, pois o laser se comporta como uma fonte de calor e induz uma distribuição radial de temperatura $\Delta T(r,t)$, vide Figura 3.4, que é obtida teoricamente resolvendo a equação de difusão do calor não homogênea [73]. Esse aquecimento é gerado por todas as transições não radiativas que ocorreram no material após absorver a luz incidente. Como uma parcela da luz absorvida é emitida radiativamente, o restante da energia é convertido em calor e gera o aquecimento que provoca a distribuição de temperatura $\Delta T(r,t)$. A variação gradual da temperatura (Figura 3.4) irá induzir na amostra uma variação no índice de refração com formato espacial de uma lente. Assim, qualquer outro feixe laser (ou feixe de prova) que atravessar a amostra irá sofrer alteração no seu caminho ótico. Essa variação do índice de refração faz com que a amostra se comporte como um elemento ótico, fazendo com que o feixe de prova sofra um atraso ou um avanço de fase. Como a lente é formada a partir de efeitos térmicos ela é conhecida como lente térmica.

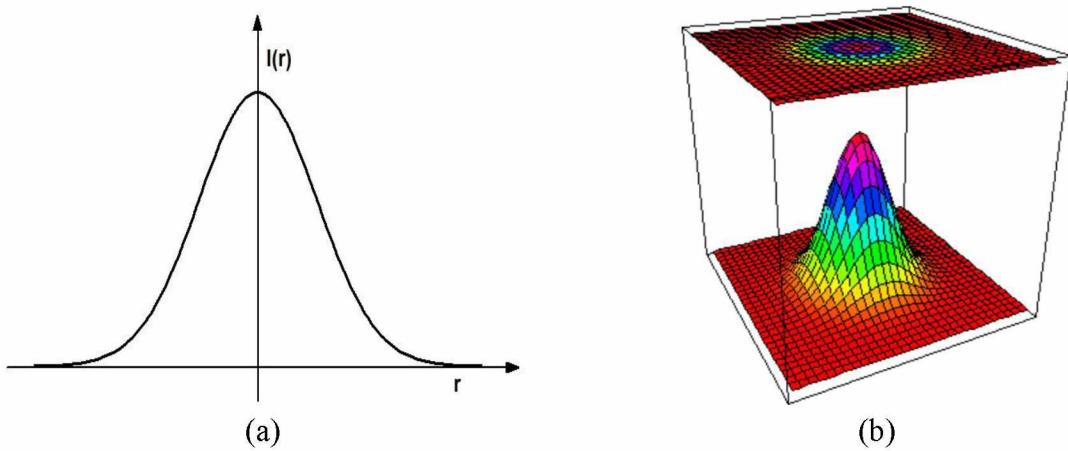


Figura 3.3 - Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser: (a) com a coordenada radial (b) em 3D. Figura retirada da ref. [37].

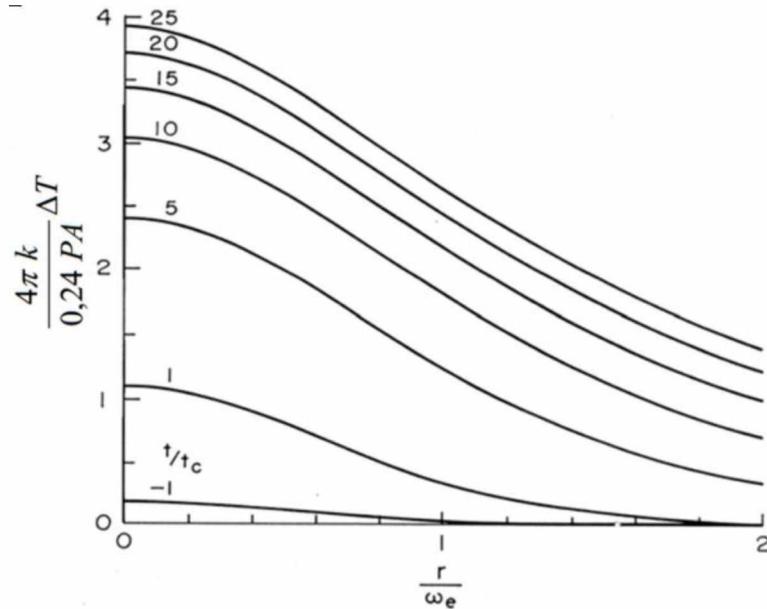


Figura 3.4 - Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ na LT para diferentes tempos de exposição [73]. P é a potência de excitação, A o coeficiente de absorção, ω_e o raio do feixe de excitação na amostra e t_c é um tempo característico da LT.

Pode-se observar na Figura 3.4 que o aumento da temperatura é maior no centro do feixe, onde a intensidade é máxima, do que na borda. O tempo de formação da LT é normalmente na ordem de milissegundos que é o tempo necessário para o equilíbrio térmico, e está diretamente relacionado com a distribuição de temperatura. Ele é dado por,

$$t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D}, \quad \text{com } D = \frac{k}{\rho c_p}, \quad (3.5)$$

sendo D a difusividade térmica do material que diz o quanto rápido o calor se difunde na amostra, k é a condutividade térmica, ρ a densidade, c_p o calor específico e ω_{oe} é a cintura do feixe de excitação. Da Figura 3.4 percebe-se pela diferença entre cada curva que a

temperatura no centro do feixe aumenta com o tempo e tende a um valor estacionário conforme $t \gg t_c$.

A variação do índice de refração provocada pelo gradiente de temperatura é que faz a amostra se comportar com uma lente e provoca uma diferença de fase no feixe de prova que pode ser escrita como [37]

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (3.6)$$

onde dn/dT é o coeficiente térmico do índice de refração, ΔT é a distribuição de temperatura gerado pelo feixe laser e n_0 é o índice de refração do material.

O sinal do valor do dn/dT na equação (3.6) irá dizer se o índice de refração irá diminuir ou aumentar com a temperatura. Lembrando que índice de refração é dado pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio em que se propaga, isso indica que conforme o índice de refração aumenta a velocidade da luz no meio diminui e o centro do feixe de prova sofre um atraso. Se o índice de refração diminuir a velocidade da luz no meio então aumenta e o centro do feixe de prova ganha uma fase. Os dois casos podem ser vistos na Figura 3.5 e Figura 3.6, respectivamente. O que se retira é que o sinal do dn/dT irá fornecer a natureza da LT formada. Ou seja, sendo ele negativo/positivo a LT é divergente/convergente.

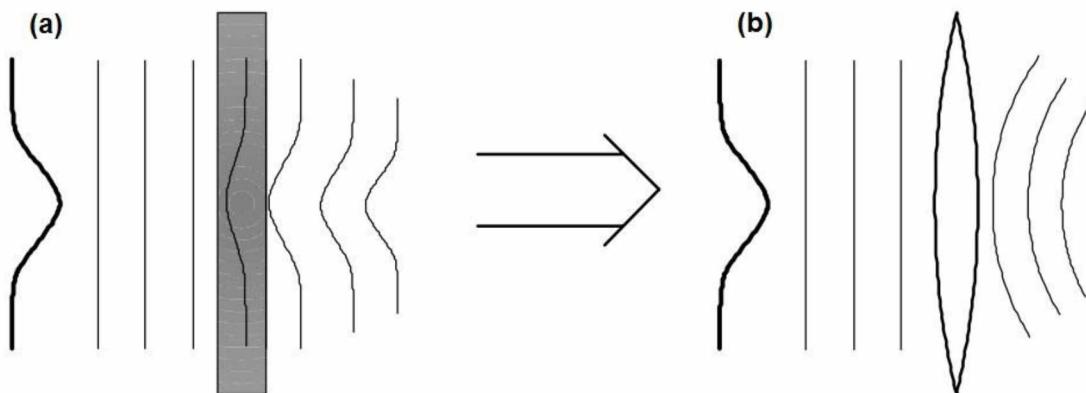


Figura 3.5 - (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração aumentando radialmente com a temperatura (b) Aumento do caminho ótico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente. Figura retirada da ref. [74].

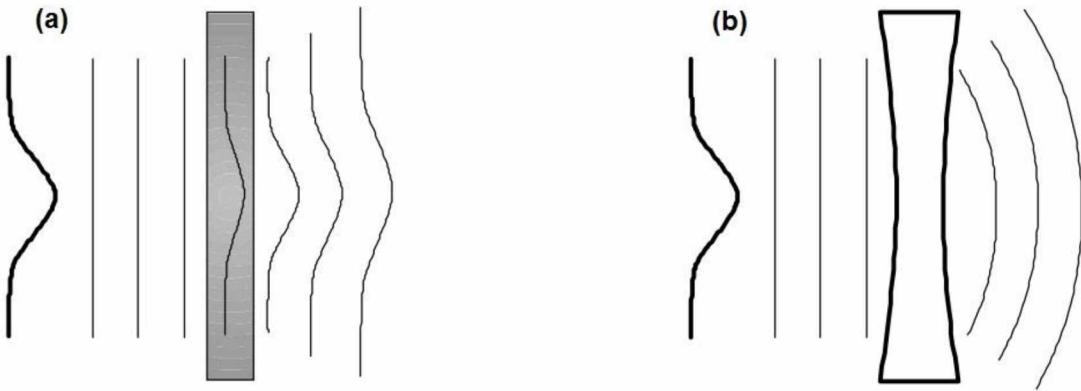


Figura 3.6 - (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração diminuindo radialmente com a temperatura (b) Redução do caminho ótico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente. Figura retirada da ref. [74].

No caso de um material sólido, isotrópico e de espessura L , o sinal de LT é proporcional ao coeficiente de variação do caminho ótico com a temperatura (dS/dT), em que é avaliado a variação no comprimento do caminho ótico $s(r, t) = n(r, t)L$ com a temperatura. O parâmetro dS/dT contabiliza as variações com a temperatura do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente de stress térmico da amostra. No caso em que o diâmetro da amostra é muito maior que sua espessura o valor do dS/dT é dado por [75,76]

$$\frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n_o - 1)(1 + \nu) + \frac{n_o^3}{4} Y \alpha(q_{\parallel} + q_{\perp}), \quad (3.7)$$

onde $\frac{ds}{dT} = \frac{1}{L} \frac{ds}{dT}$ e $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ é o coeficiente de expansão linear, ν é a razão de Poisson, Y é o módulo de Young, q_{\parallel} e q_{\perp} são os coeficientes de stress ótico para as orientações paralela e perpendicular relativa a polarização do feixe incidente. Portanto, assim como discutido para o dn/dT , o valor do dS/dT pode ser negativo e positivo, resultando na formação da LT do tipo divergente e convergente, respectivamente.

O dS/dT apresentado pela equação (2.1) é a representação desse parâmetro na técnica de interferometria [28] que não considera a deformação transversal em relação a direção de incidência do feixe laser incidente, que está relacionado ao fator de Poisson, nem a parcela que considera o stress térmico da amostra.

O efeito da LT foi primeiramente reportado por Gordon e colaboradores em 1965 [77] quando observaram um transiente na intensidade do sinal do laser após passar por uma amostra transparente colocada na cavidade do laser de He-Ne. A mudança no sinal ocorria

pela divergência do feixe laser ao passar pela amostra devido ao perfil do índice de refração que tinha o mesmo comportamento da intensidade do feixe laser. Eles apresentaram uma expressão para o cálculo da distância focal da LT gerada considerando-a como uma lente fina ideal. O mesmo tratamento foi utilizado por Whinnery e Hu [78] para calcular a variação da intensidade do feixe no campo distante. No entanto, no trabalho desenvolvido por Whinnery e Hu obtiveram o efeito de LT fora da cavidade do laser. Em ambos os trabalhos eles utilizaram que a distribuição de temperatura que gerava alteração no índice de refração tinha uma distribuição parabólica. Esse modelo ficou conhecido como modelo parabólico. Porém, o modelo parabólico não apresentavam resultados corretos de D e dn/dT , o que exigia uma busca por um modelo mais completo.

Ao longo das décadas seguintes houve alterações no modelo para explicar o efeito da LT, assim como a apresentação de diferentes configurações experimentais. O que buscavam era um método que explicasse completamente o efeito de LT e um aparato experimental que fosse de fácil montagem e fornecesse uma alta sensibilidade. O modelo mais geral e sensível foi desenvolvido por Shen *et al.* em 1992 [79] com base no modelo aberrante apresentado por Sheldon *et al.* [73] em 1982. No modelo aberrante de Sheldon *et al.*, eles consideraram termos de ordem superior na intensidade do feixe $(r/w)^n$, não levando em conta somente o termo de caráter parabólico $(r/w)^2$. Nesta abordagem utilizaram a integral de difração de Kirchhoff para calcular a variação na intensidade do feixe no campo distante. No modelo desenvolvido por Shen *et al.* buscou-se obter o efeito de LT induzido por um laser contínuo (cw), com a utilização de dois feixes: um feixe de excitação, de maior intensidade que provoca o efeito de LT, enquanto o segundo feixe de baixa intensidade, o feixe de prova, verifica o efeito causado pelo feixe de excitação. Essa abordagem experimental é conhecida como feixe duplo no modo descasado. Além disso, a amostra é colocada na cintura do feixe de excitação afastada por uma distância Z_1 da cintura do feixe de prova como pode ser visto na Figura 3.7. Ou seja, os feixes possuem diâmetros diferentes na posição da amostra.

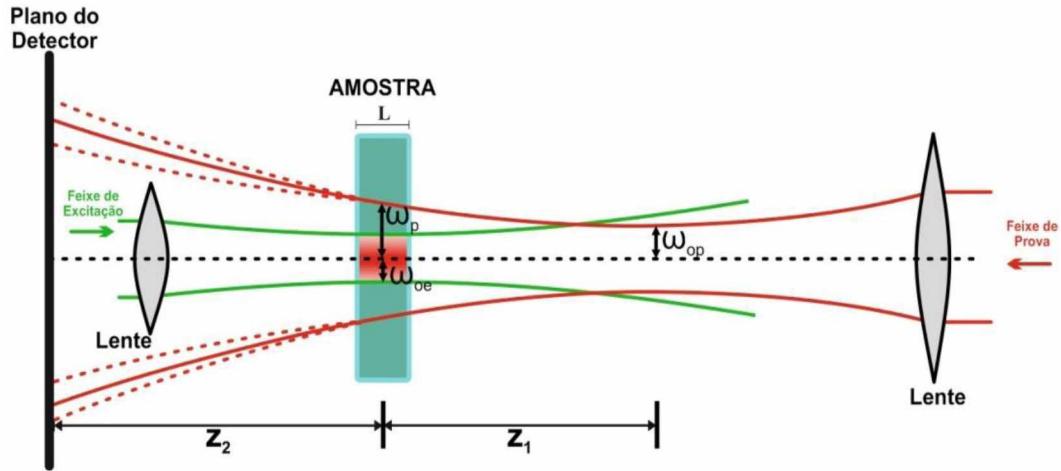


Figura 3.7 - Arranjo da posição geométrica do feixes de excitação e prova na configuração do experimento de LT com feixe duplo no modo descascado. Z_1 é a distância da amostra a cintura do feixe de prova. Z_2 é a distância da amostra ao plano do detector e deve ser muito maior que o parâmetro confocal Z_c do laser de excitação. ω_{oe} e ω_p são os raios do feixe de excitação e de prova e ω_p o raio do feixe de prova na posição da amostra.

Como pode ser visto na Figura 3.7 os dois feixes laser (feixe de excitação e feixe de prova) localizados na posição da amostra possuem diâmetros diferentes. A distância que o feixe de prova é propagado no campo distante é dada pelo parâmetro Z_2 , enquanto Z_1 é a distância da amostra até a cintura do feixe de prova. As linhas pontilhadas vermelhas do feixe de prova após passar pela amostra representam a resposta ao tipo de LT formada. O sinal convergindo e divergindo significam o dS/dT positivo e negativo, respectivamente.

No trabalho de Shen e colaboradores [79] eles derivaram uma expressão para a intensidade do centro do feixe de prova no detector, de acordo com a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, dada por,

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2, \quad (3.8)$$

onde

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{oe}} \right)^2, \quad V = \frac{Z_1}{Z_c}, \quad \text{com } Z_c \ll Z_2, \quad (3.9)$$

são parâmetros geométricos que dependem da montagem experimental da técnica, ω_{oe} e ω_p a cintura dos feixes de excitação e de prova localizado na posição da amostra e Z_c o parâmetro confocal do feixe de prova. A intensidade $I(t)$ é o sinal transiente, $I(0)$ é o sinal quanto t ou θ for zero, no qual θ é proporcional a diferença de fase induzida no feixe de prova após o mesmo ter atravessado a amostra, definida por [79]

$$\theta = -\frac{PAL_{eff}}{k\lambda_p} \left(\frac{dS}{dT} \right) \varphi, \quad (3.10)$$

sendo $P(W)$ a potência do feixe de excitação, A (cm^{-1}) o coeficiente de absorção ótica da amostra, λ_p (nm) o comprimento de onda do feixe de prova, $L_{eff} = \frac{[1-\exp(-AL)]}{A}$ a espessura efetiva e L (cm) a espessura da amostra. A equação (3.10) normalmente é normalizada pela potência absorvida e escrita como

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = C\varphi \quad \text{com} \quad C = \frac{1}{k\lambda_p} \left(\frac{dS}{dT} \right) \varphi, \quad (3.11)$$

onde Θ é o sinal de LT normalizado pela potência absorvida, C é uma constante que depende do comprimento de onda do feixe de prova, da condutividade térmica do material e do coeficiente de variação do caminho ótico térmico, o que indica que essa constante não depende da concentração do dopantes na matriz hospedeira. A potência absorvida P_{abs} é determinada por [28,55]

$$P_{abs} = \frac{P_{inc}(1-R)[1-\exp(-AL)]}{[1-R\exp(-AL)]}, \quad (3.12)$$

em que P_{inc} é a potência incidente do feixe do laser de excitação, A é o coeficiente de absorção, R é a refletância e L a espessura da amostra. O denominador da equação (3.12) desconta as reflexões internas do feixe de excitação dentro da amostra. O termo φ , conhecido como eficiência térmica, representa a fração de energia absorvida pelo material que é transformada em calor. Para amostras não luminescentes toda essa energia é convertida em calor, assim esse termo é $\varphi = 1$. Considerando os casos de amostras fotoluminescentes com um nível emissor, esse parâmetro é dado por [79],

$$\varphi = 1 - \eta \langle \lambda_{em} \rangle^{-1} \lambda_{exc}, \quad (3.13)$$

em que $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão, λ_{exc} é o comprimento de onda do feixe de excitação e η a eficiência quântica. Por exemplo, para o íon Nd^{3+} existem quatro emissões do nível emissor ${}^4\text{F}_{3/2}$ dadas pelas seguintes transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$ ($J = 15/2, 13/2, 11/2$ e $9/2$), como mostra a Figura 3.8. São essas emissões radiativas que contribuem para o valor de η . Todas as setas onduladas apontadas para baixo indicam as transições não radiativas que influenciam no aumento do parâmetro φ e consequentemente no sinal de LT, como pode ser visto pela relação entre θ e φ na equação (3.10).

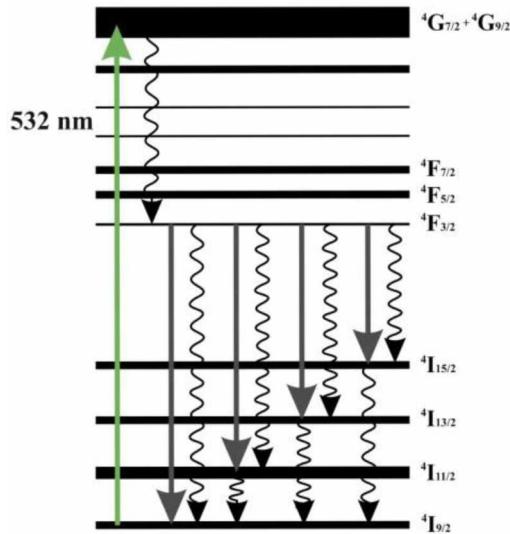


Figura 3.8 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Nd^{3+} . As setas para baixo e de corpo linear são as emissões radiativas. As setas onduladas para baixo representam as emissões não radiativas.

A seta ascendente na Figura 3.3 representa o fóton utilizado para excitar os elétrons ao nível excitado. Como sua energia é maior do que a energia necessária para promover os elétrons ao nível metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$, a diferença de energia entre o fóton absorvido e estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ é emitida na forma não radiativa para o material. A razão entre essas energias é chamada de defeito quântico ($\frac{\lambda_{\text{excitação}}}{\lambda_{\text{emissão}}}$), e contribui para o sinal de LT, pois a energia emitida para a rede é convertida em calor.

Na Figura 3.3 as transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$ ($15/2$, $13/2$, $11/2$ e $9/2$) do íon Nd^{3+} são transições radiativas, como já discutidas. No entanto, é possível que tais transições ocorram pelo processo de emissão não radiativa. Ou seja, a energia emitida no processo é convertida em calor na amostra. Esse processo é algo que se busca minimizar sendo que influência na eficiência quântica do material.

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão descrito as características da matriz PANK dopada com o íon Nd^{3+} , apresentando os espectros de absorbância e de emissão. Além disso, serão apresentados os aparelhos experimentais utilizados nas medidas de fotoluminescência (PL), fotoluminescência com resolução temporal (tempo de vida) e de lente térmica (LT), todos em função da temperatura, assim como o método do tempo de vida normalizado (MTVN) utilizado para obter a eficiência quântica do sistema.

4.1 AMOSTRA VÍTREA UTILIZADA

A amostra utilizada nesse trabalho é o vidro fosfato denominado PANK, conforme descrito na seção 2.2.2. A temperatura de transição vítreia dessa amostra é em torno de $T_g = 693$ K (420 °C) [62]. Saber o valor do T_g da amostra é fundamental para pesquisas que envolvem mudanças de temperatura da amostra, evitando assim, atingir essa temperatura para não alterar a sua estrutura vítreia.

Essa matriz vítreia fosfato foi sintetizada no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) que pertence ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia coordenado pelo Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas. Ela foi obtida pelo método de fusão e sua composição nominal é $40\text{P}_2\text{O}_5\cdot20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot35\text{Na}_2\text{O}\cdot5\text{K}_2\text{O}$ (mol%), chamada como PANK. Um conjunto de reagentes em pó de P_2O_5 (99,9%), Al_2O_3 (99,5%), Na_2CO_3 (99,5%) e K_2CO_3 (99%) foi utilizado como matéria prima. Uma mistura destes materiais foi derretida em um cadiño de porcelana numa atmosfera rica em carbono a 1350 °C durante 30 min. Depois, a mistura derretida foi rapidamente resfriada entre placas de grafite num forno a 250 °C. O resultado é um vidro no formato da compressão feita pelas placas de grafite. Feito a matriz vítreia, ela é então triturada de forma que se torne um pó. Para ser feita a dopagem da matriz o óxido de neodímio Nd_2O_3 na forma de pó é pesado e inserido em proporção. Assim, a matriz é refundida com o dopante nas diferentes concentrações desejadas. A nova mistura derretida é resfriada rapidamente e entornada entre placas de grafite num forno a 250 °C. O

resultado é um vidro no formato de disco pequeno que é aquecido a 350 °C durante 48 h para remover tensões internas. Seguindo esse processo, foram obtidos as amostras PANK + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ com $x = 1, 2, 3, 4$ e 5 (wt%).

Cada reagente utilizado possui uma característica que permite a obtenção do tipo de sistema vítreo que se deseja. Nesse caso, o sistema vítreo resultou da combinação do óxido formador de rede P_2O_5 com o acréscimo dos óxidos modificadores de rede Na_2O e K_2O e um óxido intermediário Al_2O_3 . O óxido P_2O_5 é oticamente transparente e aumenta a estabilidade térmica, porém, não possui resistência higroscópica suficiente para ser utilizado sozinho. Assim, é necessário adicionar óxidos de Al_2O_3 e K_2O para aumentar a resistência química, reduzindo o grupo hidroxila (OH^-) e melhorar propriedades mecânicas. O óxido Na_2O reduz o ponto de fusão e aumenta a homogeneidade do sistema vítreo pela redução de defeitos e bolhas.

Antes de serem feitas as caracterizações espectroscópicas, foram realizados polimentos mecânicos nas amostras vítreas com o intuito de reduzir as imperfeições superficiais e na sequência foram medidas as espessuras de cada amostra. A Figura 4.1 mostra as amostras obtidas depois do polimento e a Tabela 4.1 mostra os valores das espessuras de cada amostra.



Figura 4.1 - Imagem das amostras PANK + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$, com $x = 1, 2, 3, 4$ e 5 (wt%), depois de feito o polimento mecânico.

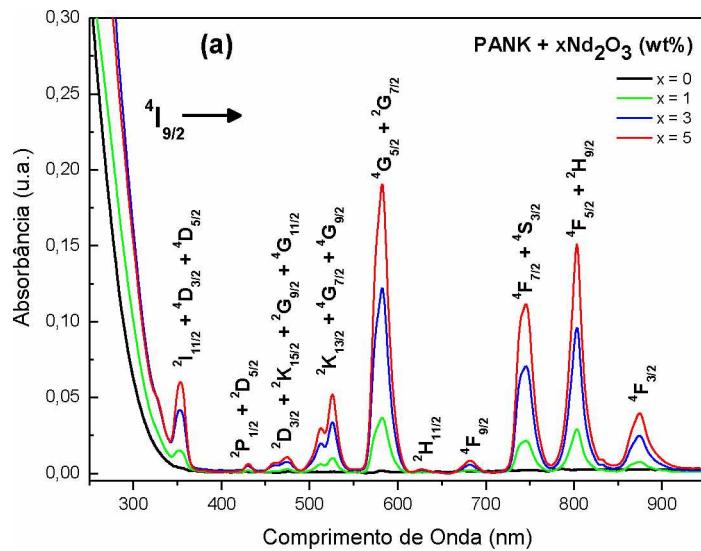
Tabela 4.1 - Espessura das amostras PANK + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ com $x = 1, 2, 3, 4$ e 5 (wt%).

$\% \text{Nd}^{3+}$	Espessura (mm)
1	2,25
2	2,30
3	2,50
4	2,50
5	2,40

4.1.1 Espectro de absorbância

Para a realização das medidas de lente térmica (LT) e tempo de vida é preciso conhecer o espectro de absorbância (que está relacionado diretamente com a absorção óptica) da amostra. Isso é necessário, pois ele irá fornecer as transições eletrônicas permitidas do material em análise em que o laser de bombeio irá atuar.

As medidas de absorbância foram feitas no LNMIS pela Prof^a. Dra. Anielle C. A. Silva para todo o conjunto de amostras. Para isso, utilizou-se o equipamento UV-VIS-NIR *Spectrometro Shimadzu* (UV-3600) com resolução de 1 nm e o suporte de amostra com o diâmetro do furo de 1,5 mm. Os espectros obtidos e normalizados estão apresentados na Figura 4.2. Como mostrado na seção 2.2.2, a matriz PANK possui uma janela ótica entre 350-2700 nm. Os picos que aparecem na Figura 4.2 são resultados da presença dos íons de Nd³⁺ e significam as transições eletrônicas permitidas de acordo com os níveis de energia da Figura 2.2.



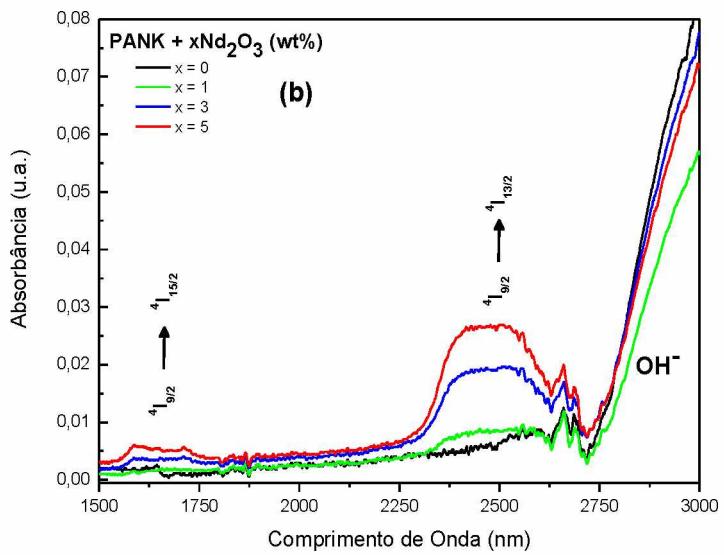


Figura 4.2 - Espectro de absorbância das amostras PANK + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%), com $x = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 , em função da concentração. (a) ultravioleta e visível, e (b) infravermelho próximo. Todas estas medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

O que se pode obter da Figura 4.2 é que o íon Nd^{3+} possui os picos de absorção mais intensos nos seguintes comprimentos de onda: 354 nm, 526 nm, 582 nm, 745 nm, 803 nm e 875 nm. Com isso, busca-se executar as medidas experimentais em torno desses comprimentos de ondas, pois sendo regiões com alta absorção, não é necessário utilizar muita potência para excitar os íons do estado fundamental.

Uma forma de visualizar o resultado da Figura 4.2 é juntar o espectro de absorbância com o diagrama de energias do íon Nd^{3+} descrito na Figura 2.2. Nota-se que os picos de absorção estão localizados sobre os níveis de energias, podendo ser visto na Figura 4.3. Ou seja, pelo espectro de absorbância é possível encontrar a diferença entre os estados eletrônicos do íon Nd^{3+} em relação ao estado fundamental, do vidro PANK.

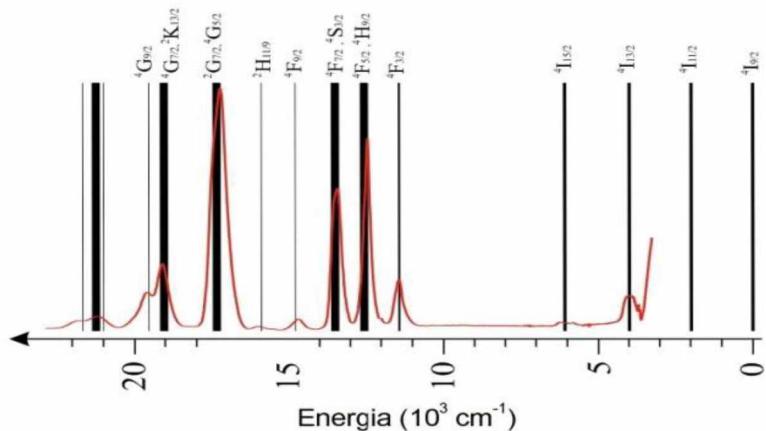


Figura 4.3 - Espectro de absorbância adicionado ao diagrama de energia do íon Nd^{3+} verificando que os picos de absorção estão de acordo com a diferença entre estados eletrônicos do vidro PANK.

4.2 MEDIDAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Os dados experimentais da transmitância ótica, lente térmica, espectro de fotoluminescência e tempo de vida foram obtidos em função da temperatura nesse trabalho. Para isso foi utilizado o criostato Janis VPF-100 (vide Figura 4.4), um criostato de dedo frio com nitrogênio líquido que oferece temperaturas de operação de 77-500 K. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 80 K e 480 K e o valor da temperatura é o medido no dedo frio do criostato.

A amostra a ser analisada é fixada no dedo frio utilizando uma cola de prata e colocada no interior do criostato. Antes de colocar o nitrogênio líquido é necessário fazer vácuo no interior do criostato, algo em torno 10^{-4} mbar, para poder alcançar a temperatura de 77 K rapidamente e não condensar água nas janelas óticas do criostato. A mudança na temperatura foi feita por um controlador de temperatura LakeShore 335 com precisão de 0,01 K. Feito isso, foi possível então realizar as medidas de transmitância, tempo de vida, luminescência e lente térmica.



Figura 4.4 - Imagem do criostato Janis VPF-100 (77-500 K).

Nas seções a seguir serão descritos o processo de aquisição dos dados experimentais.

4.2.1 Coeficiente de absorção ótica

Os espectros de absorbância mostrados na Figura 4.2 foram obtidos utilizando um espectrômetro como foi dito. A estrutura básica desse equipamento permite relacionar a intensidade da radiação eletromagnética incidente com a intensidade da luz que emerge da amostra. A teoria que relaciona essas intensidades é conhecida como a lei de Beer-Lambert-Bouguer [4].

Um feixe de luz com intensidade I_0 ao passar por um meio absorvedor sofre um decréscimo em sua intensidade. Este decréscimo está relacionado a um decaimento exponencial dado pela seguinte relação [4],

$$I = I_0 e^{-A(\lambda)L}, \quad (4.1)$$

sendo $A(\lambda)$ o coeficiente de absorção ótica para cada comprimento de onda e possui unidade do inverso de metro e L é a espessura da amostra por onde o feixe de luz passa. Vale destacar que a lei de Lambert-Beer é válida no regime em que o dopante esteja diluído no material hospedeiro. Ou seja, no regime em que a relação entre absorção e concentração seja linear [80]. A absorbância de um material é definida como:

$$Abs = \log_{10} \frac{I_0}{I}, \quad (4.2)$$

onde I é a intensidade da radiação eletromagnética após atravessar o material, I_0 é a intensidade incidente e a grandeza Abs é utilizada para obter os espectros de absorbância no espectrômetro graficada na Figura 4.2. Aplicando a função log na equação (4.1) e utilizando a equação (4.2), obtém-se uma relação entre a absorbância de uma material e sua absorção ótica, dada por:

$$A(\lambda) = -\frac{2,303 \cdot Abs}{L}, \quad (4.3)$$

onde $A(\lambda)$ é a absorção ótica do material e $(\log_{10} e)^{-1} = 2,303$. A partir dessa equação é possível utilizar o espectro de absorbância para encontrar a absorção ótica do material. No entanto, é costume somente utilizar os espectros de absorbância para verificar quais os comprimentos de ondas que se podem excitar a amostra. Sendo assim, para obter $A(\lambda)$, utiliza-se a equação (4.1), sabendo que $I \propto P$, e a reescreve como:

$$T^* = \frac{P}{P_0} = e^{-A(\lambda)L}, \quad (4.4)$$

onde T^* é a transmitância da amostra e P e P_0 são as potências transmitida e incidente, respectivamente, medidas por meio de um medidor de potência colocado antes e após a amostra. A transmitância de um material é a parcela da intensidade da luz incidente na amostra que resta ao passar por ela, descontando todas as perdas possíveis, como absorção ótica e as reflexões nas faces da amostra. Portanto, a equação (4.4) é modificada e se torna,

$$T^* = (1 - R)^2 e^{-A(\lambda)L} \quad (4.5)$$

que ao aplicar a função logaritmo natural, chega-se na relação desejada, em que se obtém o coeficiente de absorção ótica, a partir da transmitância da amostra para um determinado comprimento de onda,

$$A(\lambda) = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{T^*}{(1 - R)^2} \right) \quad (4.6)$$

sendo R o coeficiente de reflexão⁹ da amostra, que está relacionado com o índice de refração (n) pela relação $R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$, válida para incidência normal da luz.

Foi descrito na seção 3.2 que a grandeza que contabiliza a fase induzida no feixe de prova na técnica de lente térmica, dado pela 2.10, depende do coeficiente de absorção ótica do material. Conforme discutido, o intuito desse trabalho é realizar medidas em função da temperatura e, portanto foi necessário obter o valor de $A(\lambda)$ em função da temperatura. E para tal, em cada uma das temperaturas pré-determinadas é necessário calcular a transmitância da amostra e utilizando a equação (4.6), encontrar $A(\lambda)$ associado. Foi utilizada a mesma configuração da técnica de lente térmica que vai ser discutida. Vale destacar que foi utilizado um feixe laser no comprimento de onda de 532 nm como fonte de excitação e um medidor de potência FieldMaxII-TO da Coherent para medir as potências incidente e transmitida.

4.2.2 Fotoluminescência

Para obter o espectro de fotoluminescência (PL) que mostra as emissões radiativas da amostra, utilizou-se a configuração experimental descrita na Figura 4.5. Foi utilizado como laser de excitação um laser de estado sólido operando em 532 nm. A montagem se dá então da seguinte forma: o feixe do laser de excitação é conduzido por espelhos até a amostra dentro

⁹ O coeficiente de reflexão R é obtido ao calcular a razão entre a intensidade da luz refletida na primeira face da amostra pela intensidade incidente no material.

do criostato. O sinal de fotoluminescência é coletado pela lateral da amostra, $\sim 90^\circ$. A luz emitida pela amostra ao sair do criostato é colimada por uma lente e atinge a fibra ótica após passar por um filtro passa alto de 700 nm da Thorlabs (para eliminar o feixe de excitação). O sinal é conduzido pela fibra ótica até o espectrômetro Ocean Optics USB2000+ e os dados são transferidos para o computador, onde é feito a análise dos dados. No entanto, com esse aparelho foi possível coletar apenas uma das quatro principais emissões laser do íon Nd^{3+} , pois esse espectrômetro faz leituras no intervalo de 200-1000 nm e as outras três emissões são acima de 1000 nm. O exemplo de uma curva do espectro de emissão obtido pelo espectrômetro está retratado na Figura 4.6. Aqui vale a seguinte observação: essa abordagem experimental foi utilizada, pois assim permitiu que essa medida fosse realizada simultaneamente com a técnica de lente térmica.

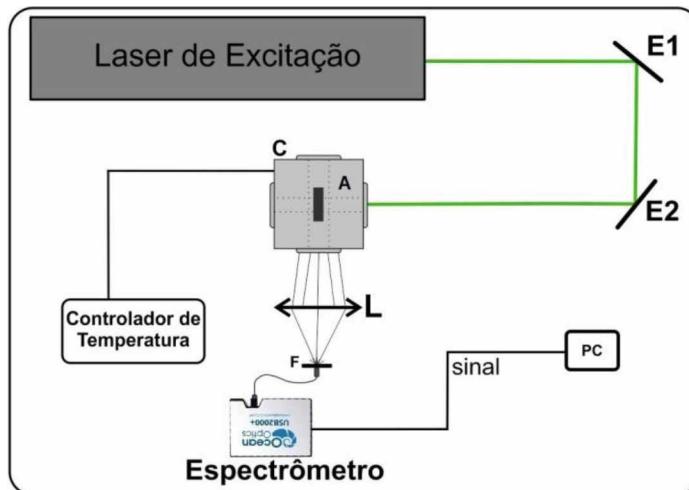


Figura 4.5 - Esquema do arranjo experimental usado para medir o espectro de luminescência em função da temperatura. E (espelho), L (lentes), F (filtro), C (criostato), A (amostra) e PC (computador).

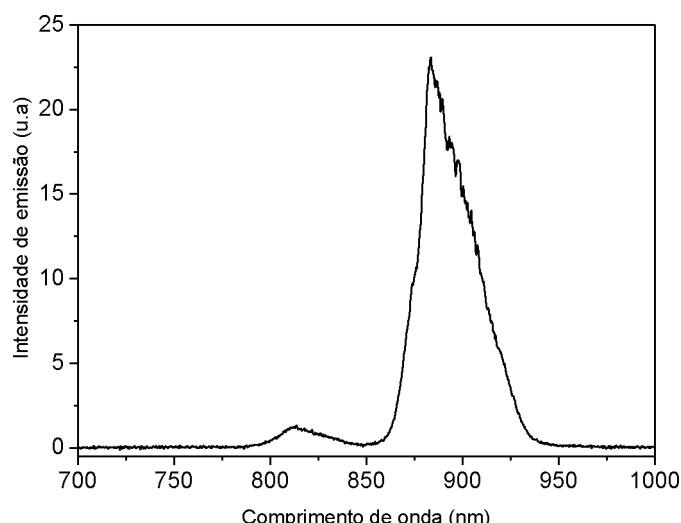


Figura 4.6 - Exemplo do espectro de fotoluminescência obtido pelo espectrômetro na região entre 700-1000 nm, excitado no comprimento de onda $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm.

Para medir o espectro de PL em função da temperatura a temperatura da amostra dentro do criostato é alterada por meio de um controlador de temperatura. Assim, sucessivos espectros de emissão, como o mostrado na Figura 4.6, devem ser adquiridos para as temperaturas desejadas.

4.2.3 Tempo de vida

O íon Nd³⁺ possui um nível de energia do qual ocorre suas transições radiativas conforme pode ser observada na Figura 2.2. Esse nível de energia é o ⁴F_{3/2} e é chamado de estado metaestável. Uma das características de um estado metaestável é que ele possui um tempo de vida relativamente longo. Isso permite que os elétrons permaneçam nesse estado de energia por mais tempo que nos outros níveis antes de decaírem para estado fundamental emitindo um fóton. Portanto, a partir do espectro de PL pode-se identificar quais são as transições radiativas presentes no material luminescente. Existindo emissão radiativa, é possível mensurar o tempo que os elétrons permanecem no estado metaestável antes de decaírem. Esse tempo é conhecido como tempo de vida da luminescência.

O arranjo experimental utilizado está ilustrado na Figura 4.7 e o procedimento utilizado para obter a medida do tempo de vida é da seguinte forma: o feixe de laser emitido do laser de excitação ($\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$) é levado até a amostra no interior do criostato. O tempo de exposição da amostra com o feixe de excitação é modulado por um *chopper* entre as lentes L1 e L2 com frequência de 300 Hz. A luz emitida da amostra é colimada por uma lente e atinge o detector. Para que a luz do feixe de excitação não atinja o fotodetector é colocado um filtro passa alto¹⁰ de 700 nm, pois as emissões do íon neodímio são conhecidas por serem acima de 850 nm. O fotodetector utilizado é de silício e de resposta linear entre a voltagem e a potência. Após o sinal ser detectado e processado por um osciloscópio ele é enviado ao computador para sua análise. Numa escala de tempo adequada os dados são então graficados obtendo uma curva como mostrado na Figura 4.8.

¹⁰ Filtro passa alto de 700 nm indica que comprimentos de onda acima desse valor são transmitidos até um limite característico do material, enquanto comprimentos de onda menores são absorvidos.

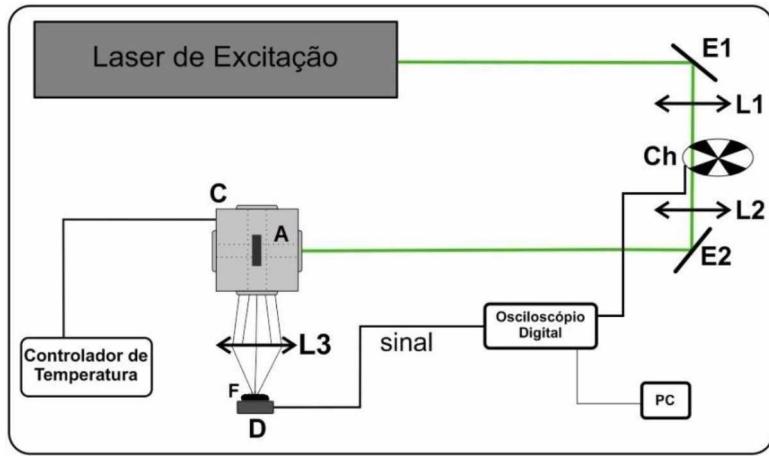


Figura 4.7 - Esquema do arranjo experimental usado para medir o tempo de vida da luminescência em função da temperatura. E (espelho), L (lente), F (filtro), C (criostato), Ch (chopper, modulador mecânico), A (amostra), D (detector) e PC (computador).

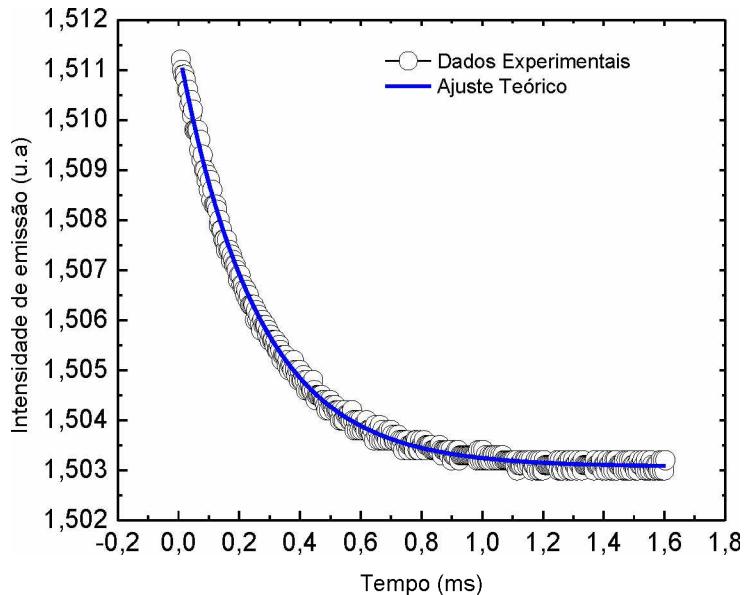


Figura 4.8 - Exemplo de uma curva de decaimento temporal da intensidade de emissão. A curva contínua é o ajuste teórico do decaimento exponencial de 1ª ordem dos dados experimentais.

A partir de uma curva característica de decaimento da luminescência como mostra a Figura 4.8, o tempo de decaimento do nível $^4F_{3/2}$ foi calculado. Ele foi obtido através do ajuste dos dados com a equação do decaimento exponencial de 1ª ordem, $I(t) = I_0 + Ae^{-t/\tau}$, sendo $\tau = \tau_{exp}$ o tempo que caracteriza o tempo do decaimento do sinal chamado de tempo de vida, que foi definido na equação (3.2).

O procedimento que resultou no exemplo da Figura 4.8 deve ser feito para todas as amostras e repetido para diferentes temperaturas dentro do intervalo entre 80 e 480 K. Com isso foi possível obter o comportamento da fotoluminescência em função do tempo (ou tempo de vida) em função da temperatura.

4.2.4 Lente térmica

A configuração da técnica de lente térmica (LT) que foi utilizada neste trabalho foi a de modo descasado¹¹ como mostra o arranjo experimental da Figura 4.9. Nesta configuração, empregam-se dois feixes laser: um feixe laser de excitação que gera o efeito de lente térmica e um laser de prova de baixa intensidade que sente o efeito gerado. Neste trabalho foi utilizado como feixe de excitação um laser de estado sólido contínuo e com modo TEM_{00} de comprimento de onda $\lambda_{exc} = 532$ nm e de potência variável até 1 W. Como feixe de prova foi empregado um laser contínuo TEM_{00} de He-Ne no comprimento de onda de $\lambda_p = 632,8$ nm e potência fixa de 5 mW.

A montagem utilizada se dá da seguinte forma: os feixes de excitação e de prova são conduzidos por espelhos até a amostra. Esses feixes são focalizados pelas lentes L3 e L4, respectivamente, e alinhados de maneira que o laser de prova cruze na cintura do laser de excitação, com uma pequena diferença de ângulo entre os feixes ($\sim 2^\circ$). Para isso é importante que as lentes L3 e L4 sejam montadas sobre transladores XYZ para permitir um bom alinhamento dos dois feixes. A amostra, localizada dentro do criostato, é posicionada na cintura do feixe de excitação (cuja intensidade é máxima) e deslocada da cintura do feixe de prova. Para poder observar o sinal transiente da LT o tempo de exposição da amostra com o feixe de excitação é controlado por um *chopper*, cuja frequência utilizada foi de 2 Hz. O feixe de excitação após interagir com a amostra é conduzido por um espelho a um detector D1. Este sinal é utilizado como trigger para a obtenção dos dados no osciloscópio.

O sinal do feixe de prova após passar pela amostra é maximizado e detectado por um detector D2 localizado no campo distante ($z_2 \gg Z_c$), como explicado na seção 3.2. O sinal é então coletado por um osciloscópio digital e analisado por um computador. Vale ressaltar que o detector D2 utilizado deve ter uma área de detecção pequena ou no caso de ser de área relativamente grande, deve-se utilizar uma íris para detectar apenas a variação do centro do feixe de prova.

¹¹ Isso significa que as cinturas dos feixes de excitação e de prova são diferentes na posição da amostra.

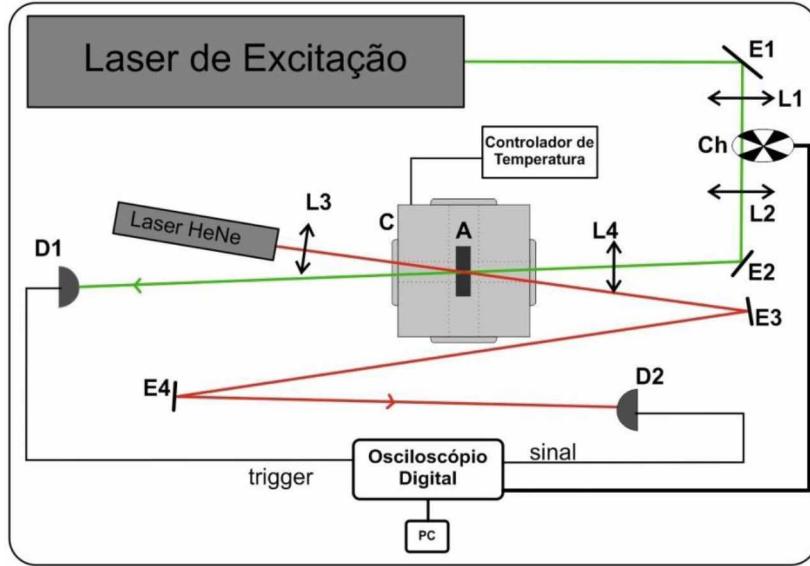


Figura 4.9 - Esquema do arranjo experimental usado na técnica espectroscópica de lente térmica em função da temperatura. E (espelho), L (lente), C (criostato), Ch (chopper, modulador mecânico), A (amostra), D (detector) e PC (computador).

Feito o alinhamento, o experimento pode ser executado na sua forma transiente a partir do controle feito pelo *chopper* em baixa frequência. Estando ambos os feixes de laser devidamente posicionados na amostra e o *chopper* acionado, o detector D2 perceberá uma variação na intensidade do feixe de prova em função do tempo. Com isso, uma curva transiente de formação da lente térmica é obtida e analisada, conforme os gráficos da Figura 4.10. Nesse momento é importante verificar se o trigger no osciloscópio está funcionando adequadamente e se o início do transiente está sendo adquirido corretamente. Se a curva estiver sendo obtido com um atraso, isso afetará os valores dos parâmetros retirados do ajuste teórico.

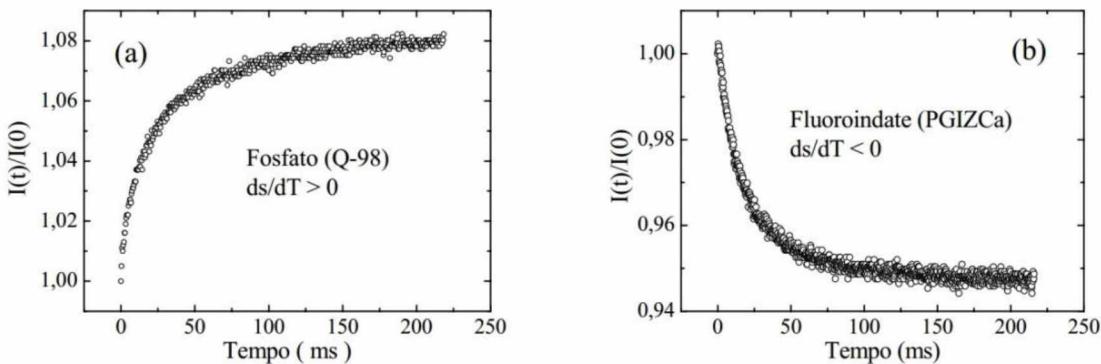


Figura 4.10 - Curva transiente da intensidade do sinal de LT normalizado para duas amostras com formação distinta da lente térmica. (a) vidro fosfato Q98 com $dS/dT > 0$, o que indica formação de uma lente convergente. (b) vidro fluoroindato PGIZCa com $dS/dT < 0$, o que indica formação de uma lente divergente. Figura retirada da ref. [76].

Na Figura 4.10 é apresentado o comportamento transiente do sinal de LT normalizado para duas amostras sólidas: uma com dS/dT positivo (vidro fosfato) e outra com dS/dT negativo (vidro fluoroindato), o que indica a formação de uma lente convergente e divergente, respectivamente. Se os dados da Figura 4.10 fossem ajustados pela equação (3.8), os valores de t_c e θ seriam obtidos.

Para realizar as medições em função da temperatura, sucessivas curvas transientes de formação da LT semelhante a Figura 4.10 (a) e (b) devem ser obtidas para as temperaturas desejadas. Sendo assim, fixa-se a potência do laser de excitação para avaliar somente efeitos da temperatura no sinal de LT. Como flutuações na potência do laser podem ocorrer, é indicado medir a potência de incidência na amostra todas as vezes antes de adquirir o sinal pelo osciloscópio. Esse valor de potência, no caso de flutuações discrepantes, é utilizado para corrigir o sinal de LT gerado.

4.2.4.1 Parâmetros geométricos da montagem experimental

Para a realização das medidas com a técnica de LT é necessário determinar os parâmetros geométricos m e V , vide equação (3.9), para que se possa fazer o ajuste dos dados utilizando a equação (3.8). Esses parâmetros geométricos dependem dos parâmetros que definem as características dos feixes laser como cintura do feixe de excitação ω_{oe} e de prova ω_{op} , raio do feixe de prova na posição da amostra ω_p e parâmetro confocal do feixe de prova Z_c . Para determinar ω_{oe} e ω_{op} foi utilizado um medidor de diâmetro de feixe (*Beam Profiler* da Thorlabs, modelo BP104-UV). Uma foto do equipamento pode ser vista na Figura 4.11. Como este aparelho mede de forma direta o diâmetro do feixe, é possível determinar a posição ao longo do eixo de propagação onde raio do feixe tem tamanho mínimo após passar pela lente de focalização. Para isso, esse aparelho é posicionado sobre transladores XYZ.

Os parâmetros geométricos m e V são derivados da propagação do feixe gaussiano com modo TEM_{00} após passar pela lente, cuja intensidade ao longo do eixo Z é dada por,

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega(z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}\right), \quad (4.7)$$

onde P é a potência do feixe laser, r a coordenada radial e $\omega(z)$ o raio do feixe numa posição qualquer no eixo z dado por,

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{Z_c} \right)^2 \right], \quad (4.8)$$

sendo que ω_0 é o raio na cintura ($z = z_0$) e Z_c é o parâmetro confocal expresso por

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}. \quad (4.9)$$

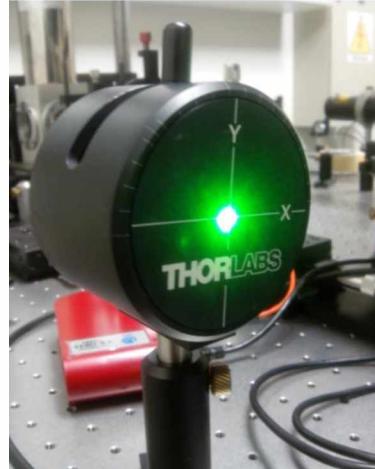


Figura 4.11 - Imagem do medidor de feixe *Beam Profiler Thorlabs*, modelo BP104-UV utilizado para medições das cinturas dos feixes de laser de excitação e de prova. O feixe do laser entra em contato com o sensor na região central, do encontro das linhas X e Y, como pode ser visto na figura.

Utilizando a definição dos parâmetros m e V , conforme equação (3.11), e sabendo que o raio do feixe laser numa posição distante da sua cintura pode ser obtido pela equação (4.8), encontra-se o raio do feixe de prova ω_p . O parâmetro Z_c do feixe de prova é obtido ao substituir na equação (4.9) os valores de ω_{op} e λ_p . Os valores de m , V , ω_{oe} , ω_{op} , ω_p e Z_c podem ser vistos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros geométricos da configuração experimental de Lente térmica.

$\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$	
m	7,42
V	3,90
$\omega_{oe} (\pm 6\% \text{ } \mu\text{m})$	108,26
$\omega_{op} (\pm 6\% \text{ } \mu\text{m})$	73,26
$\omega_p (\mu\text{m})$	294,94
$Z_c (\text{cm})$	2,66
$\lambda_p (\text{nm})$	632,8

4.3 METÓDO DO TEMPO DE VIDA NORMALIZADO

Apresentado em 2006 por Jacinto *et al.* [64], o método do tempo de vida normalizado (MTVN) se baseia em medir η utilizando os resultados obtidos nas medidas da LT e do tempo de vida num conjunto de amostras com diferentes concentrações de íons dopantes. Isso é possível, pois η e τ são dependentes da concentração dos íons na matriz hospedeira. Esse método foi inspirado no estudo de 1978 realizado por Quimby e Yen [81] que utilizando a técnica de fotoacústica conseguiram medir a eficiência quântica por meio de medidas do tempo de vida em sólidos com diferentes concentrações de Nd^{3+} . A vantagem do método se destaca por não precisar de uma amostra de referência, sendo a única exigência um número razoável de amostras dopadas com o mesmo íon.

De acordo com a equação (3.1), η depende da relação que envolve o tempo de vida experimental, τ_{exp} , e o tempo de vida radiativo, τ_{rad} , que independe da concentração do íon dopante. Considerando então duas amostras do mesmo material com diferentes concentrações, chamadas de N e R, pode-se escrever a eficiência quântica para cada uma como [33],

$$\eta_N = \frac{\tau_N}{\tau_{rad}} \quad \text{e} \quad \eta_R = \frac{\tau_R}{\tau_{rad}}. \quad (4.10)$$

Dividindo η_N por η_R , obtém-se uma relação entre as eficiências quânticas resultando em:

$$\frac{\eta_N}{\eta_R} = \frac{\tau_N}{\tau_{rad}} \cdot \frac{\tau_{rad}}{\tau_R}, \quad (4.11)$$

$$\eta_N = \eta_R \frac{\tau_N}{\tau_R}, \quad (4.12)$$

$$\eta_N = \eta_R \Gamma(N_t), \quad (4.13)$$

onde $\Gamma(N_t) = \tau_N/\tau_R$ é o parâmetro do tempo de vida normalizado, N_t é o parâmetro que relaciona as diferentes concentrações de íons presente na matriz e η_R é a eficiência quântica da amostra escolhida do conjunto para ser a amostra de referência, que no caso é a amostra R, cujo tempo de vida é dado por τ_R . Utilizando as equações 2.11, 2.13 e 3.13, obtém-se uma relação linear entre o sinal de LT normalizado pela potência absorvida (Θ) e o parâmetro do tempo de vida normalizado $\Gamma(N_t)$, que é dada por [33,81]

$$\Theta(N_t) = C \left[1 - \eta_R \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \Gamma(N_t) \right], \quad (4.14)$$

onde C é a mesma constante da equação (3.11). Portanto, a partir dos valores obtidos para $\Theta(N_t)$ e $\Gamma(N_t)$, é possível determinar do ajuste linear os valores de C e η_R . De posse do valor de C é possível calcular o valor de dS/dT desde que o valor da condutividade térmica, k , da amostra seja conhecido. Desta forma, com o valor de η_R é possível obter a eficiência quântica para todas as amostras a partir da equação (4.13).

Um exemplo da aplicação da equação (4.14) pode ser visto na Figura 4.12. Essa figura foi retirada do trabalho de Jacinto *et al.* [64], que comprovou o método, para os vidros ZBLAN, PGIZCa e Q98. É visível o comportamento linear dos dados, corroborando a utilização da equação (4.14) para ajustar os dados e retirar os parâmetros de interesse.

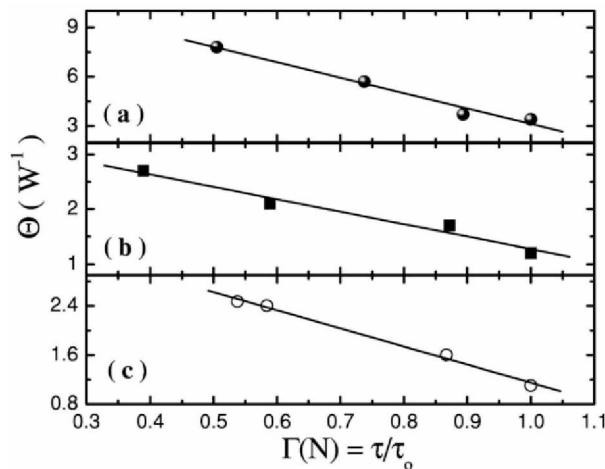


Figura 4.12 - Dependência do parâmetro fototérmico Θ com o tempo de vida normalizado Γ : (a) fluorozirconato (ZBLAN) (b) fluoroindato (PGIZCa) e (c) fosfato (Q98). As linhas continuas representam o ajuste teórico com a equação (4.11) [64].

O procedimento descrito acima, até onde sabemos, é realizado apenas em temperatura ambiente [14,24,64]. Portanto, para uma análise dos parâmetros termo-óticos em função da temperatura é necessário obter os parâmetros $\Theta(N_t)$ e $\Gamma(N_t)$ também em função da temperatura. Com isto, novos valores das constantes C e η_R serão obtidos e, consequentemente, os valores dos parâmetros termo-óticos em função da temperatura.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos e apresentados os resultados experimentais obtidos pela fotoluminescência, tempo de vida da luminescência e por fim utilizando a técnica de lente térmica os resultados da difusividade térmica e eficiência quântica da luminescência. Todas as medidas foram executadas em função da temperatura na matriz PANK dopada com diferentes concentrações do íon Nd^{3+} no intervalo entre 80 e 480 K.

5.1 FOTOLUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Os espectros da fotoluminescência (PL) em função da temperatura da amostra PANK:1 Nd^{3+} (wt%) estão apresentados na Figura 5.1. Os espectros foram obtidos excitando o íon Nd^{3+} com um laser de estado sólido emitindo em 532 nm. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 80 - 480 K. Os espectros de PL da Figura 5.1 foram obtidos com a potência do laser de excitação em 700 mW. Esse valor de potência foi utilizado, pois os espectros de PL foram obtidos simultaneamente com as medidas utilizando a técnica de lente térmica.

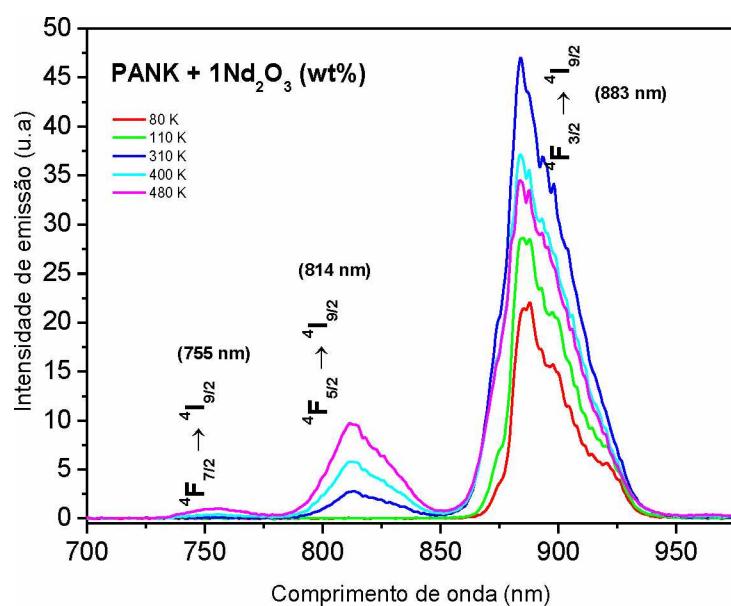


Figura 5.1 - Espectro de luminescência do vidro PANK:1 Nd^{3+} em função da temperatura excitado no comprimento de onda de 532 nm, com potência de excitação de 700 mW.

De acordo com a Figura 5.1 os resultados apresentam as bandas de emissão na região do infravermelho próximo referentes às transições $^4F_k \rightarrow ^4I_{9/2}$ (com $k = 3/2, 5/2, 7/2$). Entretanto, vale ressaltar que as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ (com $J = 11/2, 13/2, 15/2$) coexistem com as emissões obtidas, vide Figura 5.2. No entanto, por limitação experimental não foram possíveis obtê-las, visto que o espectrômetro utilizado permite obter espectros desde 200 até 1000 nm. Mas sendo a emissão $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ proveniente do mesmo nível de energia que as emissões $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$, elas devem apresentar o mesmo comportamento com a temperatura, como ocorre para o vidro LSCAS [25].

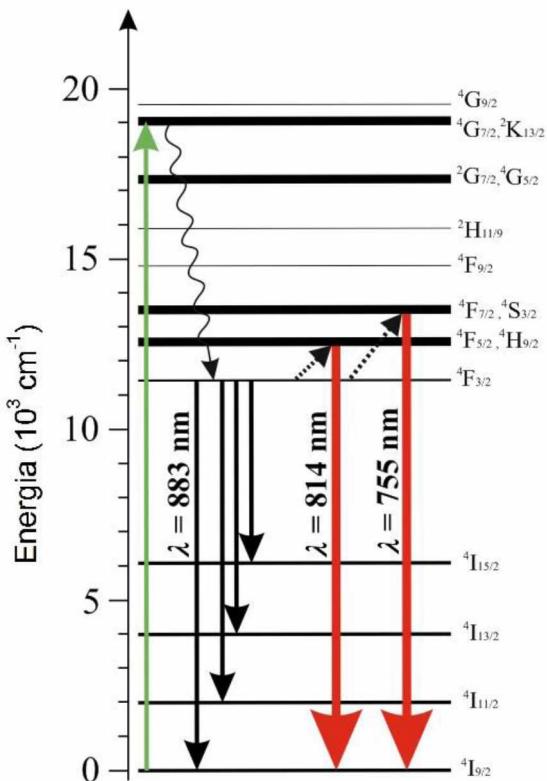


Figura 5.2 - Diagrama dos níveis de energia do íon Nd³⁺, representando as duas emissões radiativas (setas descendentes maiores) dos níveis $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$ que aparecem com a temperatura. As setas pontilhadas são transições não radiativas por excitação térmica a partir do nível metaestável $^4F_{3/2}$.

É visível pela Figura 5.1 que as intensidades de emissão são influenciadas pela temperatura da amostra. Esse comportamento também é visto em todas as concentrações de íon Nd³⁺ no vidro PANK. Na temperatura de 80 K somente a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ é observada, o que permite supor que para temperaturas próximas a 0 K só existem as quatro transições laser do íon Nd³⁺ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_i$ com $i = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$), como mostra a Figura 5.2. Com o objetivo de monitorar o comportamento do espectro de PL em função da temperatura, foi calculada a área integrada sobre cada banda de emissão apresentada na Figura 5.1. Os resultados obtidos (Figura 5.3) mostram que os sinais das emissões centradas

em 814 nm (${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) e 755 nm (${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), vide Figura 5.3a, surgem a partir de 200 K e 350 K, respectivamente. Isso ocorre, pois os níveis ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ são populados termicamente pela excitação térmica da população no nível ${}^4F_{3/2}$. Também pode acontecer que o nível ${}^4F_{7/2}$ seja populado termicamente a partir da população do nível ${}^4F_{5/2}$. Esse efeito com a temperatura ocorre devido ao pequeno gap de energia entre tais níveis, em torno de 960 cm^{-1} para ambos, retirado do espectro de PL da Figura 5.1. Comportamento similar ao obtido para a transição ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ também foram encontrados para os vidros fluoroindato [19] e telureto [82] dopados com íons Nd^{3+} .

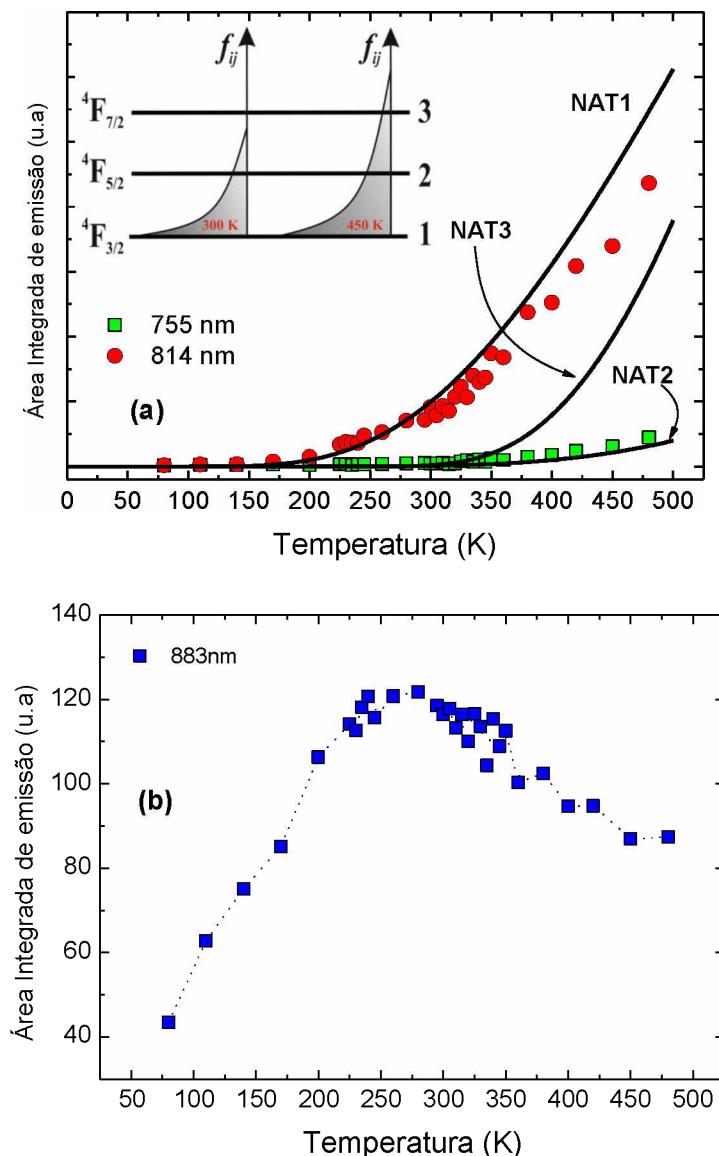


Figura 5.3 - Área integrada do espectro de PL (Figura 5.1) da amostra PANK:1Nd $^{3+}$ (wt%) em função da temperatura para as bandas de emissão centradas em (a) 755 nm e 814 nm. Figura no interior significa para cada temperatura a fração do total da população em cada nível. O termo NAT significa níveis de energia acoplados termicamente e as linhas sólidas são resultados das equações A-6, A-7, A-9. (b) área integrada em 883 nm. A linha que liga os dados é para guiar os olhos.

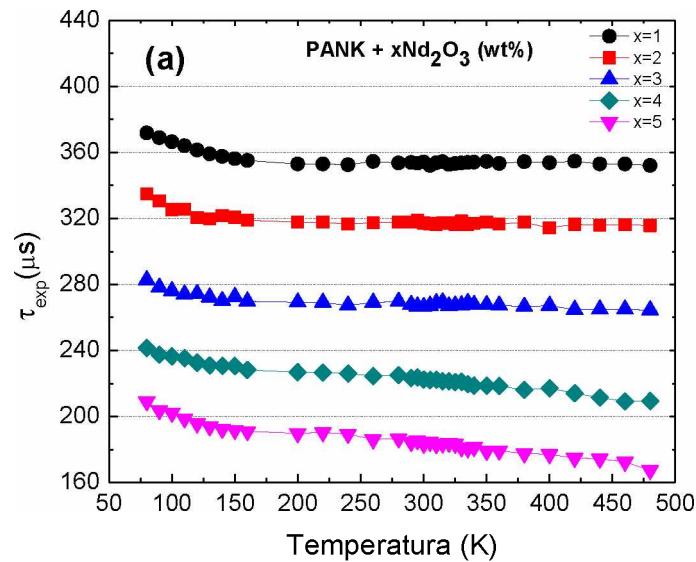
É conhecido que alguns íons TR^{3+} , como o Nd^{3+} e Er^{3+} , possuem níveis de energia acoplados termicamente (NAT) devido à pequena diferença de energia (ΔE) entre eles ser em torno de 100-2000 cm^{-1} [22]. Essa diferença de energia permite que os níveis de maior energia possam ser populados termicamente através de uma mudança na temperatura do meio em que os íons estão inseridos. O íon Nd^{3+} possui três níveis próximos acoplados termicamente, $^4F_{5/2}/^4F_{3/2}$ (NAT1), $^4F_{7/2}/^4F_{3/2}$ (NAT2) e $^4F_{7/2}/^4F_{5/2}$ (NAT3) e o processo de relaxamento entre esses níveis ocorrem de forma rápida por estarem fortemente acoplados. Sendo assim, é válido utilizar a distribuição de Boltzmann para calcular a fração do total da população (f_{ij}) no nível de maior energia em cada NAT devido a mudanças na temperatura do meio. A partir das equações (A-6), (A-7) e (A-9), vide apêndice A, utilizando as diferenças de energia entre os níveis acoplados termicamente $\Delta E_{21} = 960 \text{ } cm^{-1}$, $\Delta E_{31} = 1920 \text{ } cm^{-1}$, $\Delta E_{32} = 960 \text{ } cm^{-1}$ (retirados do espectro de PL da Figura 5.1) e $T_0 = 200 \text{ } K$ as frações f_{21} , f_{31} e f_{32} podem ser avaliadas em função da temperatura. O resultado se encontra na Figura 5.3a e está representado pelas curvas sólidas em preto denominadas por NAT1, NAT2 e NAT3, respectivamente. Nota-se que ao comparar os dados experimentais com a curva simulada de cada fração f_{ij} , o resultado para NAT3 não está em acordo para esse material. Ou seja, o nível $^4F_{7/2}$ não é populado por excitação térmica a partir da população do nível $^4F_{5/2}$ que começa a ser populado em $T_0 = 200 \text{ } K$, vide Figura 5.3b. O *inset* da Figura 5.3a é uma representação de f_{ij} para duas temperaturas. É possível observar que a temperatura ambiente uma parcela da população antes no nível $^4F_{3/2}$ ocupa agora o nível $^4F_{5/2}$. No entanto, nessa temperatura a energia térmica não é suficiente para popular o nível $^4F_{7/2}$. Assim, pelos resultados da Figura 5.3a nota-se que o processo parece ocorrer entre os níveis NAT1 e NAT2, ou seja, os níveis $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$ são populados termicamente pela excitação térmica da população no nível $^4F_{3/2}$.

Como pode ser observado pela Figura 5.3b, o sinal da transição centrada em 883 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) aumenta com a temperatura até em torno de 250 K. Este aumento pode ser visto na Figura 5.1, em que tanto a intensidade quanto a largura a meia altura (FWHM) dessa emissão crescem com a temperatura. Isso é consequência do impacto que a temperatura causa na luminescência afetando os parâmetros como intensidade, largura da banda e tempo de vida da emissão, entre outros [83]. Após essa temperatura inicia uma queda em seu valor que está relacionada ao surgimento das duas novas emissões ($^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ e $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) como mostra o diagrama de energia da Figura 5.2. Porém, vale ressaltar que as duas novas emissões possuem uma baixa probabilidade de transição radiativa quando comparada a principal

emissão do íon Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) que possui 60 % de probabilidade [13] (no vidro PANK) e é cerca de três vezes maior que a emissão $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ [15], que é mostrada na Figura 5.1. Como exemplo, de acordo com a Figura 5.3 (a) e (b), as intensidades da área integrada para cada emissão, em $T = 480$ K, são $I_{883\text{nm}} = 87$, $I_{814\text{nm}} = 21,5$ e $I_{755\text{nm}} = 2,25$. Fazendo a razão das duas novas emissões pela emissão em 883 nm, obtém-se $R_{814/883} = 25\%$ e $R_{755/883} = 3\%$. Como dito, a $I_{883\text{nm}}$ é aproximadamente 3 vezes menor que a emissão principal, assim, as razões anteriores se tornam 8% e 1%, respectivamente.

5.2 TEMPO DE VIDA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Foram realizadas medidas de tempo de vida (τ) em função da temperatura e da concentração para o vidro fosfato PANK: $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%) com $x = 1, 2, 3, 4$ e 5 (wt%), desde 80 K até 480 K. Os resultados podem ser vistos na Figura 5.4. Tais resultados têm o propósito de fornecer informações sobre o processo de emissão da amostra, devido às transições a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$.



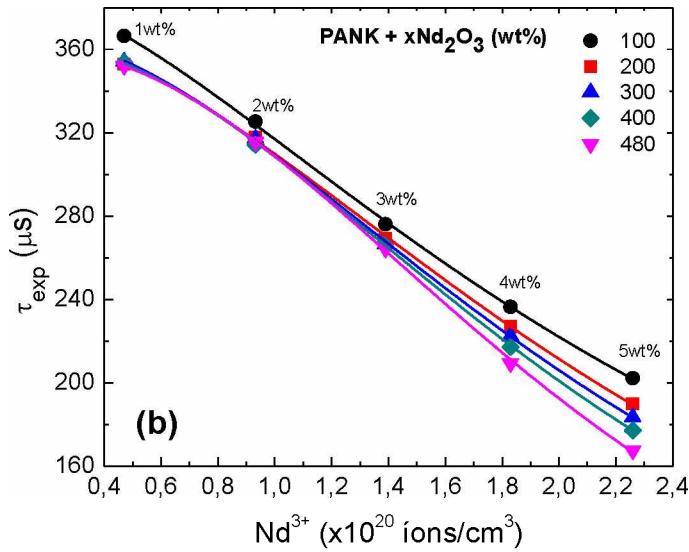


Figura 5.4 - Tempo de vida da luminescência (a) em função da temperatura para diferentes concentrações, sendo as linhas que ligam os dados somente para guiar os olhos, (b) em função do número de íons de Nd³⁺ para diferentes temperaturas. As curvas sólidas são o ajuste teórico da equação (5.1).

Pode-se observar a partir da Figura 5.4a que em todas as concentrações do íon Nd³⁺ o tempo de vida apresenta uma dependência com a temperatura na região entre 80 - 200 K, sendo que a partir dessa temperatura têm a tendência de ficar constante, salvo as amostras com 4 e 5 (wt%) do íon Nd³⁺. O que parece ocorrer para as concentrações de 4 e 5 (wt%) é que com o aumento do número de íons a interação entre os íons vizinhos se intensifica e, consequentemente, os processos não radiativos.

Ao analisar τ em função da concentração na Figura 5.4b é possível identificar algo já esperado e conhecido na literatura [15,24], uma diminuição no valor de τ devido à ocorrência da relaxação cruzada (RC) que está descrita no diagrama (b) da Figura 3.1. Isso ocorre devido à interação entre dois íons de neodímio na matriz que leva ao decréscimo do tempo de vida com a concentração (do inglês “concentration quenching”), por meio de processos não radiativos. Esse processo de RC é intensificado com o aumento da concentração do dopante. Processos de transições não radiativas interferindo no valor de τ do nível ⁴F_{3/2} na forma de RC, foi estudado por Stokowski usando a expressão empírica [35],

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N}{Q}\right)^p}, \quad (5.1)$$

onde τ_0 é o tempo de vida no limite da menor concentração do dopante na matriz, N é o número de íons em cada amostra, Q é o número de íons onde $\tau = \tau_0/2$ e p é um parâmetro ajustável. Em vidros dopados com íon Nd³⁺, $p \approx 2$ indica que o processo dominante na

supressão da luminescência com a concentração é devido a RC [35]. Os dados experimentais na Figura 5.4a foram ajustados com a equação (5.1). Do ajuste foi determinado o valor dos parâmetros Q , p e τ_0 e o seu comportamento em função da temperatura como pode ser visto na Figura 5.5 e Figura 5.6, respectivamente. Vale ressaltar que esses parâmetros são encontrados na literatura somente à temperatura ambiente.

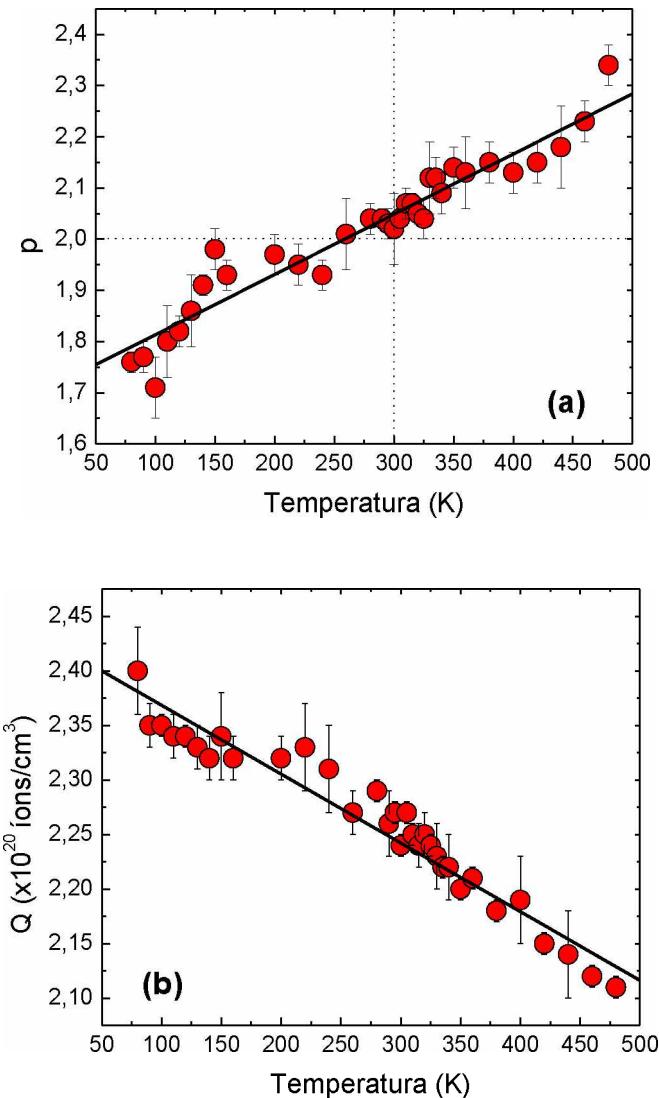


Figura 5.5 - Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação (5.1) em função da temperatura (a) número de íons interagindo entre si e (b) número de íons para que o tempo de vida caia pela metade. Em ambos os gráficos as linhas sólidas representam um ajuste linear dos dados.

É possível visualizar na Figura 5.5a que o valor está em torno de dois e que não sofre uma forte influência no regime de temperatura utilizado. Isso está de acordo com a premissa de que $p \sim 2$ indica processos não radiativos de RC para o íon Nd^{3+} , o que provoca o decréscimo do tempo de vida em função da concentração como visto na Figura 5.4a. Fazendo um ajuste linear dos dados da Figura 5.5a, o que sugere o comportamento, obtém-se no limite

de $T \rightarrow 0$ o valor de $p \sim 1,69$. Embora este valor esteja 15 % abaixo do valor de $p = 2$, ainda assim indica que o processo dominante no decréscimo do tempo de vida é a RC.

Observando a Figura 5.5b percebe-se que a baixa temperatura (80 K) a concentração em que o valor do tempo de vida cai pela metade é aproximadamente 12% maior que na maior temperatura medida (480 K). Isso indica que, de acordo com a Figura 5.5b o valor de Q muda tendendo a uma menor concentração de íons Nd^{3+} . Ou seja, a depopulação do nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ se torna mais eficiente a maiores temperaturas. Ajustando os dados da Figura 5.5b com o mesmo raciocínio para os dados de p , obtém-se para $T \rightarrow 0$ o valor de $Q \sim 2,43 \times 10^{20}$ íons/cm³ que equivale a uma concentração em torno de 5,4 (wt%) do íon Nd^{3+} . Diante disso, nota-se que no resultado da Figura 5.4b os dados de tempo de vida tem uma queda mais rápida com a temperatura, a partir da concentração de 3 Nd^{3+} (wt%). Como discutido, o processo RC faz com que τ sofra supressão com a concentração, o que de fato acontece, e, além disso, o resultado indica uma supressão térmica, confirmada pelo comportamento do valor de Q com a temperatura. Isso faz com que a depopulação do nível emissor com a temperatura ocorra por dois processos: (i) RC e (ii) excitação térmica duma parcela da população para os níveis $^4\text{F}_{5/2}$ e $^4\text{F}_{7/2}$, como indica o espectro de PL (Figura 5.1) e mostra a Figura 5.3 (a) e (b). Os valores encontrados para Q nos limites de temperatura estão em acordo com o intervalo apresentado para os vidros fosfatos, entre $3,9-8,6 \times 10^{20}$ íons/cm³ [35].

O comportamento de τ_0 em função da temperatura pode ser visto na Figura 5.6. Ele é similar aos resultados obtidos para todas as concentrações do íon Nd^{3+} no gráfico da Figura 5.4a.

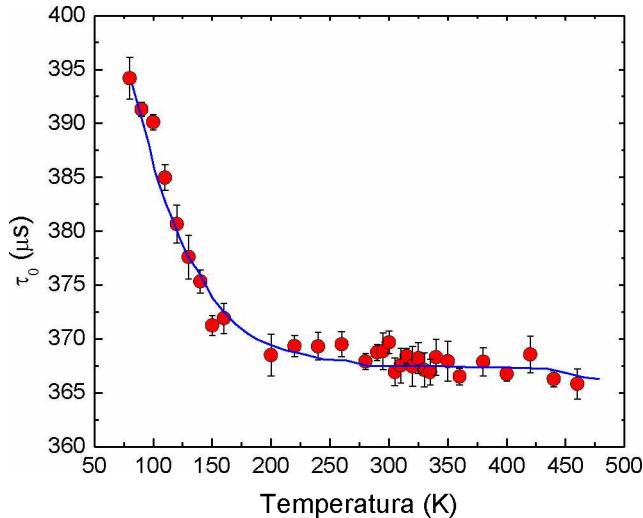


Figura 5.6 - Tempo de vida no limite de zero concentração, τ_0 , em função da temperatura. A linha sólida é somente para guiar os olhos.

Pelo fato de τ_0 ser o valor do tempo de vida no limite de concentração zero, supõe-se que o processo de transferência de energia por RC é suprimido. Assim, a taxa de decaimento não radiativo, W_{NR} , estará relacionada à contribuição da temperatura no processo que diminui o valor do τ_0 . Com a temperatura é possível observar processos não radiativos termicamente ativados que ocorrem mais rápidos do que a emissão radiativa, interferindo na luminescência do material. No intervalo de temperaturas entre 80 - 200 K é observado um decréscimo no valor de τ_0 que está relacionado ao acréscimo da temperatura. Para avaliar esse comportamento, calculou-se a taxa de transição não radiativa (W_{NR}), equação (3.2), dada por,

$$W_{NR}(T) = \tau_0^{-1}(T) - \tau_{rad}^{-1}, \quad (5.2)$$

onde $\tau_0(T)$ é o tempo de vida no limite de concentração zero em função da temperatura e o termo τ_{rad}^{-1} é assumido como constante em função da temperatura e da concentração, pois é o tempo de vida característico do nível emissor ${}^4F_{3/2}$ do íon Nd³⁺.

Para utilizar a equação (5.2) é necessário saber o valor de τ_{rad} . Entretanto, seu valor é complicado de se medir, pois ele é o valor do tempo de vida radiativo do nível emissor sem nenhuma perda de energia por meio não radiativo. Contudo, sabendo que vidros fluoretos possuem propriedades óticas e térmicas semelhantes aos vidros fosfatos [10,12], considera-se que o valor do τ_{rad} da amostra PANK:Nd seja próximo do valor $\tau_{rad} = 419 \mu s$ obtido experimentalmente por Petrin *et al.* [84] para o vidro fluoreto Nd:ZBAN. Como adendo a essa ideia, resultados mostram que os cristais dopados com o terra rara terbio YAM:Tb³⁺ [66] e CWO₄:Tb³⁺ [65] possuem um comportamento do tempo de vida semelhante ao obtido na

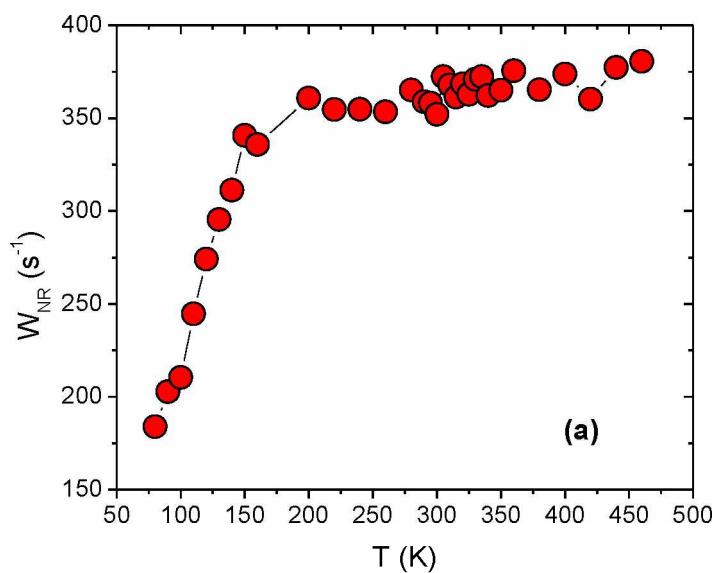
Figura 5.6. Nesses dois resultados τ_{exp} sofreu uma queda em torno de 15 %, no intervalo de temperatura entre 10-100 K, mantendo-se constante após 100 K até a temperatura ambiente. Sendo assim, é possível constatar que na Figura 5.6 o valor de τ_0 se mantém constante a partir de 200 K, quando seu valor é $\tau_0 = 370 \mu s$. Acrescentando 15 % sobre esse valor tem-se que $\tau_0 \approx \tau_{rad} = 425 \mu s$, que está próximo do valor de $419 \mu s$ calculado para o vidro fluoreto Nd:ZBAN [84]. Uma suposição a ser feita com o comportamento do τ_0 , apresentado na Figura 5.6, é que no limite de baixa temperatura ($T \rightarrow 0$) seu valor tende ao tempo de vida radiativo ($\tau_0 \rightarrow \tau_{rad}$). Para a matriz PANK:Nd³⁺ o valor de τ_{rad} foi calculado utilizando a teoria de Judd-Ofelt (JO), obtendo $\tau_{rad} = 375 \mu s$. Porém, esse valor está abaixo do valor aproximado encontrado $\tau_{rad} = 425 \mu s$, explicado anteriormente. Essa diferença é encontrada para o vidro Nd:ZBAN em que o valor medido e o valor calculado pela teoria de JO são $\tau_{rad}^{medido} = 419 \mu s$ e $\tau_{rad}^{JO} = 360 \mu s$, respectivamente [84]. Ambas as diferenças ocorrem, pois o modelo de JO assume que todas as componentes Stark estão com a mesma distribuição de população, pois estão em equilíbrio térmico. Isso é interessante, pois explica o fato de $\tau_0 \approx \tau_{rad}$ na região entre 200 K e 440 K, visto que o valor calculado pelo modelo de JO de $\tau_{rad} = 375 \mu s$, em 300 K, está em acordo com o valor obtido experimentalmente para $\tau_0 = 370 \mu s$.

De posse do valor de τ_{rad} , dos dados da Figura 5.6 e utilizando a equação (5.2) é possível encontrar uma dependência da taxa W_{NR} com a temperatura conforme apresentado na Figura 5.7a. Como já discutido, o tempo de vida decresce rapidamente de 80K até 200 K. Porém, para temperaturas superiores a 200 K até 460 K seu valor se mantém constante. Isso indica que um processo térmico é responsável pela supressão térmica do τ_0 . Como essa supressão da população é um processo não radiativo ativado termicamente e que ocorre mais rápido que a emissão radiativa, espera-se que as populações dos níveis de energia envolvidos no processo fiquem em equilíbrio térmico. Sendo assim, a taxa W_{NR} que está relacionada à distribuição de população entre os níveis de energias pode ser avaliada pela distribuição de Boltzmann expressa pela relação [66],

$$W_{NR}(T) = W_{NR}(0) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5.3)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, $W_{NR}(0)$ a taxa não radiativa no limite de baixa temperatura e ΔE é a diferença de energia entre os níveis acoplados termicamente.

Com os dados da Figura 5.7a, foi feito um outro gráfico da taxa W_{NR} , numa escala logarítmica, em função do inverso da temperatura (vide Figura 5.7b). Observa-se a presença de duas regiões que apresentam um comportamento linear. Realizando o ajuste linear em cada região, calcula-se as energias de ativação por meio da relação $\Delta E = 2,303 \times B \times k_B$, onde B é o coeficiente angular de cada reta. Os valores obtidos foram $\Delta E = 16,5 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta E = 77 \text{ cm}^{-1}$, referentes às regiões entre 80 - 200 K e 200 - 460 K, respectivamente. Assim, de acordo com a Figura 5.7a pode-se dizer que o aumento da taxa W_{NR} entre 80 - 200 K está relacionado ao decréscimo do τ_0 no mesmo intervalo de temperatura, conforme Figura 5.6. A redução de τ_0 com a temperatura se refere a uma distribuição de população entre dois níveis de energia, cuja diferença de energia é $\Delta E = 77 \text{ cm}^{-1}$. Isso indica, que o nível de maior energia entre os dois níveis do processo começa a ser populado termicamente pela pequena diferença de energia entre eles. No caso do íon Nd^{3+} , é conhecido que o nível emissor $^4\text{F}_{3/2}$ possui devido ao efeito Stark dois níveis acoplados termicamente, sendo que as transições óticas ocorrem do nível de menor energia. Tais níveis possuem uma diferença de energia, ΔE , que se encontra entre 1-100 cm^{-1} dependendo da matriz hospedeira [35,85]. A Tabela 5.1 apresenta o valor do ΔE entre os dois níveis Stark do nível $^4\text{F}_{3/2}$ do íon Nd^{3+} para Nd:Vidros e Nd:Cristais.



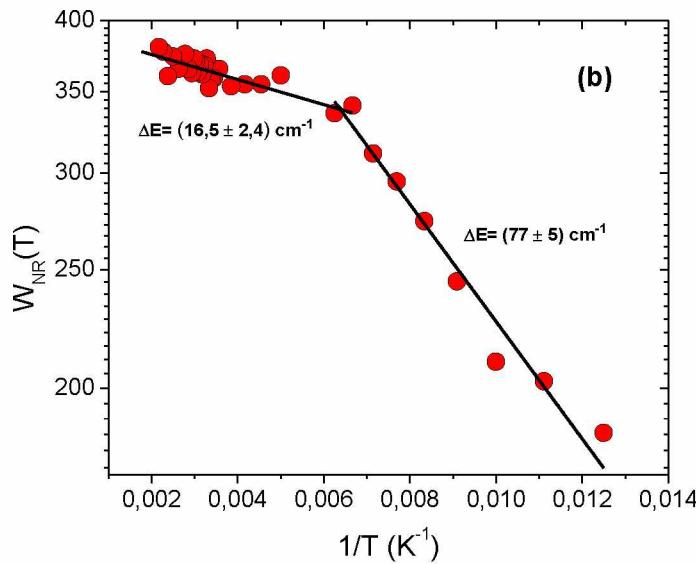


Figura 5.7 - Taxa de decaimento não radiativo calculado de acordo com a equação (5.2) graficado: (a) em função da temperatura, (b) graficado numa escala logarítmica em função do inverso da temperatura. As retas representam o ajuste linear dos dados e as energias de ativação ΔE são calculadas de acordo com a distribuição de Boltzamann, equação (5.3).

Tabela 5.1 - Valores da diferença de energia entre os níveis Stark do nível $^4F_{3/2}$ do íon neodímio para diferentes matrizes.

Amostra	$\Delta E (cm^{-1})$	Ref.
Vidro Nd:ZBAN	91	[84]
Cristal Nd:YAG	84	[17]
Cristal $La_2O_2S:Nd$	75	[21]
Cristal $Ga_2O_2S:Nd$	80	[86]
Cristal Nd:KGdP ₄ O ₁₂	70	[87]
Vidro PANK	77 ± 5	Este trabalho

Conforme apresentado na Tabela 5.1 o valor encontrado para o vidro PANK está próximo dos valores encontrados na literatura. Esse resultado obtido para τ_0 em função da temperatura explica a supressão térmica da luminescência no regime de baixa temperatura até 200 K. Esse comportamento também é visível no valor do tempo de vida para as amostras dopadas com diferentes concentrações do íon Nd³⁺ como mostrado na Figura 5.4b.

O valor $\Delta E = 16,5 \text{ cm}^{-1}$ no intervalo de temperatura entre 200 K e 460 K indica que não ocorre excitação térmica da população dos elétrons no nível $^4F_{3/2}$, pois é um valor relativamente pequeno, visto que a diferença de energia entre os níveis Stark do nível $^4F_{3/2}$ é da ordem de 80 cm^{-1} , como mostra a Tabela 5.1.

5.3 LENTE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

A Figura 5.8 apresentam os sinais transientes de LT normalizados em duas temperaturas distintas, 300 K e 380 K, para a amostra PANK:2Nd³⁺ (wt%). É possível visualizar que a intensidade do sinal de LT é显著mente maior na temperatura de 380 K do que em 300 K. Isso mostra que o sinal de LT é sensível a mudanças de temperatura. As curvas sólidas correspondem aos ajustes teóricos dos transientes utilizando a equação (3.8) com os parâmetros ajustáveis θ e t_c , e para $m = 7,42$ e $V = 3,9$. Para a temperatura de 300 K os valores obtidos do ajuste foram $\theta = - (0,0470 \pm 0,0004)$ rad e $t_c = (11,66 \pm 0,25)$ ms. Com o valor de t_c e $\omega_{oe} = (108,26 \pm 6,49)$ μm , utilizando a equação (3.5), a difusividade térmica $D = 2,51 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ foi calculada e o resultado está de acordo com os resultados obtidos anteriormente por Andrade *et al.* [15] que foi de $2,52 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. O mesmo procedimento foi utilizado para as diferentes temperaturas de interesse (entre 80 - 480 K) e para as outras amostras no range de concentrações estudado.

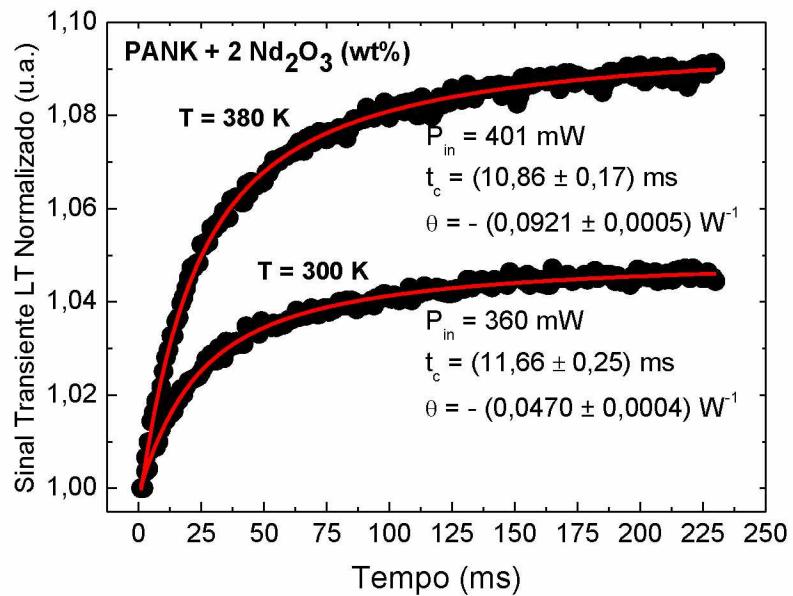
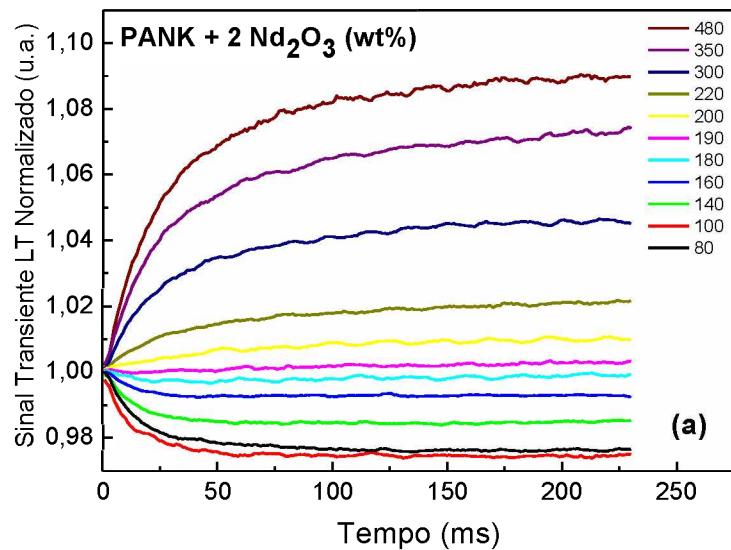


Figura 5.8 - Transiente do sinal de lente térmica para o vidro PANK:2Nd³⁺ (wt%) em 300 K e 380 K. As linhas sólidas são os ajustes teóricos dos dados utilizando a equação (3.8).

Na Figura 5.9a tem-se o resultado da medida de LT para várias temperaturas. O mesmo efeito foi obtido para as outras amostras. Esse resultado é útil para avaliar o valor de θ (para cada transiente de LT, conforme Figura 5.9a) normalizado pela potência absorvida (P_{abs}), $\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}}$, definido na equação (3.11). A Figura 5.9b apresenta Θ em função da temperatura para as amostras de 1, 3 e 5 (wt%) do íon Nd³⁺. Nota-se que entre 160 K e 200 K não existem dados experimentais. Isso ocorreu, pois nesse intervalo de temperatura não foi

possível ajustar os sinais transientes de LT utilizando a equação (3.8). Como nesse intervalo de temperatura verifica-se que o sinal do Θ muda, foi feito um ajuste utilizando um polinômio de ordem três para verificar de maneira aproximada em que temperatura que ocorre a inversão. A temperatura encontrada é em torno de 180 K. Assim, as medidas mostram que o parâmetro Θ é negativo no intervalo de temperatura entre 80 K até 180 K e positivo para temperaturas acima de 180 K. Para obter $P_{abs}(T)$ utilizou-se a equação (3.12) e a equação (4.6), e os valores da transmitância da amostra em função da temperatura.

Sabe-se que com a temperatura, tanto o índice de refração (que está relacionado com a refletância) quanto a espessura da amostra podem variar. No entanto, nesse trabalho foi considerado para o cálculo de $P_{abs}(T)$ somente a variação no coeficiente de absorção ótica, por não ter sido possível realizar a medida do índice de refração e da espessura da amostra em função da temperatura.



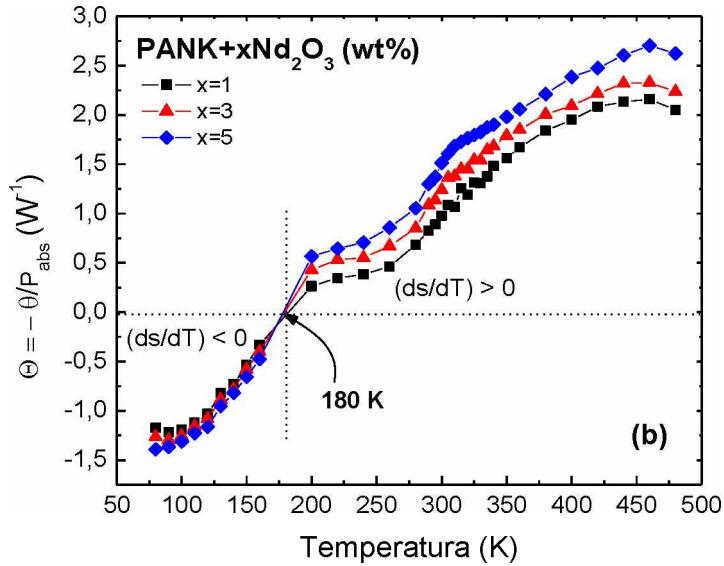


Figura 5.9 - (a) Transiente do sinal de lente térmica para o vidro PANK:2Nd³⁺ (wt%) para diferentes temperaturas desde 80 K até 480 K. O gráfico no interior amplifica a região em que o sinal de LT sofre a inversão de divergente para convergente. (b) θ normalizado pela potência absorvida P_{abs} em função da temperatura para o vidro PANK dopado com 1, 3 e 5 (wt%) do íon Nd³⁺. As linhas pontilhadas no gráfico são para apresentar as duas regiões distintas do sinal de LT, sendo abaixo de zero $dS/dT < 0$ e acima $dS/dT > 0$. As linhas que ligam os dados experimentais são para guiar os olhos.

Como avaliado anteriormente por Andrade *et al.* [62] o sinal de LT para essa amostra no intervalo de 298-523 K possui $dS/dT > 0$, o que indica a formação de uma LT convergente. Nesse trabalho, o mesmo resultado foi obtido entre as temperaturas 200 - 480 K, porém, para temperaturas inferiores a 200 K o sinal de LT possui $dS/dT < 0$, ou seja, a formação de uma LT divergente. Esse comportamento também foi visto por Astrath *et al.* [88] para o vidro fosfato Q98 da empresa Kigre, ocorrendo a inversão em torno de 225 K. A provável causa deste efeito é devido a uma competição entre o coeficiente térmico de expansão volumétrica β e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica Φ , que estão relacionado ao dn/dT , que de acordo com Prod'homme [89], é dado pela equação

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0^2} (\Phi - \beta), \quad (5.4)$$

onde n_0 é o índice de refração do material. Se substituir a equação (5.4) na equação (3.7) desprezando o terceiro termo, pois em geral ele é muito pequeno quando comparado aos dois primeiros termos, e sabendo que $\beta = 3\alpha$ obtém-se a relação,

$$\frac{dS}{dT} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0^2} (\Phi - 3\alpha) + \alpha(n_0 - 1)(1 + \nu). \quad (5.5)$$

Como explicado no final da subseção 2.2.1, os vidros fosfatos por possuírem dn/dT negativo¹² podem se tornar materiais atérmicos, visto que o valor do coeficiente de expansão linear em geral é positivo. Assim sendo, na temperatura de inversão descrito na Figura 5.9b, o valor do dS/dT é nulo, ou seja, o material nessa temperatura se torna atérmico. Então, de acordo com a equação (5.5), verifica-se que ao fazer $dS/dT = 0$ os parâmetros Φ e α devem se alterar de forma que seja válida a relação,

$$\Phi = \alpha \left[3 - \frac{6n_0^2(n_0 - 1)(1 + \nu)}{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)} \right]. \quad (5.6)$$

Pode ser visto na Figura 5.9b, em torno de 300 K, que com o aumento da concentração há o surgimento de um ombro na curva de Θ em função da temperatura. Esse comportamento pode estar associado a uma reorganização estrutural do material em torno dessa temperatura. Filho *et al.* [24] apresentam uma curva de DSC para a amostra PANK e partir dela notaram que ocorre uma liberação de energia na forma de calor seguida de sua absorção em torno de 295 K, o que indica uma possível transição de fase na amostra.

Outro parâmetro que pode ser medido pelo sinal transiente de LT é a difusividade térmica (D). A Figura 5.10 mostra o resultado de $D(T)$. Como a difusividade térmica não varia no range de concentração estudada foi feito o gráfico tomando a média de D de todas as amostras. Do resultado apresentado na Figura 5.10 nota-se que da mesma maneira que não há dados experimentais para o Θ , também não foi possível calcular a difusividade térmica entre 160 K e 200 K. Isso ocorreu, pois não foi possível fazer o ajuste dos dados experimentais com a equação (3.8) e obter o parâmetro t_c . Então, nesse intervalo de temperatura o que se pode dizer sobre D é que para temperaturas inferiores a 160 K a difusividade térmica possui um valor maior do que o encontrado para temperaturas acima de 200 K. Isso indica que nesse intervalo de temperatura ocorre algum efeito que proporciona o decréscimo de D .

¹² Isso significa que nos vidros fosfatos $\beta > \Phi$, assim de acordo com a equação (5.4) o valor do dn/dT é negativo.

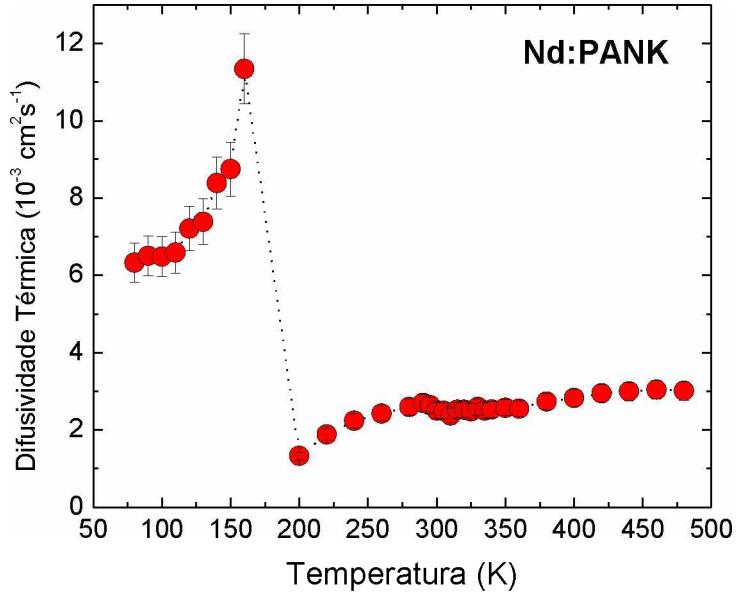


Figura 5.10 - Difusividade térmica (D) em função da temperatura para o vidro PANK desde 80 K até 480 K. A curva em pontilhado é somente para guiar os olhos.

O comportamento da difusividade térmica em função da temperatura do vidro PANK, Figura 5.10, é diferente do encontrado para outros sistemas vítreos [88,90], como mostra a Figura 5.11. A baixa temperatura esses vidros possuem um alto valor de D , quando comparado a temperatura ambiente, e decresce com o aumento da temperatura. A partir do modelo de Debye para materiais amorfos é possível explicar o comportamento da difusividade térmica em função da temperatura através da equação [25,91],

$$D = \frac{1}{3} v_s l_p, \quad (5.7)$$

onde v_s é a média da velocidade do som e l_p é o livre caminho médio do fônon. Uma aproximação é considerar que l_p em materiais amorfos coincide com a distância média entre dois átomos vizinhos, enquanto v_s é proporcional a $(K_e/m_e)^{1/2}$, sendo K_e a constante elástica característica da força de ligação entre os átomos vizinhos com massa efetiva m_e . Assim, mudanças no valor de $D(T)$ são devidas a mudanças na velocidade do som da amostra [25]. Ou seja, mudanças na energia de ligação dos átomos, conforme a temperatura aumenta, faz com que o valor de K_e decresça, reduzindo consequentemente v_s [25].

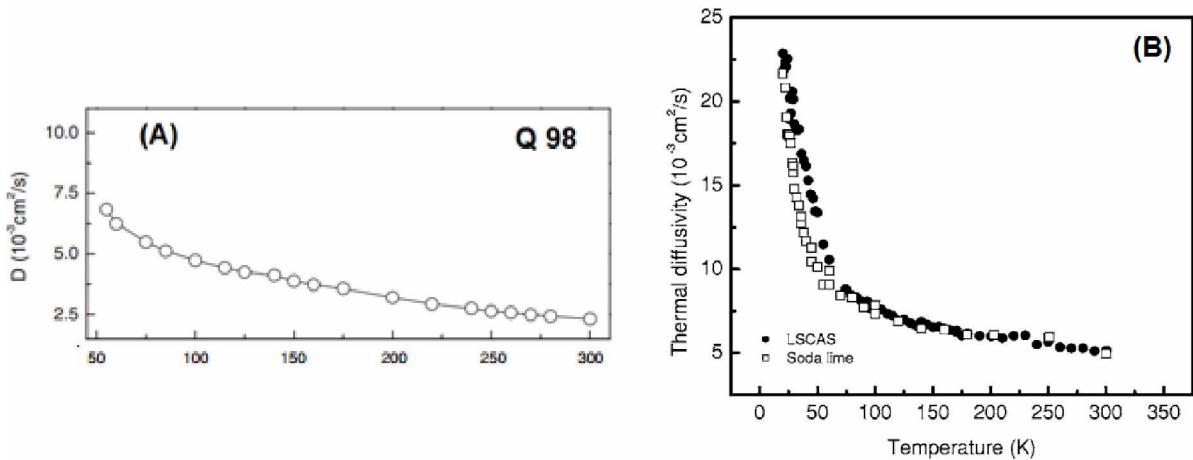


Figura 5.11 - Difusividade térmica em função da temperatura para: (a) o vidro fosfato Q98, desde 77 K até 300 K [88]. (b) os vidros LSCAS e Soda lime, desde 20 K até 300 K [90].

Para a amostra PANK, no entanto, o resultado sugere a dominância de outro efeito visto que no intervalo de temperatura que foi realizada a medida, o valor de D decresce por um fator de aproximadamente 9, partindo do valor de $11,34 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ em 160 K para $1,32 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ em 200 K. Essa região, como comentado anteriormente, coincide com aquela onde ocorre a inversão do sinal da LT, como mostrado na Figura 5.9. Porém, esse efeito não ocorre para o vidro fosfato Q98, conforme Figura 5.11a, o qual apresenta o mesmo efeito de inversão no sinal da LT. Tal motivo pode estar relacionado aos óxidos intermediários e modificadores que distingue ambas as matrizes fosfato [10].

Mudança acentuada, mas contínua, no valor de D foi reportado por Sampaio *et al.* [92] no estudo de vidros Fluoroindato, entre 293 °C e 573 °C, vide Figura 5.12a. Essa alteração ocorreu no intervalo do T_g do material (em torno de 523 K), o que acarretou num decréscimo por um fator de 10 no valor de D . No entanto, uma mudança brusca por um fator de 2 no valor de D , seguido por uma breve dependência linear com a temperatura foi apresentado por Rohling *et al.* [93], próximo ao T_g do polímero policarbonato, como mostra a Figura 5.12b. Nesse estudo eles sugerem que esse comportamento ocorre pela presença de duas fases dominantes nesse material. Em ambos os casos o motivo foi mudanças descontínuas no coeficiente de temperatura da velocidade do som, obtendo assim valores distintos de v_s .

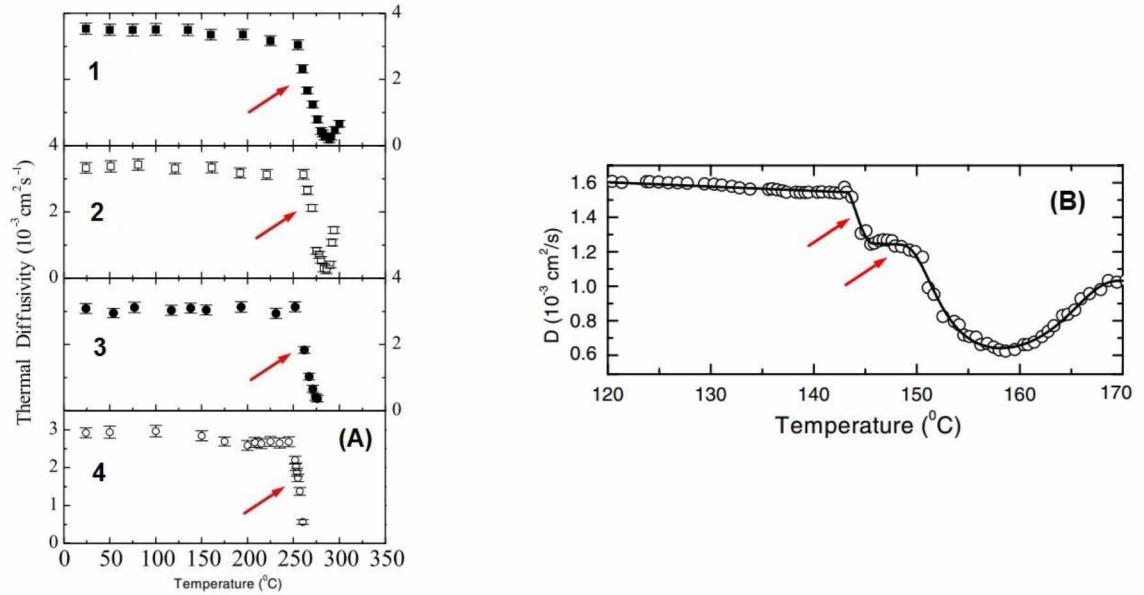


Figura 5.12 - Difusividade térmica em função da temperatura para diferentes materiais. (a) vidros: 1-InSBZnGdN, 2-ISZN, 3-PGIZCa e 4-ZBLAN [92]. (b) Polímero: policarbonato (PCA) [93].

Diante desses resultados, o que se supõe que ocorre na difusividade térmica da amostra PANK em função da temperatura é a presença de uma transição de fase vítrea (provavelmente uma reorganização estrutural reversível) que altera descontinuamente seu valor devido a mudanças na velocidade do som. Isso é esperado, pois próximo do T_g as energias de ligações atômicas diminuem a força de K_e reduzindo relativamente o valor de ν_s . Então, numa transição de fase vítrea distante do T_g do material espera-se que o mesmo efeito possa ocorrer, pois esses comportamentos provocam mudanças nas ligações entre os átomos. É válido se pensar assim, visto que o T_g da PANK se encontra em 692 K, aproximadamente 500 K acima da descontinuidade que aparece em D .

5.4 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA LUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

A partir dos resultados experimentais de lente térmica e tempo de vida da luminescência pode-se obter os parâmetros Θ e $\Gamma = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{ref}}$ em função da temperatura, e assim, por meio das equações 3.13 e 3.14, sabendo os valores do $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ e $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle = 1056 \text{ nm}$ [15], é possível ajustar os dados experimentais e encontrar, para cada concentração do íon Nd^{3+} , o valor da eficiência quântica da luminescência, η .

De posse dos dados experimentais do tempo de vida, Figura 5.4b, foi possível obter o parâmetro $\Gamma = \tau_{\%Nd}/\tau_{\text{ref}}$. Vale lembrar que Γ é o parâmetro do tempo de vida normalizado,

ou seja, é a razão entre o tempo de vida de cada concentração pelo tempo de vida da amostra de referência. Foi escolhida como referência a amostra de menor concentração de neodímio. Utilizando o resultado de Θ , retirado Figura 5.9b, com o resultado de Γ , para cada temperatura, foi feito o gráfico que mostra a relação linear entre esses parâmetros, conforme equação (4.14). Os resultados para algumas temperaturas podem ser vistos na Figura 5.13.

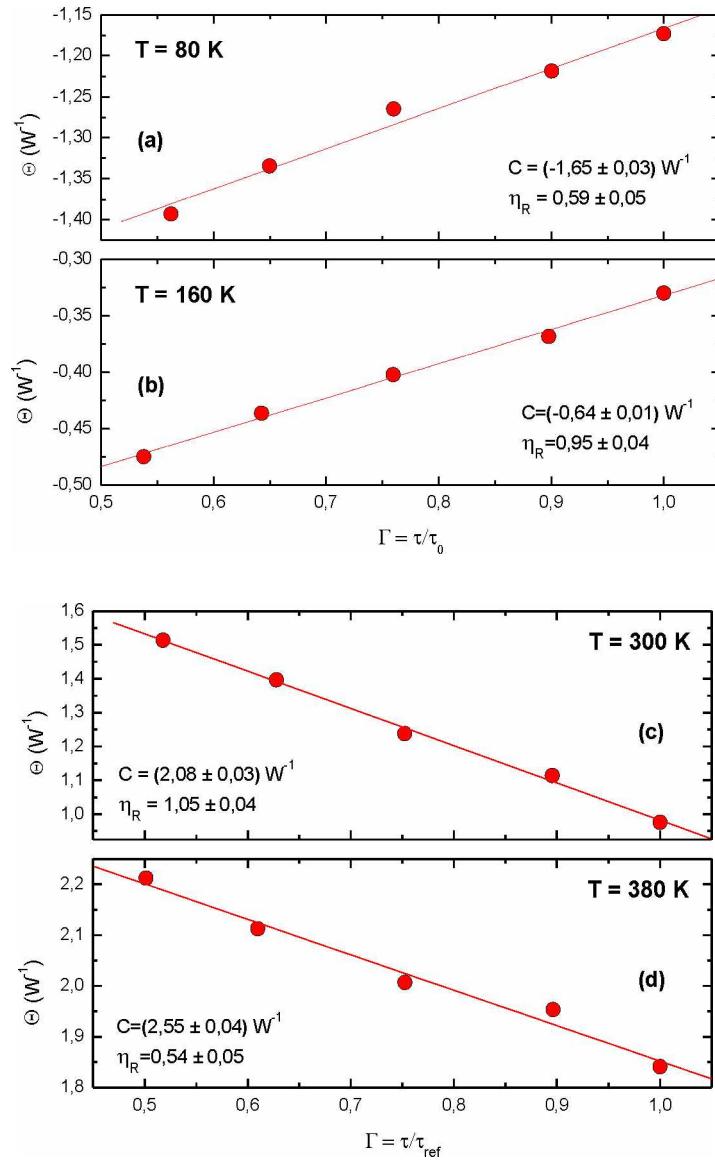


Figura 5.13 - Gráficos dos valores de Θ em função do tempo de vida normalizado para diferentes valores de temperaturas. (a) 80 K, (b) 160 K, (c) 300 K, (d) 380 K. As curvas sólidas são os ajustes lineares e estão relacionados a equação (4.14).

Os dados dos gráficos da Figura 5.13 foram ajustados com a equação (4.14), e a partir dos parâmetros livres no ajuste linear foram obtidos os valores da constante C e η_R para diferentes temperaturas. Por exemplo, em $T = 80$ K os valores obtidos foram $C = -1,65 \text{ W}^{-1}$ e $\eta_R = 0,59$ enquanto para $T = 300$ K foram $C = 2,08 \text{ W}^{-1}$ e $\eta_R = 1,05$. Nota-se um aumento no valor da constante C assim como no valor η_R . Lembrando que $C = (k\lambda_p)^{-1} dS/dT$, $k = \rho c D$ e

$\lambda_p = 632,8$ nm, é possível obter a função resposta da amostra, $dS/dQ = (\rho c)^{-1} dS/dT$. Para $T = 300$ K, encontra-se que $dS/dQ = 0,33 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{J}$, onde foi utilizado $D = 2,50 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, obtido da Figura 5.10. Em comparação aos vidros fosfatos (Q98, Q100, QX) os valores da constante C e dS/dQ da PANK na temperatura ambiente é menor. Tais comparações podem ser vistas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados da constante C , definida na equação (3.11), e da função resposta da amostra (dS/dQ) para diferentes vidros fosfatos.

Amostra	$C = (k\lambda_p)^{-1} dS/dT$ (W ⁻¹)	dS/dQ (10 ⁻⁶ cm ³ /J)	Ref.
Q98 (Kigre)	3,76	0,53	[16]
Q100 (Kigre)	4,18	0,56	[16]
Q80 (Kigre)	3,29	0,93	[16]
PANK	2,08	0,33	Este trabalho

De modo a analisar o comportamento da constante C em função da temperatura, o mesmo procedimento realizado na Figura 5.13, foi feito para outras temperaturas no intervalo de 80-480 K. A Figura 5.14 mostra o resultado da constante C em função da temperatura.

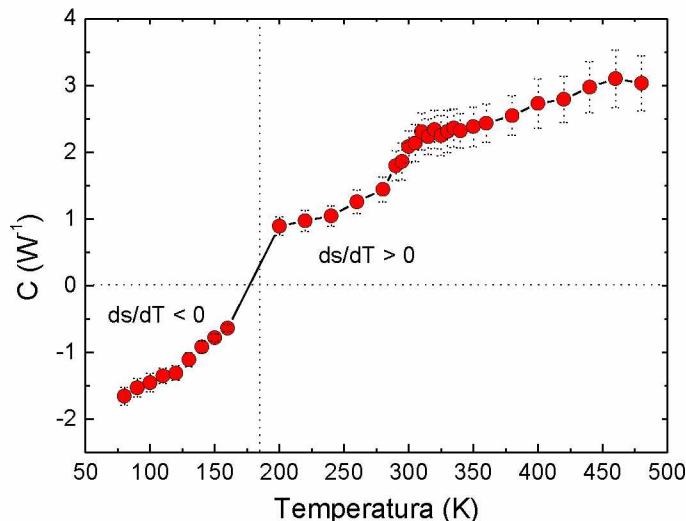
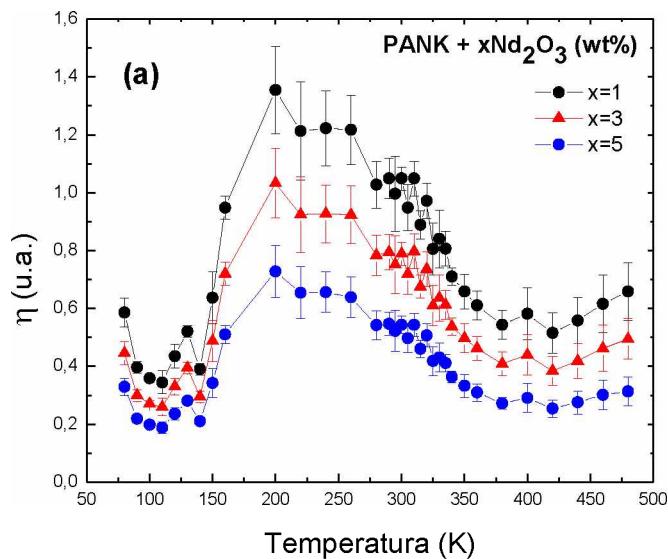


Figura 5.14 - Constante $C = (k\lambda_p)^{-1} dS/dT$ em função da temperatura para o vidro fosfato PANK. As barras de erro são menores que os dados experimentais. As linhas que ligam os pontos são para guiar os olhos. As duas linhas pontilhadas dividem os dados experimentais em duas regiões. Região abaixo de 160 K representa valores de dS/dT negativo e dS/dT positivo para valores acima de 200 K.

Observa-se pelo resultado da Figura 5.14 que a constante C segue o mesmo comportamento do sinal de LT normalizado pela potência absorvida, vide Figura 5.9b. Como $\Theta = C\varphi$ e sendo $C = (k\lambda_p)^{-1} dS/dT$, isto indica que o parâmetro que está provocando a inversão do sinal de LT são os parâmetros que definem a variação do caminho ótico com a temperatura

(dS/dT). Assim, se C tender a zero isso implica que dS/dT também irá tender visto que $C \propto dS/dT$. Quando C é zero, se diz que o material é atérmico. Ou seja, suas propriedades termo-óticas não variam com a temperatura, pois não a variação do caminho ótico do material com a temperatura ($dS/dT = 0$). Como C não depende da concentração do dopante na matriz hospedeira acredita-se que seu comportamento seja reflexo de mudanças que ocorreram na matriz.

Também a partir dos valores de η_R obtidos para diferentes temperaturas, foi possível determinar, por meio da equação (4.13), o valor da eficiência quântica da luminescência η em função da temperatura para todas as amostras. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.15a. Na Figura 5.15b temos o valor de η para diferentes temperaturas em função da concentração de Nd^{+3} .



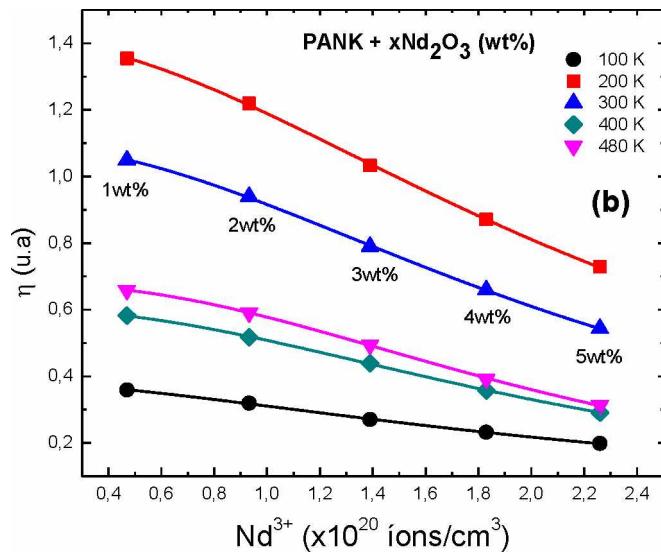


Figura 5.15 - Valores das eficiências quântica de luminescência calculadas através do tempo de vida normalizado. (a) em função da temperatura para diferentes concentrações. As linhas que ligam os dados são para guiar os olhos. (b) em função da concentração para diferentes temperaturas. As linhas sólidas são os ajustes teóricos dos dados por meio da equação (5.8).

Os dados experimentais da Figura 5.15a mostram que η , em função da temperatura, possui duas regiões de queda em seu valor, sendo a primeira entre 80 K e 110 K e a segunda entre 290 K e 420 K, com redução de 51% para a concentração de 1 (wt%), respectivamente. No entanto, nos intervalos de temperatura entre 110-200 K e 420-480 K o valor de η aumenta com a temperatura. Comportamento similar ao da redução da eficiência quântica foi encontrado para o vidro aluminosilicato de cálcio LSCAS dopado com Nd^{3+} , no intervalo de temperatura entre 295 K e 453 K, com redução de 10% e 60% para as concentrações de 0,1 mol% e 1,04 mol% [25], respectivamente.

Assim como feito para o tempo de vida, costuma-se avaliar o valor de η em função da concentração do dopante, como mostra a Figura 5.15b, usando a equação (3.1) ($\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{rad}}$), em que τ_{exp} é o tempo de vida medido experimentalmente e τ_{rad} é o tempo de vida radiativo. Sabendo disso, é possível reescrever a equação (5.1) em

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{N}{Q}\right)^p}, \quad (5.8)$$

onde η_0 é a eficiência quântica no limite de baixa concentração do dopante. Os parâmetros N , Q e p são os mesmos definidos na equação (5.1). Ajustando os dados experimentais na Figura 5.15b com a equação (5.8), obtêm-se os valores de η_0 , Q e p . A Figura 5.16a apresenta o resultado de η_0 em função da temperatura. Os gráficos referentes a Q e p não serão mostrados, pois o comportamento é análogo ao obtido para o tempo de vida da luminescência.

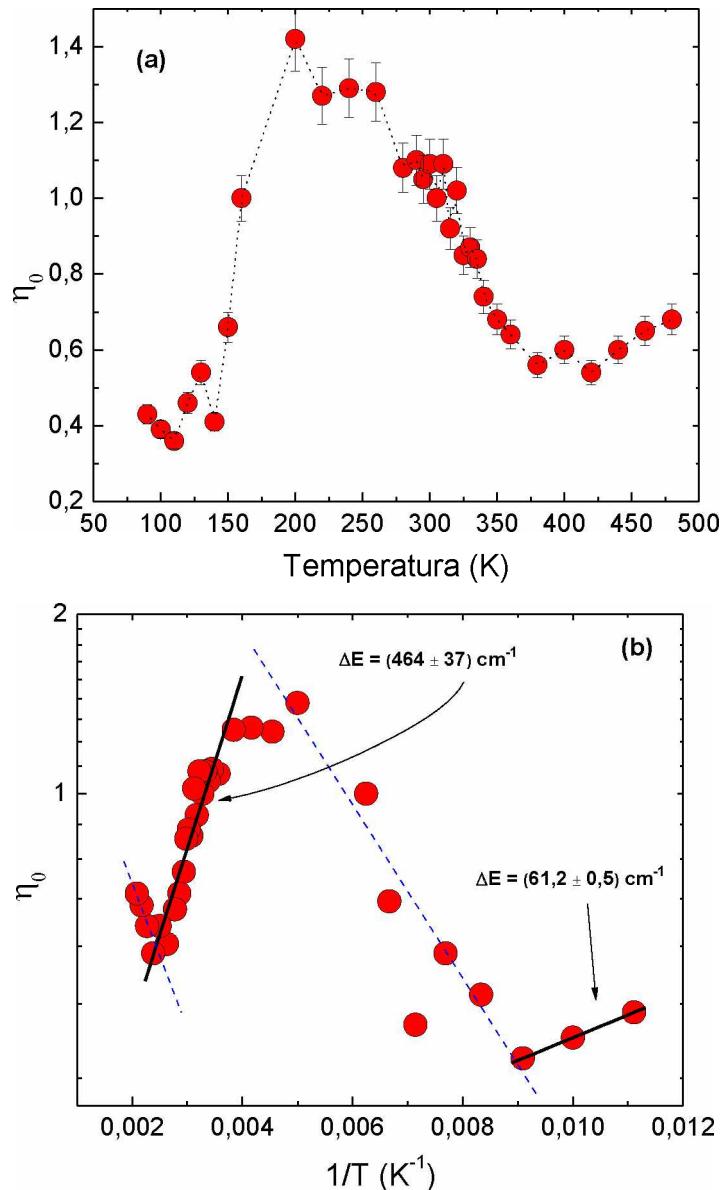


Figura 5.16 - Eficiência quântica no limite de baixa concentração do íon Nd^{3+} (η_0) calculado pelo ajuste da equação (5.8) (a) η_0 em função da temperatura. A linha que liga os dados é para guiar os olhos. (b) gráfico da fig. (a) na escala semi-logarítmica em função do inverso da temperatura. As retas representam o ajuste linear dos dados e as energias de ativação ΔE são calculadas de acordo com a distribuição de Boltzamann, equação (5.9). As duas linhas tracejadas indicam processos que o valor de η_0 aumenta.

Observa-se pela Figura 5.16a que o comportamento de η_0 , com a temperatura, é semelhante ao obtido para as amostras da Figura 5.15a. Assim, uma análise feita sobre esse resultado, implica que o mesmo ocorre para as outras concentrações. Um dos efeitos com a temperatura é o aparecimento das duas regiões em que o valor de η_0 decresce, como discutido anteriormente. Para avaliar essa situação fez-se um outro gráfico de η_0 numa escala logarítmica em função do inverso da temperatura, como mostra a Figura 5.16b. Na escala logarítmica é possível notar que as duas supressões térmicas que ocorrem com η_0 são decaimentos exponencial, pois aparecem duas retas nessa escala. Esse decaimento pode ser

avaliado utilizando a distribuição de Boltzamann, que nesse caso para a eficiência quântica é descrita como

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5.9)$$

onde η é a eficiência quântica, η_0 é a eficiência quântica a baixa temperatura, ΔE é a energia de ativação do processo de supressão térmica e k_B é a constante de Boltzmann.

Observa-se a presença de duas regiões que apresentam comportamento linear. Ao realizar o ajuste linear em cada região, por meio do coeficiente angular (B) de cada reta, calcula-se $\Delta E = 2,303Bk_B$, que forneceu as energias de ativação $\Delta E = (61,2 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$ no intervalo de 90 K até 110 K e $\Delta E = (464 \pm 37) \text{ cm}^{-1}$ no intervalo de 260 K até 420 K.

Como explicado anteriormente para o tempo de vida, no intervalo entre 80 - 200 K, seu valor sofre uma redução. Este efeito está relacionado a distribuição de população, devido a temperatura, entre os dois níveis Stark do nível $^4F_{3/2}$. Isso ocorre, pois o gap de energia entre esses níveis é pequeno ($\Delta E = 77 \text{ cm}^{-1}$). Utilizando a equação (3.1), pode-se mostrar que $\eta_0 = \tau_0/\tau_{rad}$, ou seja, η_0 depende de τ_0 . Sendo assim, o comportamento de τ_0 nesse intervalo de temperatura gera um decréscimo no valor da eficiência quântica (90 - 110 K) que está relacionado a uma energia de ativação de $(61,2 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$. Esse valor não está distante do $(77 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ encontrado para o τ_0 , o que sugere que em ambos os casos o efeito é o mesmo. Porém, τ_0 decresce até a temperatura de 200 K e o mesmo não ocorre para η_0 . Entretanto, o espectro de PL da Figura 5.1 e a área integrada da Figura 5.3b mostram que a luminescência, referente ao nível $^4F_{3/2}$, aumenta desde 80 K até em torno de 225 K. Ou seja, a distribuição de população entre as duas componentes Stark não causa um decréscimo na luminescência do material em função da temperatura. No entanto, a distribuição de população citada, afeta o valor de η_0 entre 90 e 110 K, e após essa última temperatura seu valor volta a aumentar até 200 K, de acordo com o aumento da luminescência com a temperatura, vide Figura 5.1.

No intervalo de 220 K até 260 K o valor de η_0 permanece constante e logo após outra queda ocorre desde 260 K até 420 K. A essa queda está relacionada uma energia de ativação no valor de $(464 \pm 37) \text{ cm}^{-1}$. Como mostra a Figura 5.3a, a partir de 200 K o nível de energia $^4F_{5/2}$ começa a ser populado termicamente assim como o nível de energia $^4F_{7/2}$ a partir de 300 K. Esse comportamento com o aumento da temperatura faz com que a população no

estado metaestável ${}^4F_{3/2}$ (Figura 5.3b) diminua. Esse processo ocorre, pois a interação dos íons com a matriz hospedeira é dependente da temperatura [94]. Ou seja, com o aumento da temperatura modos vibracionais da matriz podem ser ativados a partir da transferência de energia dos íons para a matriz. Para verificar as energias dos modos de vibração da matriz PANK foi feito uma medida a temperatura ambiente de espectroscopia Raman num comprimento de excitação em $\lambda_{exc} = 532 nm$, que pode ser visto na Figura 5.17. Observa-se que os modos vibracionais começam a ser ativados a partir de $250 cm^{-1}$ até $1300 cm^{-1}$ tendo picos em $346 cm^{-1}$, $520 cm^{-1}$, $580 cm^{-1}$, $760 cm^{-1}$ e $1052 cm^{-1}$, sendo a última referente a máxima energia de fônon da rede, $\hbar\omega_{máx}$. De acordo com a Figura 5.17 a energia de ativação calculada de $\Delta E = 464 cm^{-1}$ entre 260 e 420 K está no intervalo de energia da banda Raman entre 400 e 700 cm^{-1} .

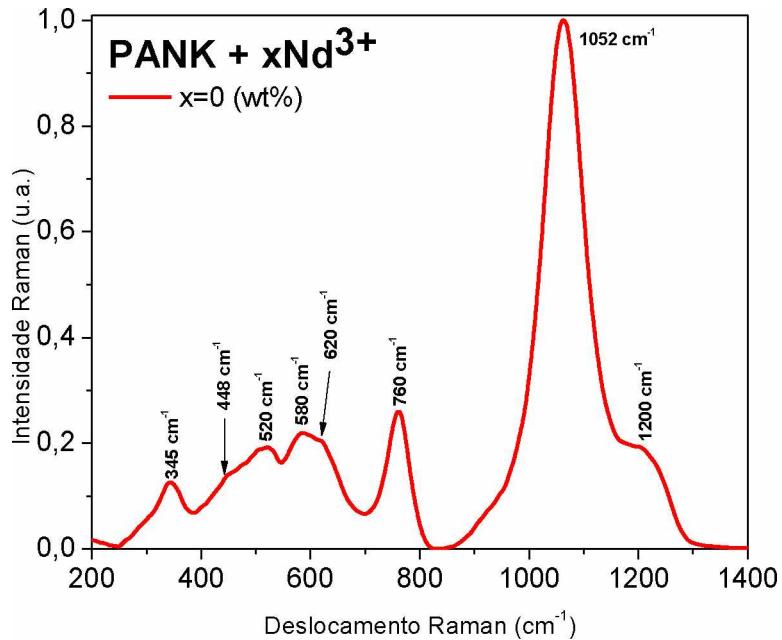


Figura 5.17 - Espectro Raman da matriz vítreia PANK não dopada, com comprimento de excitação em 532 nm.

O resultado de η_0 , no intervalo entre 420 e 480 K, parece discordar do resultado obtido no espectro de PL. Isso pode ser visto no resultado da área integrada do espectro de PL na Figura 5.3b que mostra a emissão do nível emissor ${}^4F_{3/2}$, que sugere que a intensidade da luminescência tende a decrescer nesse intervalo de temperatura. Se isso de fato ocorrer indicaria um decréscimo no valor de η_0 o que não ocorre. Uma possível causa é que com o aumento da temperatura as intensidades de emissão dos níveis ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ começam a aumentar. Assim, pode não ser apropriado calcular a eficiência quântica considerando somente o nível ${}^4F_{3/2}$ como o único nível emissor.

Até então, não foi discutido o motivo da eficiência quântica atingir valores acima de 100%, para a amostra de menor concentração, no intervalo de temperatura entre 200 e 300 K. A principal justificativa para este resultado foi não considerar que o índice de refração e a espessura da amostra variam com a temperatura. De fato, eles são parâmetros sensíveis a mudanças de temperaturas, mas por limitações experimentais não foi possível realizar tais medidas. Esses parâmetros influenciam diretamente na absorção ótica do material conforme equação (4.6), o que implica em mudanças no valor do parâmetro Θ e consequentemente influencia no valor de η ao utilizar o método do tempo de vida normalizado. Mas mesmo sem essas medidas, por meio dos resultados desse trabalho é possível prever o comportamento da eficiência quântica com a temperatura desde 80 K até próximo de 480 K.

Em resumo o comportamento de η ocorre nos seguintes passos: primeiro a eficiência quântica sofre uma supressão nas temperaturas iniciais, a partir de 80 K até em torno de 150 K. Após isso ela sofre um aumento, tendendo a 100 % próximo da temperatura ambiente. A partir dessa temperatura seu valor sofre outra supressão térmica, e os dados de tempo de vida e espectro de PL indicam que seu valor tende somente a decrescer.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho buscou-se estudar as propriedades termo-óticas em função da temperatura para diferentes amostras do vidro fosfato PANK ($40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ (mol%)) + $x\text{Nd}_2\text{O}_3$ com $x=1, 2, 3, 4$ e 5 (wt%). Para isso foi utilizado a técnica de lente térmica, medidas do espectro de fotoluminescência e do tempo de vida da luminescência. Como complemento foi realizado uma medida a temperatura ambiente de espectroscopia Raman.

Do espectro de PL foi possível identificar o surgimento com a temperatura de duas novas emissões radiativas centradas em 755 nm e 814 nm, referentes às transições ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ e ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, respectivamente. No intervalo de temperatura utilizado (80 - 480 K), tais emissões não foram significativas, possuindo uma intensidade relativa à principal emissão do íon Nd³⁺ (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) de 8 % e 1 %, respectivamente.

Dos resultados do tempo de vida verificou-se que o decréscimo em seu valor no intervalo de temperatura entre 80 - 200 K estão relacionados à distribuição de população entre as duas componentes Stark do nível emissor ${}^4\text{F}_{3/2}$ do íon Nd³⁺. Isso permitiu calcular a diferença de energia $\Delta E = (77 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ entre os dois níveis Stark. Ao avaliar o comportamento do tempo de vida em função da concentração para diferentes temperaturas, observou-se que o quenching com a concentração se torna mais eficiente com o aumento da temperatura e que o efeito dominante da supressão com a concentração é a relaxação cruzada. Foi possível comparar nessa matriz que o tempo de vida no limite de baixa concentração é similar ao tempo de vida radiativo calculado pelo método de Judd-Ofelt ($\tau_0 \approx \tau_{rad}$).

Utilizando a técnica de lente térmica foi possível observar que Θ é dependente da temperatura existindo duas regiões distintas que ocorre primeiro a formação de uma LT divergente entre 80 - 200 K e convergente acima de 200 K até 480 K. Comportamento similar a esse obtido no vidro PANK foi encontrado para o vidro fosfato Q98. Acredita-se que esse efeito está relacionado ao comportamento da difusividade térmica em função da temperatura,

que exibe uma descontinuidade em seu valor decrescendo por um fator de 9, entre 160 K e 200 K.

Utilizando o método do tempo de vida normalizado a eficiência quântica foi obtida em função da temperatura. Duas regiões distintas com a temperatura em que ocorre supressão térmica foram observadas. A primeira entre 80-110 K ocorre devido a distribuição de população entre os níveis Stark do nível $^4F_{3/2}$, enquanto a segunda é pelo fato da energia de ativação ($\Delta E = 464 \text{ cm}^{-1}$) estar relacionada a ativação de modos vibracionais na matriz PANK localizado na banda Raman entre $400-700 \text{ cm}^{-1}$. De acordo com os resultados, nota-se que a eficiência quântica é 100% em torno de 300 K para a amostra com 1% de Nd^{3+} , desconsiderando o fato dos dados mostrarem um valor máximo em 200 K. Esse resultado a temperatura ambiente indica uma ótima matriz com possível aplicação como meio ativo de laser.

Como perspectivas futuras pretende-se realizar:

- Análise da eficiência quântica em função da temperatura, levando em consideração a dependência, com a temperatura, do índice de refração e do coeficiente de expansão linear do vidro PANK.
- Realizar medidas do calor específico também em função da temperatura para verificar se a transição de fase, observada na difusividade térmica, também existe.
- Realizar medidas do tempo de vida em função da temperatura, desde 80 K até 300 K, em outras matrizes vítreas dopadas com o íon Nd^{3+} em que o tempo de vida radiativo já foi calculado pela teoria de JO e assim verificar se o tempo de vida no limite de baixa concentração $\tau_0 \approx \tau_{rad}$.

Apêndice A

Cálculo da fração do total da população entre os níveis de energia acoplados termicamente

As curvas teóricas para a fração de população total entre os níveis de energia acoplados termicamente $^4F_{5/2}/^4F_{3/2}$ (NAT1), $^4F_{7/2}/^4F_{3/2}$ (NAT2) e $^4F_{7/2}/^4F_{5/2}$ (NAT3) do íon Nd $^{3+}$ descritas na Figura 5.3a, foram calculadas seguindo os passos descritos nesse apêndice.

No diagrama simplificado de energia do íon Nd $^{3+}$, Figura A.1, é possível notar que o nível metaestável $^4F_{3/2}$ possui dois subníveis de energias que são degenerados N₁₁ e N₁₂. Além, existem dois níveis de maior energia $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$ que estão fortemente acoplados com o nível $^4F_{3/2}$. Esse acoplamento existe, pois o processo de relaxação entre os níveis ocorre de maneira rápida quando comparado ao processo radiativo, devido à pequena separação de energia entre esses níveis de energias.

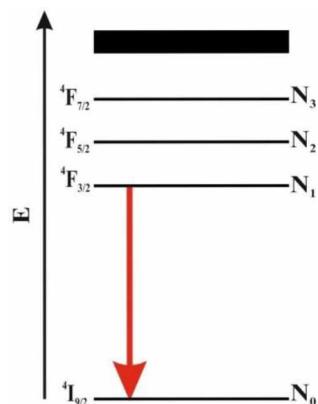


Figura A.1 – Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Nd $^{3+}$.

Considerando a situação em que tanto os níveis degenerados quanto os níveis fortemente acoplados estão em equilíbrio térmico, pode-se assumir que a distribuição da população entre esses níveis segue a distribuição de Boltzmann. Assim é possível escrever a população de elétrons em cada nível de energia. Para descobrir a população do nível $^4F_{3/2}$ é necessário resolver a equação de taxa para o sistema. No entanto, nas contas desse apêndice não é necessário calculá-la, pois não se pretende quantificar a população em cada nível e sim a porcentagem da população, antes no nível metaestável e que foi excitado termicamente para os níveis N2 e N3.

Sabendo que a população dos níveis $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$ são N_1 , N_2 e N_3 , respectivamente, utilizando a distribuição de Boltzamann é possível calcular a fração do total da população que ocupará cada nível a partir do nível metaestável $^4F_{3/2}$, conforme se altera a temperatura do meio em que os íons estão inseridos. A população em cada nível acoplado termicamente pode ser escrita como:

$$N_i = f_{ij} N_j, \quad (\text{A-1})$$

em que f_{ij} é a fração do total da população do nível j encontrado no subnível i e é dada por

$$f_{ij} = \frac{N_i}{N_i + N_j}, \quad (\text{A-2})$$

onde a população N_i pode ser escrita como

$$N_i = \frac{g_i}{g_j} N_j \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right), \quad (\text{A-3})$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, ΔE_{ij} a diferença de energia entre os níveis acoplados termicamente, g_i ou j o número de subníveis que são degenerados do nível i ou j , e T a temperatura absoluta em que os níveis estão em equilíbrio térmico.

A partir das equações (A-2) e (A-3) pode-se então calcular a fração da população para o nível de maior energia em cada NAT do íon Nd^{3+} . Assim, para NAT1 têm-se:

$$N_2 = \frac{N_1}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right), \quad (\text{A-4})$$

em que o fator 2 está relacionado aos dois subníveis do nível N_1 . Portanto, a fração f_{21} vai ser dada substituindo a equação (A-4) na equação (A-2), obtendo

$$f_{21} = \frac{\frac{N_1}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right)}{N_1 + \frac{N_1}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right)}, \quad (\text{A-5})$$

que ao simplificar resulta em,

$$f_{21} = \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right)}. \quad (\text{A-6})$$

Fazendo mesmo processo para NAT2 obtém-se,

$$f_{31} = \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_{31}}{k_B T}\right)}. \quad (\text{A-7})$$

Falta ainda analisar a fração do total da população entre os níveis $^4F_{7/2}/^4F_{5/2}$ (NAT3). Para isso é necessário considerar antes da conta qual a população no nível $^4F_{5/2}(=N_2)$. No entanto, como esse nível começa a ser populado a partir de certa temperatura T_0 é necessário fazer essa correção. Assim, utilizando a equação (A-3) e substituindo $T \rightarrow T - T_0$, tem-se,

$$N_3 = N_2 \exp\left[-\frac{\Delta E_{32}}{k_B(T - T_0)}\right], \quad (\text{A-8})$$

e assim a fração do NAT3 é dada por,

$$f_{32} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta E_{32}}{k_B(T - T_0)}\right]}. \quad (\text{A-9})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493-494, August 1960.
- [2] PEDROTTI, F. L., PEDROTTI, L. S. **Introduction to optics**. 2ed. 1993.
- [3] DEMTRÖDER, W. **Laser spectroscopy 1: Basic Principles**. 5th. Springer Science & Business Media, 2014.
- [4] SOLÉ, J. G. *et al.* **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. WILEY, 2005.
- [5] DWIVEDI, Y., ZILIO, S. Advances in rare earth spectroscopy and applications. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1578-1596, 2014.
- [6] POWELL, R. C. **Physics of Solid State Laser Materials**. New York: Springer, 1998.
- [7] KOECHNER, W., BASS, M. **Solid-State Lasers: A Graduate Text**. New York: Springer, 2003.
- [8] STEIMACHER, A. **Determinação de propriedades térmico-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado-sólido utilizando técnicas de interferometria óptica**. 2004. 100p. Dissertação (mestrado em Física) - Departamento de Física Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2004.
- [9] KARABULUT, M. *et al.* Mechanical and structural properties of phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 288, n. 1-3, p. 8-17, 8/ 2001.
- [10] CAMPBELL, J. H., SURATWALA, T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263-264, n. 0, p. 318-341, 3/1/ 2000.
- [11] BERNESCHI, S. **Microlaser in Rare Earths Doped Glasses**. 2006. 154p. Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettronica, Informatica e delle Telecomunicazioni, - Facoltà di Ingegneria, Università Degli Studi Di Bologna, Bologna, 2006.
- [12] MESSIAS, D. N. *et al.* Thermal and Optical Properties of Yb^{3+} -and Nd^{3+} -Doped Phosphate Glasses Determined by Thermal Lens Technique. **Quantum Electronics, IEEE Journal of**, v. 43, n. 9, p. 751-757, 2007.
- [13] DANTAS, N. *et al.* High Quantum Efficiency of Nd^{3+} Ions in a Phosphate Glass System using the Judd–Ofelt Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 43, n. 4, p. 230-238, 2013/08/01 2013.
- [14] MARTINS, V. M. *et al.* Thermo-optical properties of Nd^{3+} doped phosphate glass determined by thermal lens and lifetime measurements. **Journal of Luminescence**, v. 162, p. 104-107, 2015.

- [15] ANDRADE, A. A. *et al.* Fluorescence quantum efficiency dependent on the concentration of Nd³⁺ doped phosphate glass. **Chemical Physics Letters**, v. 547, n. 0, p. 38-41, 9/21/ 2012.
- [16] JACINTO, C. *et al.* Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 32–35, p. 3582-3597, 9/15/ 2006.
- [17] RAPAPORT, A. *et al.* Temperature dependence of the 1.06-μm stimulated emission cross section of neodymium in YAG and in GSGG. **Applied optics**, v. 41, n. 33, p. 7052-7057, 2002.
- [18] BASS, M. *et al.* The temperature dependence of Nd³⁺ doped solid-state lasers. **IEEE journal of quantum electronics**, v. 39, n. 6, p. 741-748, 2003.
- [19] MENEZES, L. D. S. *et al.* Thermally enhanced frequency upconversion in Nd³⁺-doped fluoroindate glass. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 9, p. 4498-4501, 2001.
- [20] ZHOU, S. *et al.* Optical thermometry based on upconversion luminescence in Yb³⁺/Ho³⁺ co-doped NaLuF₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 588, p. 654-657, 2014.
- [21] JIANG, G. *et al.* Neodymium doped lanthanum oxysulfide as optical temperature sensors. **Journal of Luminescence**, v. 152, p. 156-159, 2014.
- [22] WANG, X. *et al.* Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. **Rsc Advances**, v. 5, n. 105, p. 86219-86236, 2015.
- [23] HOMEYER, E. *et al.* Diamond contact-less micrometric temperature sensors. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 24, p. 243502, 2015.
- [24] FILHO, J. C. *et al.* Thermal window of constant luminescence quantum efficiency of Nd³⁺-doped phosphate glass. **Journal of Luminescence**, v. 180, p. 81-87, 12// 2016.
- [25] PELIÇON, E. *et al.* Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectrometry. **Journal of non-crystalline solids**, v. 304, n. 1, p. 244-250, 2002.
- [26] LIMA, S. *et al.* Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry. **Physical Review B**, v. 60, n. 22, p. 15173, 1999.
- [27] PILLA, V. **Espectroscopia não linear em cristais fluoretos e polianilina**. 2001. 213p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [28] ASTRATH, N. G. C. **Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas**. 2006. 156p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
- [29] PILLA, V. *et al.* Thermal quenching of the fluorescence quantum efficiency in colquiriite crystals measured by thermal lens spectrometry. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 21, n. 10, p. 1784-1791, 2004/10/01 2004.

- [30] BAESSO, M. L. *et al.* Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda-lime glass. **Chemical Physics Letters**, v. 197, n. 3, p. 255-258, 9/11/ 1992.
- [31] LEE, J. D. Química Inorgânica Não Tão Concisa-Tradução da 5^a Ed. **Ed. Edgard Blücher**, 2003.
- [32] MEEK, T. L., ALLEN, L. C. Configuration irregularities: deviations from the Madelung rule and inversion of orbital energy levels. **Chemical Physics Letters**, v. 362, n. 5-6, p. 362-364, 8/26/ 2002.
- [33] MARTINS, V. M. **Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd³⁺, Er³⁺ e Pr³⁺ e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS**. 2013. 280p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- [34] WALSH, B. M. Judd-Olfelt theory: principles and practices. In: (Ed.). **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**: Springer, 2006. p.403-433.
- [35] DIGONNET, M. J. F. **Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded**. 2. CRC Press, 2001.
- [36] WEBER, M. J. **Handbook of lasers**. 2001.
- [37] ROHLING, J. H. **Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio**. 2004. 164p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- [38] STEINKEMPER, H. *et al.* Stark level analysis of the spectral line shape of electronic transitions in rare earth ions embedded in host crystals. **New Journal of Physics**, v. 15, n. 5, p. 053033, 2013.
- [39] SEMWAL, K., BHATT, S. C. Study of Nd³⁺ ion as a Dopant in YAG and Glass Laser. **International Journal of Physics**, v. 1, n. 1, p. 15-21, 2013.
- [40] SARDAR, D. K., YOW, R. M. Stark components of ⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2} and ⁴I_{11/2} manifold energy levels and effects of temperature on the laser transition of Nd³⁺ In YVO₄. **Optical Materials**, v. 14, n. 1, p. 5-11, 2000.
- [41] SVELTO, O., HANNA, D. **Principles of lasers, 4-th ed**: New York, NY, Plenum 1998.
- [42] NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Silício-Sulfatos de Íons Alcalinos**. 2000. 207p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física - Departamento de Física Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 200.
- [43] ALVES, O. L. *et al.* Vidros. **Cadernos Temáticos Química Nova na Ecola**, v. 2, p. 13-24, 2001.
- [44] ZARZYCKI, J. **Gasses and the vitreous state**. Cambridge University Press, 1991.
- [45] ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932/10/01 1932.

- [46] AXINTE, E. Glasses as engineering materials: A review. **Materials & Design**, v. 32, n. 4, p. 1717-1732, 4// 2011.
- [47] YADAV, A. K., SINGH, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 67583-67609, 2015.
- [48] BIH, L. *et al.* Phosphate Glass-glasses as New Energy Density Dielectric Materials. **Procedia Engineering**, v. 83, p. 371-377, 2014.
- [49] KREIDL, N. J., WEYL, W. A. Phosphates in ceramic ware: IV, phosphate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 24, n. 11, p. 372-378, 1941.
- [50] MARTINS, V. M. **Desenvolvimento e caracterização fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terras-raras**. 2009. 150p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- [51] PAUL, A. Chemical Durability of Glass. In: (Ed.). **Chemistry of Glasses**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1982. p.108-147.
- [52] BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263, p. 1-28, 2000.
- [53] CAETANO, M. **Estudo de sistemas vítreos dopados com Er³⁺ visando aplicações em fibras e amplificadores ópticos**. 2013. 157p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- [54] ZANGWILL, A. **Modern electrodynamics**. Cambridge University Press, 2013.
- [55] CAIRD, J. A. *et al.* Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 8, n. 7, p. 1391-1403, 1991/07/01 1991.
- [56] MARTINS, V. M. *et al.* Concentration dependent fluorescence quantum efficiency of neodymium doped phosphate glass matrix. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 12, p. 2491-2494, 12// 2010.
- [57] PÉREZ-RODRÍGUEZ, C. *et al.* Relevance of radiative transfer processes on Nd³⁺ doped phosphate glasses for temperature sensing by means of the fluorescence intensity ratio technique. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 195, p. 324-331, 5// 2014.
- [58] BOETTI, N. G. *et al.* Spectroscopic investigation of Nd³⁺ + single doped and Eu³⁺/Nd³⁺ co-doped phosphate glass for solar pumped lasers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 377, p. 100-104, 10/1/ 2013.
- [59] LEE, E., TAYLOR, E. Compositional effects on the optical and thermal properties of potassium aluminophosphate glasses. **Optical Materials**, v. 27, n. 2, p. 323-330, 2004.
- [60] LI, S. *et al.* The influence of OH groups on laser performance in phosphate glasses. **Chinese Optics Letters**, v. 3, n. 4, p. 222-224, 2005.

- [61] Thorlabs, N-BK7 High Precision Windows. Thorlabs, Disponível em: <https://www.thorlabs.com/images/TabImages/Uncoated_N-BK7_Transmission.xlsx>. Acesso em: 20/01/2017.
- [62] ANDRADE, A. A. *et al.* Evidence of phase transition in Nd³⁺ doped phosphate glass determined by thermal lens spectrometry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 4, p. 1583-1589, 2014.
- [63] LIMA, S. M. *et al.* Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to Nd³⁺-doped fluoride glass. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 21, p. 3220-3222, 2001.
- [64] JACINTO, C. *et al.* Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd³⁺-doped glasses. **Physical Review B**, v. 73, n. 12, p. 125107, 03/14/ 2006.
- [65] CAVALLI, E. *et al.* Luminescence dynamics in Tb³⁺-doped CaWO₄ and CaMoO₄ crystals. **Inorganic chemistry**, v. 49, n. 11, p. 4916-4921, 2010.
- [66] BORUC, Z. *et al.* Temperature and concentration quenching of Tb³⁺ emissions in Y₄Al₂O₉ crystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 532, p. 92-97, 2012.
- [67] ZHANG, L., HU, H. The effect of OH⁻ on IR emission of Nd³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺ doped tetraphosphate glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 63, n. 4, p. 575-579, 4/ 2002.
- [68] ROSEN CWAIG, A., HILDUM, E. A. Nd³⁺ fluorescence quantum-efficiency measurements with photoacoustics. **Physical Review B**, v. 23, n. 7, p. 3301-3307, 04/01/ 1981.
- [69] DE MELLO, J. C. *et al.* An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. **Advanced materials**, v. 9, n. 3, p. 230-232, 1997.
- [70] VIJ, D. **Handbook of applied solid state spectroscopy**. Springer Science & Business Media, 2007.
- [71] HAISCH, C., NIESSNER, R. Light and sound-photoacoustic spectroscopy. **spectrosc eur**, v. 14, n. 5, p. 10-15, 2002.
- [72] BIALKOWSKI, S. **Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis**. John Wiley & Sons, 1996.
- [73] SHELDON, S. J. *et al.* Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Applied Optics**, v. 21, n. 9, p. 1663-1669, 1982/05/01 1982.
- [74] MARTINELLI, M. **Medida de Efeitos Óticos Não-Lineares por Reflexão de Luz Polarizada**. 1998. 171p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [75] ANDRADE, A. A. **Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-scan no estudo dos sólidos dopados**. 2002. 155p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

- [76] MESSIAS, D. N. **Estudo das contribuições térmica e eletrônica na variação do índice de refração de materiais dopados com íons emissores**. 2006. 147p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [77] GORDON, J. P. *et al.* Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 1, p. 3-8, 1965.
- [78] HU, C., WHINNERY, J. R. New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods. **Applied Optics**, v. 12, n. 1, p. 72-79, 1973/01/01 1973.
- [79] SHEN, J. *et al.* A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical Physics**, v. 165, n. 2-3, p. 385-396, 9/15/ 1992.
- [80] _____. Beer-Lambert Law. Braunschweig, Alemanha, Disponível em: <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_I/beerslaw.htm>. Acesso em: 18/02/2017.
- [81] QUIMBY, R. S., YEN, W. M. Photoacoustic measurement of absolute quantum efficiencies in solids. **Optics Letters**, v. 3, n. 5, p. 181-183, 1978/11/01 1978.
- [82] SOBCZYK, M. Temperature-dependent luminescence and temperature-stimulated NIR-to-VIS up-conversion in Nd³⁺-doped La₂O₃-Na₂O-ZnO-TeO₂ glasses. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 119, p. 128-136, 2013.
- [83] JAQUE, D., VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4301-4326, 2012.
- [84] PETRIN, R. R. *et al.* Spectroscopy and laser operation of Nd:ZBAN glass. **Quantum Electronics, IEEE Journal of**, v. 27, n. 4, p. 1031-1038, 1991.
- [85] CASSANJES, F. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- [86] ORLOVSKII, Y. V. *et al.* Oxysulfide optical ceramics doped by Nd³⁺ for one micron lasing. **Journal of Luminescence**, v. 125, n. 1-2, p. 201-215, 7// 2007.
- [87] SUN, T. *et al.* Growth, structure, thermal properties and spectroscopic characteristics of Nd³⁺-doped KGdP₄O₁₂ crystal. **PLoS one**, v. 9, n. 6, p. e100922, 2014.
- [88] ASTRATH, N. *et al.* Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd³⁺-doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 7, p. 073511, 2009.
- [89] PROD'HOMME, L. A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses. **Phys. Chem. Glasses**, v. 1, n. 4, p. 119-122, 1960.
- [90] ASTRATH, N. G. C. *et al.* Time-resolved thermal lens measurements of the thermo-optical properties of glasses at low temperature down to 20 K. **Physical Review B**, v. 71, n. 21, p. 214202, 06/30/ 2005.
- [91] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7th ed. Wiley, New York, 1996.

- [92] SAMPAIO, J. *et al.* Thermal lens versus DTA measurements for glass transition analysis of fluoride glasses. **Journal of non-crystalline solids**, v. 304, n. 1, p. 315-321, 2002.
- [93] ROHLING, J. *et al.* Differential thermal lens temperature scanning approach to glass transition analysis in polymers: application to polycarbonate. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, n. 3, p. 407, 2001.
- [94] SHINDE, K. N. *et al.* Basic mechanisms of photoluminescence. In: (Ed.). **Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting**: Springer, 2012. p.41-59.