

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
GRADUAÇÃO EM LICENCIATURA EM FÍSICA**

**JOSÉ CARLOS DA SILVA FILHO**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA LUMINESCÊNCIA DOS VIDROS  
PAN:Nd<sup>3+</sup> E PANK:Nd<sup>3+</sup> EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

**UBERLÂNDIA – MG  
JAN/2015**

**JOSÉ CARLOS DA SILVA FILHO**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA LUMINESCÊNCIA DOS VIDROS  
PAN:Nd<sup>3+</sup> E PANK:Nd<sup>3+</sup> EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade.

**UBERLÂNDIA – MG  
2015**

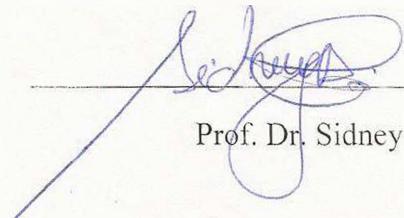
**JOSÉ CARLOS DA SILVA FILHO**

**Estudo da eficiência quântica da luminescência dos vidros PAN: Nd<sup>3+</sup> e PANK: Nd<sup>3+</sup> em função da temperatura.**

TCC apresentado ao Instituto de Física  
da Universidade Federal de Uberlândia,  
como requisito parcial para a obtenção  
do título de licenciado em Física.

  
Prof. Dr. Acácio A. de Castro Andrade (orientador)

  
Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias

  
Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço

30 de Janeiro de 2015.

*“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 Prof. Djalmir Nestor Messias por fornecer as amostras PAN utilizadas neste trabalho.

A todos os professores, técnicos e alunos, dos quais uma grande parte participou de forma indireta influenciando no meu desenvolvimento acadêmico.

Aos professores e amigos que conquistei durante os 2 anos de intercâmbio na Universidade de Coimbra, que me proporcionou um grande desenvolvimento pessoal, cultural e acadêmico.

Aos meus amigos da “república” que me suportam nesses últimos 5 anos, desde que cheguei em Uberlândia.

Aos amigos do X adquiridos durante a graduação, pessoas que passaram pelas mesmas dificuldades e alguns ainda passam, para tentar vencer mais uma etapa nessa vida.

Por último a CAPES, pelo auxílio financeiro durante os dois anos do intercâmbio, e ao CNPq pelas bolsas de iniciação científica durante a graduação.

## ***Resumo***

Neste trabalho, estudamos o efeito da temperatura em vidros fosfatos dopados com Nd<sup>3+</sup>. Tais vidros têm recebido muita atenção dos pesquisadores por apresentarem ótimas propriedades óticas e térmicas e uma alta eficiência quântica quando dopados com neodímio. Porém, estes estudos são, na grande maioria, executados a temperatura ambiente. Aplicando as técnicas do tempo de vida da luminescência e de Lente Térmica, realizamos um estudo do comportamento da eficiência quântica da luminescência em função da temperatura, pelo método do tempo de vida normalizado. As medidas foram efetuadas desde a temperatura ambiente até 250 °C para 2 matrizes fosfatos e foi possível visualizar que a eficiência quântica decresceu 62 % e 74 %, respectivamente, devido a processos de supressão térmica da fluorescência e transferências de energia. Com base no comportamento da eficiência quântica, pode-se conferir um comportamento anómalo entre as temperaturas de 30 °C e 75 °C, em ambas matrizes, devido a uma reorganização na estrutura do material vítreo.

## ***Abstract***

In this work we have studied the effect of temperature in phosphates glasses doped with Nd<sup>3+</sup>. These glasses have been attractive for showing great optics and thermal properties and high quantum efficiency when doped with neodymium. However, these studies are in general carried out at room temperature. Applying the Fluorescence Lifetime and Thermal Lens technique, we made a study on the behaviour of the luminescence quantum efficiency as a function of temperature by the Normalized Lifetime method. The measures were performed from room temperature to 250 °C for 2 phosphate matrices. It was possible to see that the quantum efficiency decreased 62 % and 74 %, respectively, due to processes of the fluorescence thermal quenching and energy transfer. Based on quantum efficiency behaviour, it is possible to visualize an anomalous behaviour between 30 °C and 75 °C, in both matrixes, due to a reorganization in the structure of the glass material.

# Sumário

Agradecimentos . . . . .	ii
Resumo . . . . .	iii
Abstract . . . . .	iv
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS</b>	<b>4</b>
2.1 TERRAS RARAS . . . . .	4
2.1.1 Íon terra rara neodímio, Nd <sup>3+</sup> . . . . .	5
2.2 VIDROS . . . . .	6
2.2.1 Vidros fosfatos . . . . .	7
2.3 EFICIÊNCIA QUÂNTICA . . . . .	8
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>10</b>
3.1 AMOSTRAS MEDIDAS . . . . .	10
3.1.1 PAN . . . . .	10
3.1.2 PANK . . . . .	12
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO . . . . .	13
3.2.1 Tempo de vida da luminescência . . . . .	13

3.2.2 Espectroscópia de Lente Térmica . . . . .	15
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>22</b>
4.1 Tempo de vida da luminescência em função da temperatura nos vidros PAN:Nd <sup>3+</sup> e PANK:Nd <sup>3+</sup> . . . . .	22
4.2 Medidas de Lente Térmica em função da temperatura nos vidros PAN:Nd <sup>3+</sup> e PANK:Nd <sup>3+</sup> . . . . .	25
4.3 Medidas da eficiência quântica em função da temperatura nos vidros PAN:Nd <sup>3+</sup> e PANK:Nd <sup>3+</sup> . . . . .	27
<b>5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>33</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>35</b>

# Listas de Figuras

2.1 Sistema de 4 níveis do íon neodímio. As bolinhas estão fazendo o papel dos elétrons ao ocuparem os níveis. O nível N3 possui mais elétrons que o nível N2, pois é o nível laser e isso ocorre devido a inversão de população. As cores são só para ilustração. . . . .	6
3.1 Curva da absorbância do vidro de 5% Nd <sup>3+</sup> :PAN. Figura editada da Ref.[14]. . . . .	11
3.2 Curva da absorbância do vidro PANK:2%Nd <sup>3+</sup> . . . . .	13
3.3 Aparato experimental do tempo de vida da luminescência. E são espelhos, L são lentes, F é um filtro, A é a amostra, UA é a unidade de aquecimento, D é o detector do sinal e Ch é o chopper (modulador mecânico). . . . .	14
3.4 Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser. Ref. [27]. . . . .	16
3.5 Formação da lente térmica no caso em que a variação do caminho ótico com a temperatura ( $ds/dT$ ) no comprimento de onda do laser de prova é maior que zero, ou seja, a lente formada é convergente, e quando o mesmo é menor que zero, ou seja, a lente formada é divergente. Ref. [22]. . . . .	16
3.6 Representação dos feixes de lasers para o de LT com feixe duplo no modo descasado. Onde $\omega_p$ e $\omega_{oe}$ são os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra respectivamente; $\omega_{op}$ é o raio do laser de prova em sua cintura; z1 é a distância da cintura do feixe de prova até o centro da amostra e z2 é a distância entre o centro da amostra e o detector. Ref. [22]. . . . .	17



4.8 Gráfico dos valores de $\Theta$ obtidos pela LT em função da razão entre os tempos de vida experimentais normalizados pelo tempo de vida da amostra com menos concentração (amostra de referência), $\tau_{ref}$ , para cada $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os erros experimentais em cada ponto são em média $10^{-3}$ e $10^{-5}$ para os eixos $\Gamma(N_t)$ e $\Theta$ , respectivamente. . . . .	28
4.9 Valores das eficiências quântica de luminescência calculadas através do método do tempo de vida normalizado em função da temperatura para cada concentração. (a) Amostra PAN. (b) Amostra PANK. As linhas que ligam os pontos experimentais são guias para os olhos. . . . .	29

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do primeiro laser foi feito por Theodore H. Maiman em 1960 [1]. Isto foi possível devido ao estudo que resultou na criação do Maser [2]. Esses dois aparelhos são fundamentalmente amplificadores ópticos e que possuem a característica da emissão estimulada de fótons, previsto teoricamente por Einstein em 1917, como é discutido por KLEPPNER [3].

Após a descoberta do laser criado por Maiman, que utilizou como meio ativo o Ruby, iniciou-se um processo de estudos para encontrar novos materiais em que fosse possível o desenvolvimento de novos lasers de estado sólido. Nas últimas décadas, materiais sólidos cristalinos ou vidros dopados com íons terras raras têm se tornado uma importante classe de sistemas ópticos atraiendo muita atenção entre os pesquisadores da área. Uma das mais importantes aplicações para esses materiais é a de se tornar meio ativo para laser. Para isto, é importante que a matriz vítreia hospedeira dos íons de terra rara (TR) possua boas propriedades químicas, mecânicas, térmicas e óticas.

Dentre os sólidos o mais viável para as pesquisas foram os vidros, por serem de baixo custo e de fácil produção em alta escala [4], quando comparado aos materiais cristalinos [5]. A vantagem do vidro em relação ao cristal se dá ao inserir os íons TR na matriz hospedeira. Na rede vítreia as linhas de fluorescência, proveniente dos íons, são mais largas devido à falta de um campo cristalino bem definido, o que origina transições fluorescentes que preenche o espectro visível e a região do infravermelho próximo [6]. Dos diferentes vidros estudados e dopados com íons TR, destacam-se os vidros fosfatos dopados com o íon  $\text{Nd}^{3+}$ , as matrizes estudadas nesse trabalho. Essas matrizes têm se tornado importante em aplicações tecnológicas no ramo da ótica, [7]. Isso ocorre

porque essas matrizes possuem ótimas propriedades óticas e térmicas [8,9], porém, possui uma resistência química menor do que os vidros silicatos, mas continua entre as melhores matrizes hospedeiras de íons terras raras, devido a sua alta solubilidade (que seria uma alta quantidade de íons TR para saturar a matrix) [10].

Assim várias pesquisas se comprometem em fazer um estudo das propriedades térmicas e óticas dos Nd-vidros fosfatos, sendo uma das mais importantes a eficiência quântica da fluorescência ( $\eta$ ). Porém, uma grande parte dos estudos desta propriedade são feitas somente à temperatura ambiente [11-15].

No entanto, sabe-se que durante o funcionamento dos lasers, o material ativo sofre um aumento de temperatura, o que pode causar modificações nas suas propriedades interferindo na performance do laser, principalmente na luminescência e propriedades mecânicas do material [16]. Porém, a quantidade de trabalhos que buscam encontrar  $\eta$  em função da temperatura é quase escasso na literatura. LIMA [17], PILLA [16,18] e PETRIN et al [19] apresentaram um estudo da eficiência quântica, da difusividade térmica e da absorção ótica em função da temperatura, sendo os dois primeiros autores para vidros fluoretos, enquanto o último autor para o tempo de vida da luminescência do estado metaestável do vidro Nd:ZBAN. Sendo assim, espera-se que com os vidros fosfatos PAN e PANK desse trabalho,  $\eta$  tenha um comportamento parecido com os vidros fluoretos, o qual decresceu com a temperatura, visto que possuem algumas propriedades térmicas semelhantes [7,11].

Portanto, é objetivo desse trabalho averiguar quais os efeitos da temperatura na eficiência quântica da fluorescência nos vidros fosfatos PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup>, utilizando as técnicas espectroscópicas da Lente térmica resolvida no tempo [20] e tempo de vida da luminescência. Estudos anteriores que envolveram essas matrizes relatam uma dependência de  $\eta$  em função da concentração do íon dopante [12,14]. Vale ressaltar que os estudos que utilizaram as matrizes vítreas PAN e PANK como objeto de estudos são ainda poucos [12,14,15,21-24] e nenhum relatou sua dependência com a temperatura.

Para apresentar os resultados obtidos, este trabalho foi separado da seguinte forma:

No capítulo 2 descrevemos os conceitos teóricos envolvidos nas propriedades que pretendemos estudar. São apresentados as características dos íons terras raras e as propriedades dos vidros fosfatos - vidros utilizados nesse trabalho. Também, é discutida a eficiência quântica da luminescência.

O capítulo 3 descreve os materiais e métodos experimentais utilizados. São explicadas as técnicas de Lente térmica e do tempo de vida da luminescência, ambas em função da temperatura. Também é apresentado o método do tempo de vida normalizado utilizado para encontrar a eficiência quântica em função da temperatura.

No capítulo 4 discutimos os resultados obtidos para a eficiência quântica dos vidros PAN e PANK dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  em função da temperatura, com base no conhecimento teórico apresentado e das medidas do tempo de vida e da LT.

No capítulo 5 é apresentado a conclusão do trabalho e as perspectivas futuras e por último as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

# Capítulo 2

## CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo são apresentadas as seguintes informações: Características dos íons terra rara, em especial, as características espectroscópicas do íon Nd<sup>3+</sup>, discussão sobre as propriedades das matrizes de vidros fosfatos que foi utilizado nesse trabalho e por fim, discussão sobre eficiência quântica da fluorescência, foco principal desse trabalho e um dos parâmetros mais importantes na caracterização de materiais com intuito de se tornarem meio ativo para laser.

### 2.1 TERRAS RARAS

As terras raras<sup>1</sup> possuem uma história rica em inovação, sendo esses elementos objetos de estudo de um grande número de cientistas. Materiais dopados com esses íons apresentam excelentes propriedades, como o fato de absorverem e emitirem sob um comprimento de onda estreito, tempos de vida dos estados excitados longos, eficiências quânticas que tendem a ser altas, exceto em soluções aquosas, e linhas de emissão que compreende o visível e infravermelho próximo [25].

O termo terra rara (TR), é um termo impróprio, porque foi dado devido a dificuldade encontrada de separar os óxidos terras raras dos outros minerais, quando encontrados na natureza. Porém, após ser dominada a técnica de separação desses minerais, com o intuito de obtê-los puros, percebeu-se que esses elementos considerados “terrás raras” são abundantes na natureza, com exceção do promécio, do que muitos outros elementos [26].

---

<sup>1</sup>As terras raras correspondem aos elementos do lantânio (La) ao lutécio (Lu), entre os quais se incluem o ítrio (Y) e o escândio (Sc).

As propriedades dos TR são semelhantes, devido a sua configuração eletrónica, em que todos possuem como camada completa o gás raro xenônio, opticamente inativa, acrescentando o nível  $6s^2$  e uma ocupação variável do nível  $4f$  (com exceção do elemento La, que não possui nenhum elétron no orbital  $f$ ), que é preenchida sucessivamente, a medida que o número atômico aumenta. Com essa configuração os íons TR são neutros. Quando estão na forma de íons, eles apresentam estados de oxidação +2, +3 e +4, mas em geral a valência (+3) é a forma mais estável e abundante desses sólidos [5].

### 2.1.1 Íon terra rara neodímio, $\text{Nd}^{3+}$

Dentre os íons trivalentes terras raras, o íon que mais se destacou foi o íon  $\text{Nd}^{3+}$ . Ele foi o primeiro íon a ser usado em meio ativo de laser e continua sendo o mais bem sucedido por ter sido incorporado pelo menos 100 matrizes hospedeiras [5]. Por esse motivo é interessante encontrar novas matrizes que possa intensificar os efeitos do íon  $\text{Nd}^{3+}$  como dopante. O elemento Neodímio, Nd na tabela periódica, possui numero atómico 60 e a seguinte configuração eletrónica,  $[\text{Xe}] \ 4f^4 6s^2$ . Ele assim como os outros TR possui oxidações +2, +3 e +4, mas na amostra deste trabalho foi utilizada o de valência +3, devido ao seu potencial em várias áreas de aplicação.

O interesse pelo  $\text{Nd}^{3+}$  ocorre devido ao sistema de 4 níveis que ele possui quando inserido numa matriz vítreia ou em um cristal. Num sistema laser de 4 níveis, o íon  $\text{Nd}^{3+}$  é bombeado para um nível de energia superior ao estado fundamental ( $N4$ ), cujo tempo de vida seja curto ( $10^{-9}\text{s}$ ). A população de elétrons antes nesse nível decai para o nível  $N3$  ( ${}^4F_{3/2}$ ), um estado metaestável (cujo tempo de vida é longo, sendo útil para promover ação laser). O nível  $N3$  então se torna o nível laser mais alto. Sendo assim, desse nível ocorre transições estimuladas para os níveis ( ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{15/2}$ )  $N2$ , que se encontram em estados de energias superior ao nível  $N1$  (estado fundamental,  ${}^4I_{9/2}$ ), conforme a fig. 2.1. É necessário que o decaimento dos elétrons dos níveis em  $N2$  para  $N1$  seja mais rápido de que no nível  $N3$ , para manter a inversão de população entre os níveis lasers  $N3$  e  $N2$ , gerando um ganho de energia e uma maior potência do laser. Os decaimentos entre os níveis  $N4 - N3$  e  $N2 - N1$  são por meio não radiativo.

Dentre as possíveis transições entre o nível  ${}^4F_{3/2}$  e os níveis  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$  e

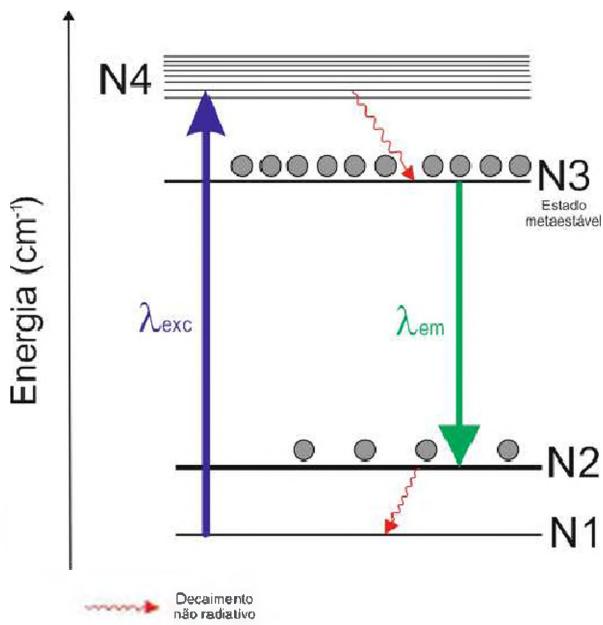


Figura 2.1: Sistema de 4 níveis do íon neodímio. As bolinhas estão fazendo o papel dos elétrons ao ocuparem os níveis. O nível N3 possui mais elétrons que o nível N2, pois é o nível laser e isso ocorre devido a inversão de população. As cores são só para ilustração.

$^4I_{15/2}$ , a transição  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  é a mais eficiente e ocorre em torno de 1060 nm [27], sendo que em geral nos vidros dopados com Nd ocorrem variações entre 1054-1064 nm [28], devido às diferenças nas propriedades mecânicas e químicas de cada matriz hospedeira.

## 2.2 VIDROS

Os vidros<sup>2</sup> são materiais conhecidos há bastante tempo e por várias gerações de pessoas do mundo, sendo considerado por cientistas como um dos materiais mais antigos do mundo [30,31]. Segundo ZARZYCKI [31], o vidro é um sólido não cristalino, obtido pelo congelamento de um líquido sem se cristalizar, que apresenta o fenômeno de transição vítreia,  $T_g$ . Por ele ser um sólido não cristalino, isso indica que seus átomos estão dispostos de maneira desordenada, quando comparado aos átomos de um sólido cristalino que possuem uma ordem [32].

<sup>2</sup>Pode encontrar com mais detalhes sobre óxidos formadores nas referências [31,32].

### 2.2.1 Vidros fosfatos

Dentre a vasta classe de vidros criados nas últimas décadas, com o intuito de se tornarem meio ativo para laser, os vidros fosfatos são os mais estudados. Esses vidros são obtidos utilizando como base o elemento formador<sup>3</sup> pentóxido de fósforo, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Eles são os mais comuns e o maior volume de massa de vidro para laser produzido hoje em dia [7]. Isso ocorre porque essas matrizes possuem ótimas propriedades óticas e térmicas [8,9], valores elevados de expansão térmica e baixas temperaturas de fusão, quando comparados com os vidros silicatos e boratos [21], e apresenta boas qualidades óticas como alta transparência, durabilidade e resistência ao ataque de água [22]. Porém, possui uma resistência química menor do que os vidros silicatos, mas continua entre as melhores matrizes hospedeiras de íons terras raras, devido a sua alta solubilidade [10]. Em relação com os vidros silicatos, os vidros fosfatos possuem D e K menor, porém, semelhante aos fluoretos e calcogenetos [7,11].

Do ponto de vista somente dos vidros fosfatos é possível encontrar que as propriedades térmicas como D, K e  $ds/dT$  para a grande maioria são similares, o que significa que esses parâmetros são liderados pelos componentes que compõe essas matrizes [11]. Dentre as várias matrizes vítreas hospedeiras, esses vidros podem armazenar energia ótica em maiores densidades do que em outras matrizes [33] e quando dopados com íon Nd<sup>3+</sup>, eles apresentam alta eficiência quântica da fluorescência [11-15]. Devido a essas características é possível notar a grande atenção de pesquisadores pelo enorme número de trabalhos que envolve o Nd<sup>3+</sup> nessas matrizes [79,11-15,21-23,33-36], por ser de fácil aplicação no âmbito tecnológico, principalmente no campo da ótica, em laser, fibras ópticas e amplificadores ópticos [24]. No entanto, pesquisas que buscam o estudo das propriedades térmicas e óticas dessas matrizes são feitas à temperatura ambiente, enquanto trabalhos que envolvam tais propriedades em função da temperatura [23], são difíceis de encontrar na literatura. Pode encontrar com mais detalhes sobre óxidos formadores nas referências [31,32].

## 2.3 EFICIÊNCIA QUÂNTICA

A eficiência quântica da fluorescência ( $\eta$ ) é uma das propriedades mais importante de materiais fluorescentes, e é definida como a razão entre a luz absorvida e emitida, sendo o seu valor dado em percentagem [37]. Porém, usualmente a definem como a razão entre a taxa de emissão radiativa ( $W_{rad}$ ) e a taxa total de emissão ( $W_{total}$ ) de um dado nível dada por

$$\eta = \frac{W_{rad}}{W_{total}} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (2.1)$$

O interesse por essa grandeza aparece sempre em processos que a luz é convertida de alguma maneira. Em matrizes vítreas dopadas com íons TR com o intuito de tornarem meio ativo para laser, precisam que seus íons sejam ativos, para que num processo de bombeamento eles possam absorver os fótons bombeado excitando os elétrons do nível fundamental para o nível laser de energia superior. Esse bombeamento será o maior possível dependendo do material do meio ativo, devido ao fato de algumas matrizes hospedeiras não possuírem excelentes propriedades mecânicas e fototérmicas [5].

O valor de  $\eta$  pode ser reduzido devido a processos não-radiativos, transições multi-fônons e transferências de energia [7,13]. Estão relacionados a esses processos a dependência de  $\eta$  em função da concentração dos íons TR, em específico o Nd<sup>3+</sup> [11-15,17,37]. Outro fator que pode influenciar o valor de  $\eta$  é a temperatura [17,18], pois o seu aumento provoca geração de calor na amostra. O aumento da emissão não-radiativa afeta significativamente no processo da emissão laser e consequentemente nas propriedades óticas do material, dentre elas  $\eta$  [4,15,34].

A determinação da eficiência quântica da fluorescência poder ser feita utilizando métodos que tem como base a técnica da Lente Térmica, como a técnica do tempo de vida normalizado, provando que ela é sensível, versátil e uma poderosa ferramenta de caracterização ótica de materiais [11]. Porém, para sólidos a determinação de  $\eta$  tem mostrado ser difícil, devido aos resultados controversos na literatura [38]. Dentre essas técnicas destaca-se o método da lente térmica multi comprimento de onda [39,40], método da amostra referência [38], o método do tempo de vida normalizado [40,41] e o método utilizando a técnica de fotoacústica [42].

Nesse trabalho será utilizado o método do tempo de vida normalizado, que será descrito no próximo capítulo, esse método tem a vantagem pois não precisa mais de um  $\lambda_{exc}$  ou amostra de referência como utilizado por JACINTO *et al* [38].

# Capítulo 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão apresentadas as amostras medidas e as técnicas de caracterização fototérmicas utilizadas.

### 3.1 AMOSTRAS MEDIDAS

Foram efetuadas medidas em vidros sintetizados pelo protocolo de fusão de composição nominal dando origem as matrizes de vidros fosfatos: **PAN** ( $40P_2O_5 \cdot 20Al_2O_3 \cdot 40Na_2O$ ) (mol%) e **PANK** ( $40P_2O_5 \cdot 20Al_2O_3 \cdot 35Na_2O \cdot 5K_2O$ ) (mol%), ambas dopadas com o óxido terra rara  $Nd_2O_3$ . A amostra PAN foi fornecida pelo Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias do Infis - UFU e ambas matrizes foram fabricadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade de Uberlândia.

#### 3.1.1 PAN

As quantidades e os cálculos efetuados para cada componente químicos utilizado na matriz vítreia PAN dopada com  $Nd^{3+}$ , assim como, o procedimento utilizado para sintetizá-la, podem ser encontradas com mais detalhes em [21,24].

Foram sintetizados cinco vidros pelo protocolo de fusão de composição nominal, dando origem a uma nova matriz de vidro fosfato PAN<sup>1</sup> ( $40P_2O_5 \cdot 20Al_2O_3 \cdot 40Na_2O$ ) (mol%), dopado com  $Nd_2O_3$ , resultando em  $PAN + xNd_2O_3$  ( $x = 1; 2; 3; 4; 5$  (wt%)). Esse

<sup>1</sup>Essa matriz foi relatada pela primeira vez por MARTINS [21] usado como dopante  $Nd^{3+}$  e posteriormente por CAETANO [24] com detalhes sobre as propriedades térmicas e óticas da matriz, sendo o dopante  $Er^{3+}$ .

sistema vítreo resultou da combinação do óxido formador de rede  $P_2O_5$  com o óxido modificador de rede  $Na_2CO_3$  que se torna  $Na_2O$  (quando levado a altas temperaturas, pois o gás carbônico se desprende do  $Na_2CO_3$  e é liberado na atmosfera) 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, sendo necessário utilizar o óxido  $Al_2O_3$  que diminui a higroscopicidade, aumenta a durabilidade química e mecânica do vidro. O óxido  $Na_2O$  reduz o ponto de fusão e aumenta a homogeneidade do sistema vítreo pela redução de defeitos e bolhas. A tabela 3.1 mostra os valores da espessura das amostras e suas respectivas absorções obtidas em 514 nm.

Tabela 3.1: Composição, concentração e espessura das amostras de vidro fosfato PAN:Nd<sup>3+</sup> preparadas pelo método da fusão.

Vidro fosfato PAN + xNd <sup>3+</sup> (wt%)	Concentração	Espessura (cm)	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
(40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 40Na <sub>2</sub> O)	x = 1	0.100 ± 0.005	0.793 ± 0.040
	x = 2	0.140 ± 0.005	1.113 ± 0.040
	x = 3	0.145 ± 0.005	1.368 ± 0.047
	x = 4	0.145 ± 0.005	1.755 ± 0.061
Preparação: Ref. [21,24]	x = 5	0.150 ± 0.005	1.994 ± 0.066

A fig. 3.1 apresenta a curva de absorbância da amostra de 5% Nd<sup>3+</sup>:PAN. Os comprimentos de onda relacionados aos 6 picos mais intensos são 510, 524, 584, 746, 803 e 874 nm. Esses comprimentos de ondas são os mesmos para as outras amostras, a única diferença está na intensidade dos picos, pois com o aumento da concentração dos íons de Nd<sup>3+</sup> as amostras possuem uma maior capacidade de absorção.

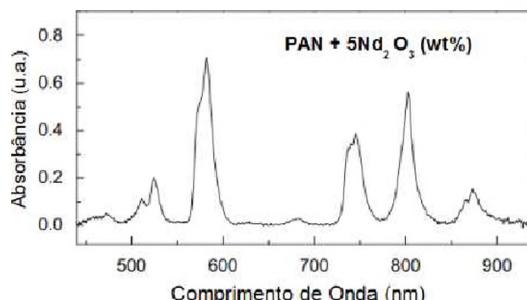


Figura 3.1: Curva da absorbância do vidro de 5% Nd<sup>3+</sup>:PAN. Figura editada da Ref.[14].

### 3.1.2 PANK

As quantidades e os cálculos efetuados para cada componente químicos utilizado na matriz vítreia PANK dopada com Nd<sup>3+</sup>, assim como, o procedimento utilizado para sintetizá-la, podem ser encontradas com mais detalhes em [23,24]. Em [24], a dopagem é feita com o íon terra rara Érbio, sendo essa a única diferença.

Foram sintetizados seis vidros pelo protocolo de fusão de composição nominal dando origem a uma nova matriz de vidro de fosfato PANK<sup>2</sup> ( $40P_2O_5 \cdot 20Al_2O_3 \cdot 35Na_2O \cdot 5K_2O$ ) (mol%), dopado com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultando em PANK + xNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x= 1; 2; 3; 4; 5; 6 (wt%)). O sistema vítreo resultou da combinação do óxido formador de rede P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com os óxidos modificadores de rede Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O e um óxido intermediário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O óxido P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é oticamente transparente e aumenta a estabilidade térmica. O óxido Na<sub>2</sub>O reduz o ponto de fusão e aumenta a homogeneidade do sistema vítreo pela redução de defeitos e bolhas. Os óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O são adicionados para aumentar a resistência química, reduzindo o grupo hidroxila (OH)<sup>-</sup> e melhorar propriedades mecânicas. A tabela 3.2 mostra os valores da espessura das amostras e suas respectivas absorções obtidas em 514nm.

Tabela 3.2: Composição, concentração e espessura das amostras de vidro fosfato PANK:Nd<sup>3+</sup> preparadas pelo método da fusão.

Vidro fosfato PANK + xNd <sup>3+</sup> (wt%)	Concentração	Espessura (cm)	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
( $40P_2O_5 + 20Al_2O_3 + 40Na_2O + 5K_2O$ )	x = 1	$0.256 \pm 0.005$	$0.290 \pm 0.006$
	x = 2	$0.260 \pm 0.005$	$0.549 \pm 0.011$
	x = 3	$0.255 \pm 0.005$	$0.750 \pm 0.015$
	x = 4	$0.250 \pm 0.005$	$1.030 \pm 0.021$
	x = 5	$0.255 \pm 0.005$	$1.540 \pm 0.030$
Preparação: Ref. [23,24]	x = 6	$0.245 \pm 0.005$	$1.828 \pm 0.037$

A fig. 3.2 apresenta a curva de absorbância do vidro 2% Nd<sup>3+</sup>:PANK. Os comprimentos de onda dos 5 picos mais intensos são 514, 525, 582, 746 e 803 nm. Esses comprimentos de ondas são os mesmos para as outras concentrações, sendo a única

<sup>2</sup>Essa matriz foi relatada pela primeira vez por ANDRADE [12] usado como dopante Nd<sup>3+</sup> e posteriormente por CAETANO [24] com detalhes sobre as propriedades térmicas e óticas da matriz, sendo o dopante Er<sup>3+</sup>.

diferença a intensidade dos picos.

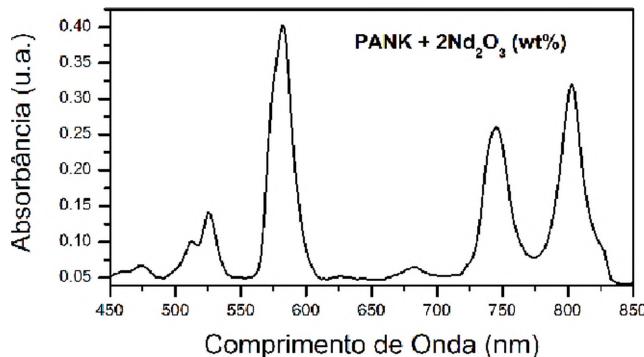


Figura 3.2: Curva da absorbância do vidro PANK:2%Nd<sup>3+</sup>.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.2.1 Tempo de vida da luminescência

Os íons TR neodímio quando inseridos em matrizes vítreas, possuem características que faz com que o conjunto se torne um bom meio ativo para laser. Isso ocorre pelo fato deste íon possuir uma transição laser muito eficiente em torno de 1060 nm, conforme descrito no capítulo 2. Porém, para que o laser tenha uma boa performance, o meio ativo deve absorver a energia da fonte externa ficando no estado excitado e reemitir isso como uma luz de comprimento de onda de laser [4]. Esse processo de emissão é chamado de luminescência, que engloba a fluorescência e a fosforescência.

De acordo com a Fig. 2.1, quando os elétrons do estado fundamental são bombeados para um nível de energia superior N4, eles decaem rapidamente para um estado metaestável,  $^4F_{3/2}$ . Para que ocorra a transição eletrônica de  $^4F_{3/2}$  para os demais níveis de energia ou o nível fundamental, só poderá ocorrer de acordo com as regras de seleções, pois há algumas transições que são proibidas. Assim sendo, os elétrons permanecem por um tempo de vida médio maior nesse estado do que o tempo de vida nos demais estados excitados não metaestáveis [5,22].

Para calcular o tempo de vida médio, do nível eletrônico metaestável  $^4F_{3/2}$ ,

utilizou-se a configuração experimental descrita na Fig. 3.3. Foi utilizado como excitação, um laser de argônio, operando em 514 nm. A montagem se dá então da seguinte forma: o feixe do laser de excitação sai do tubo do laser de argônio e encontra o espelho E1. O feixe é refletido em direção a duas lentes convergentes L1 e L2. No meio das duas lentes está localizado um chopper (modulador mecânico), ch, que controla o tempo de exposição da amostra com o feixe de excitação, cuja frequência é variada de acordo com o tempo de resposta da amostra, sendo que nesse trabalho foi utilizado 300 Hz. A luz emitida pela amostra é colimada pela lente L3 e focalizada no sistema de detecção D, depois de passar pelo filtro F, que tem o objetivo de filtrar os comprimentos de onda referente à luz da fonte de excitação. Na sequência o sinal lido pelo detector é interpretado pelo osciloscópio digital e é transferido para um computador onde é feita a análise dos dados.

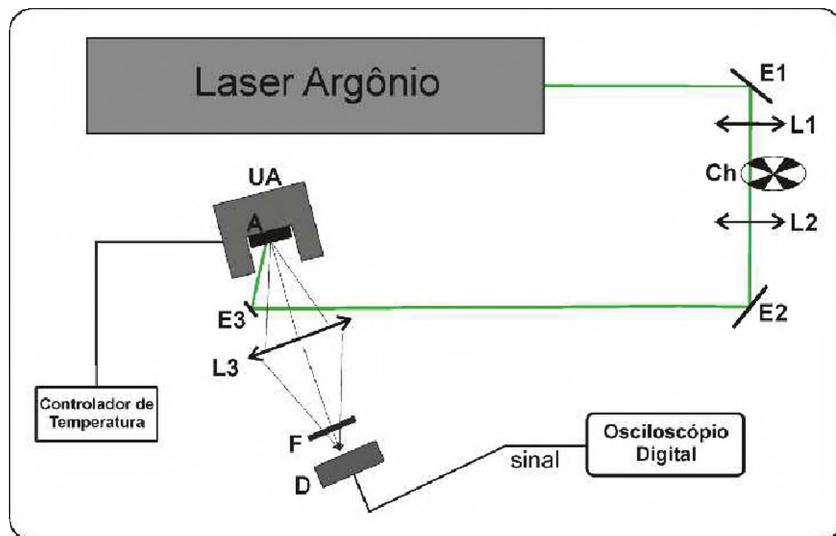


Figura 3.3: Aparato experimental do tempo de vida da luminescência. E são espelhos, L são lentes, F é um filtro, A é a amostra, UA é a unidade de aquecimento, D é o detector do sinal e Ch é o chopper (modulador mecânico).

A UA permite uma variação de temperatura num intervalo dos 25 °C até os 500 °C. Isso é importante, pois algumas propriedades sofrem alterações que podem influenciar no processo de luminescência do material em análise, dentre eles o  $\tau_{exp}$ , que afeta diretamente na eficiência quântica do material.

Sendo assim, se faz necessária uma equação que relaciona  $\tau_{exp}$  vs T e que possa ajustar os dados. Ela foi proposta por PETRIN et al [19], num estudo em função da

temperatura na matriz vítreia ZBAN dopado com neodímio, dado por [4,19]

$$\tau_{exp}^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1} \quad (3.1)$$

$$\tau_{exp}^{-1} = \tau_R^{-1} + \gamma [\exp(\Delta E/KT) - 1]^{-1} \quad (3.2)$$

onde  $\tau_{NR}^{-1} = \gamma [\exp(\Delta E/KT) - 1]^{-1}$  é o tempo não-radiativo,  $\tau_R^{-1}$  é o tempo de vida radiativo referente à menor temperatura antes do inicio do aquecimento, K é a constante de Boltzmann,  $\Delta E$  é a energia entre dois níveis acoplados. Esses níveis estão em equilíbrio térmico devido à absorção direta de fôons e processos de emissão entre eles. O parâmetro  $\gamma$  é o de interação íon-íon (Nd-Nd) que está relacionado ao “concentration quenching”, o qual o seu aumento afeta num decréscimo do valor de  $\tau_R^{-1}$  e acréscimo no valor de  $\tau_{NR}^{-1}$ .

### 3.2.2 Espectroscópia de Lente Térmica

#### 3.2.2.1 A Técnica da Lente Térmica

O efeito da LT foi primeiramente reportado por Gordon e colaboradores em 1965, assim como o modelo parabólico para explicar tal fenômeno [44]. Este fenômeno trata-se de um efeito de lente produzido por um aquecimento local na amostra devido um feixe laser. Como a intensidade do efeito é proporcional à energia absorvida, tem-se então, uma técnica sensível de detecção de absorções muito pequena. Tal efeito ocorre devido a refração da luz, pelo fato do feixe laser de excitação ter um perfil gaussiano, como mostra a fig. 3.4 [27].

É possível ver que a variação das cores ocorre com o aumento do raio, o que indica um decréscimo no valor da intensidade luminosa. Portanto, a diferença de energia em forma radial, a parte 2D da Fig. 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, que irá depender do material. Esse desvio poderá ser devido a formação de uma lente convergente ( $ds/dT > 0$ ) ou divergente ( $ds/dT < 0$ ), conforme a fig. 3.5.

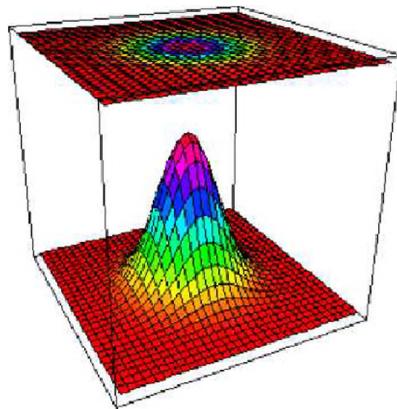


Figura 3.4: Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser. Ref. [27].

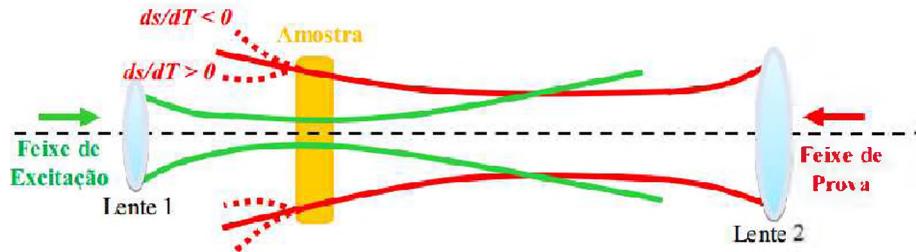
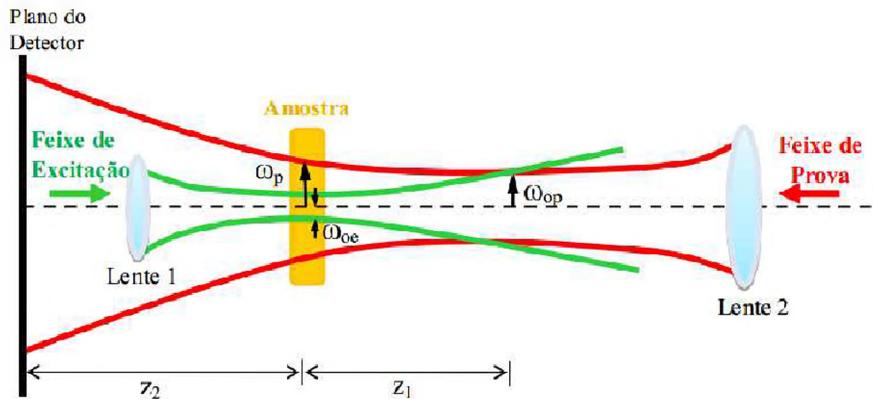


Figura 3.5: Formação da lente térmica no caso em que a variação do caminho ótico com a temperatura ( $ds/dT$ ) no comprimento de onda do laser de prova é maior que zero, ou seja, a lente formada é convergente, e quando o mesmo é menor que zero, ou seja, a lente formada é divergente. Ref. [22].

Durante os anos seguintes a 1965 houve alterações no modelo para explicar o efeito da LT, sendo apresentados trabalhos utilizando a configuração de um único feixe laser ou dois feixes (um de excitação e outro de prova) de mesmo tamanho e na mesma posição [45,46], buscando uma técnica que fosse sensível e de fácil operação para não danificar as amostras. Dentre esses, o modelo que se destacou e se tornou o mais geral e sensível para LT foi desenvolvido por Shen et al em 1992 [47], que aperfeiçoaram a configuração experimental para um modelo que utiliza dois feixes de laser de cinturas diferentes, ou seja, tamanhos dos feixes diferentes na amostra, chamado do modo descasado, fig. 3.6.

Para esse modelo Shen et al apresentaram uma expressão resolvida no tempo para a intensidade no centro do feixe de prova no campo distante causado pela LT, de



**Figura 3.6:** Representação dos feixes de lasers para o de LT com feixe duplo no modo descasado. Onde  $\omega_p$  e  $\omega_{oe}$  são os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra respectivamente;  $\omega_{op}$  é o raio do laser de prova em sua cintura;  $z_1$  é a distância da cintura do feixe de prova até o centro da amostra e  $z_2$  é a distância entre o centro da amostra e o detector. Ref. [22].

acordo com a teoria de difração de Kirchoff, dada por [47,48]

$$I(t) = I(0) \cdot \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \cdot \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \cdot \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right\}^2 \quad (3.3)$$

onde  $m = \omega_p / \omega_{oe}$ ,  $\omega_p$  e  $\omega_{oe}$  são os raios do feixes de prova e de excitação na amostra,  $V = z_1/z_c$ , quando  $z_2 \gg z_c$ ,  $z_1$  é a distância entre a amostra e a cintura do feixe do laser de prova,  $z_c = \pi \omega_{op}^2 / \lambda_p$  é o parâmetro confocal do feixe de prova,  $\omega_{op}$  é o menor raio do feixe de prova,  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova,  $t_c = (\omega_{oe}^2)/4D$  é o tempo característico de formação da lente térmica e  $D$  é a difusividade térmica. Os parâmetros  $m$  e  $V$  são obtidos de acordo com a geometria do experimento, de acordo com a fig. 3.6. O termo  $I(0)$  é o valor de  $I(t)$  quando  $t$  ou  $\theta$  é zero, sendo  $\theta$  proporcional a diferença de fase induzida no feixe de prova após o mesmo ter atravessado a amostra e é expresso por [41,47]

$$\theta = -\frac{P\alpha L_{eff}}{k\lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right) \varphi \quad (3.4)$$

onde  $P$  é a potência do laser de excitação,  $\alpha$  é a absorção óptica no comprimento de onda do laser de excitação,  $L_{eff} = \alpha^{-1} \cdot (1 - e^{-\alpha L})$  é a espessura efetiva da amostra,  $k$  é a condutividade térmica, calculada por  $k = \rho D_c$ , no qual  $\rho$  é a densidade da amostra e  $c$

é o calor específico da amostra,  $ds/dT$  é a variação do caminho ótico conforme a temperatura se altera e  $\phi$  é a fração de energia absorvida da amostra e que se transformou em calor.

A eq. (3.4) normalmente é escrita em função da potência absorvida,  $P_{abs} = P\alpha L_{eff}$ , ficando escrita como [38]

$$\Theta = -\frac{\theta}{P\alpha L_{eff}} = \frac{1}{k\lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right) \varphi = C\varphi \quad (3.5)$$

onde  $C = (k\lambda_p)^{-1}(ds/dT)$  é uma constante que depende do comprimento de onda do feixe de prova e  $\Theta$  é o sinal da lente térmica normalizado pela potencia absorvida. A eq. (3.5) descreve que o sinal da lente térmica está relacionado com a taxa de energia que é convertida em calor. Em amostras não luminescentes, ou seja, que não há processos com emissão radiativas, toda a energia absorvida é convertida em calor, indicando que  $\phi = 1$ . No entanto, se as amostras forem luminescentes, haverá emissões radiativas e não-radiativas (devido as impurezas das amostras, interações entre os íons dopantes e etc.), do seu nível emissor, assim a relação passa a ser escrita por [41,48]

$$\phi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (3.6)$$

em que  $\lambda_{exc}$  é o comprimento de onda de excitação,  $\langle \lambda_{em} \rangle$  é o comprimento de onda médio de emissão e  $\eta$  é a eficiência quântica da fluorescência definida no capítulo anterior, que é nula no caso de amostras não luminescentes.

### 3.2.2.2 Método do Tempo de Vida Normalizado

Como foi dito no capítulo anterior,  $\eta$  pode ser calculado usando a técnica LT por meio do método do tempo de vida normalizado (Normalized Time, NT), apresentado em 2006 por Jacinto et al [41]. Esse método tinha sido proposto anteriormente por Quimby e Yen [49], num experimento de fotoacústica.

Por esse método a eficiência quântica da fluorescência é obtida por meio das medidas do sinal fototérmico e o tempo de vida da fluorescência,  $\tau_{exp}$ , numa coleção

de amostras com diferentes concentrações de íons dopantes em uma mesma matriz vítreia. Isso é possível pois  $\eta$  e  $\tau_{exp}$  são fortemente dependentes da concentração de íons na matriz hospedeira. A esse efeito que relaciona a interação entre os íons de mesma espécie, denomina-se em inglês “concentration quenching”.

Como definido no capítulo anterior,  $\eta$  é a razão entre a taxa de emissão radiativa e a taxa total de emissão de um dado nível, que de acordo com [49] pode ser escrita como  $\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$ , uma relação que envolve os tempos de vida experimental e radiativos, em que  $\tau_{rad}$  independe da concentração dos íons dopantes. Sendo assim, dadas duas amostras do mesmo material em um conjunto com várias concentrações, com concentrações N e R, respectivamente, pode-se escrever uma relação para as eficiências quânticas, da seguinte forma [22,49]:

$$\eta_N = \frac{\tau_N}{\tau_{rad}} \quad (3.7)$$

$$\eta_R = \frac{\tau_R}{\tau_{rad}} \quad (3.8)$$

$$\frac{\eta_N}{\eta_R} = \frac{\tau_N}{\tau_{rad}} \frac{\tau_{rad}}{\tau_R} \quad (3.9)$$

$$\eta_N = \eta_R \frac{\tau_N}{\tau_R} = \eta_R \Gamma(N_t) \quad (3.10)$$

onde  $\Gamma(N_t) = \tau_N/\tau_R$  é o parâmetro do tempo de vida normalizado, em que  $N_t$  está relacionado as diferentes concentrações devido a quantidade de íons presente na matriz, e  $\eta_R$  é a eficiência quântica da fluorescência de uma das amostras do conjunto, que no caso é a amostra R, cujo tempo de vida é dado por  $\tau_R$ . Utilizando as equações (3.5), (3.6) e (3.10), consegue-se obter uma relação linear entre o sinal de LT normalizado pela potência absorvida,  $\Theta$ , e o parâmetro do tempo de vida normalizado  $\Gamma(N_t)$ , que é dada por [22,49]

$$\Theta(N_t) = C [1 - \eta_R \Gamma(N_t)] \quad (3.11)$$

onde C é a mesma constante da eq. (3.5). A equação (3.11) indica que os valores de C e  $\eta_R$  são obtidos após o ajuste do gráfico  $\Theta(N_t)$  vs  $\Gamma(N_t)$ , determinados pelas medidas utilizando as técnicas da LT e tempo de vida da luminescência, respectivamente.

Com o valor de C podemos calcular o valor de  $ds/dT$  desde que k da amostra seja

conhecido. Com o valor de  $\eta_R$  (que será a eficiência quântica da amostra tomada como referência) é possível obter a eficiência quântica de todas as amostras com diferentes concentrações, pela relação

$$\eta(N_t) = \eta_R \Gamma(N_t) \quad (3.12)$$

Porém, a única maneira para que esse cálculo seja possível é efetuando medidas do tempo de vida da luminescência do nível  $^4F_{3/2}$ , conforme descrito pelo procedimento da subseção anterior.

O procedimento descrito é utilizado para uma única temperatura. Portanto, para uma análise em função da temperatura deve-se obter diferentes valores da constante C e  $\eta_R$ . Ou seja, se for feita 10 variações de temperatura, obterá 10 valores distintos para C e  $\eta_R$ , que por meio da eq. (3.12) obtêm-se as eficiências quânticas para as outras concentrações. Sendo assim, é possível confirmar se há um comportamento de  $\eta$  em função da temperatura.

### 3.2.2.3 Montagem Experimental da técnica da Lente Térmica

Na fig. 3.7 é apresentada a configuração experimental da técnica de LT no modo descasado que foi utilizada neste trabalho. Foi utilizado um laser de He-Ne, como laser de prova, operando em 632.8 nm e como laser de excitação, um laser de Ar<sup>+</sup>, operando em 514 nm. A montagem se dá então da seguinte forma: o feixe do laser de excitação é conduzido até a amostra pelos espelhos E1 e E2 sendo focalizado por uma lente convergente (L4) de foco f. A amostra, colocada dentro da unidade de aquecimento (UA), é posicionada na cintura do feixe de excitação, cuja intensidade é máxima, e ligeiramente deslocada da cintura do feixe do laser de prova, conforme fig. 3.4. O tempo de exposição da amostra com o feixe de excitação é controlado por um chopper (modulador mecânico), ch, cuja frequência é variada de acordo com o tempo de resposta da amostra. O feixe do laser de excitação, após passar pela amostra incide no detector D1. Este sinal é utilizado como “trigger” no osciloscópio digital. O laser de He-Ne é focalizado por uma lente convergente (L3) de foco maior do que o da lente do feixe de excitação, posição em que se encontra a amostra. O alinhamento do aparato experimental é feito de maneira que o feixe do laser He-Ne cruze na cintura do feixe

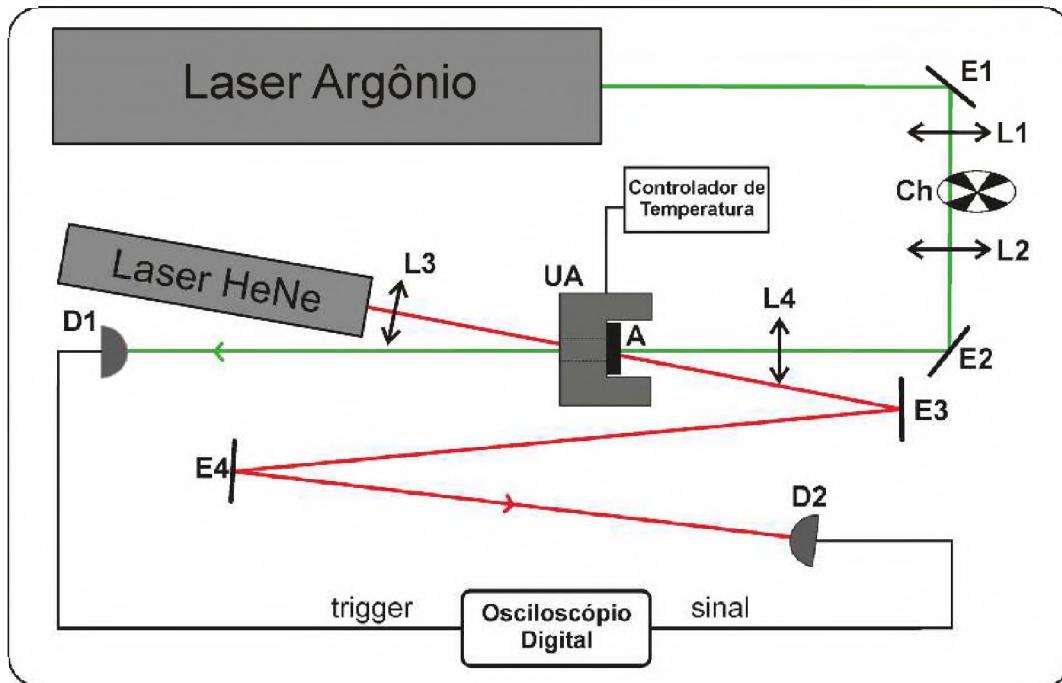


Figura 3.7: Aparato experimental da técnica da Lente térmica. E são espelhos, L são lentes, F é um filtro, A é a amostra, UA é a unidade de aquecimento, D é o detector do sinal e Ch é o chopper (modulador mecânico).

do laser de excitação, com uma diferença de ângulo entre os feixes de forma que seja o mínimo possível, mas que exista para poder levar o feixe de prova até o detector D2. Ao passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho, para que somente o centro do feixe do laser seja detectado pelo detector D2. O sinal desse feixe é armazenado por um osciloscópio digital que está conectado a um computador, o qual é utilizado para fazer a leitura e análise dos dados.

Assim como no experimento do tempo de vida da luminescência, fig. 3.3, a presença da UA é com o intuito de variar a temperatura desde a temperatura ambiente até os 500 °C, possibilitando que as medidas do sinal da LT possam ser em função da temperatura para observar os efeitos que essa grandeza proporciona.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentado e discutido os resultados experimentais do tempo de vida da luminescência, lente térmica e eficiência quântica da luminescência para diferentes concentrações do íon Nd<sup>3+</sup> nas matrizes vítreas PAN e PANK em função da temperatura.

### 4.1 Tempo de vida da luminescência em função da temperatura nos vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup>

Foi realizado medidas do tempo de vida da luminescência em função da temperatura para os vidros PAN:xNd<sup>3+</sup> com x = 1, 2, 3, 4 e 5 (wt%) e PANK:xNd<sup>3+</sup> com x = 1, 2, 3, 4, 5 e 6 (wt%), variando a temperatura desde 25 °C até 250 °C. Essas medidas serão de extrema importância para o cálculo da eficiência quântica da luminescência pelo método do tempo de vida normalizado. Nas figs. 4.1(a-e) e 4.2(a-f), é possível encontrar os resultados experimentais do tempo de vida para as diferentes concentrações dos vidros PAN:xNd<sup>3+</sup> e PANK:xNd<sup>3+</sup>, respectivamente.

A partir da fig. 4.1, as amostras com 1% e 2% de Nd<sup>3+</sup> para a matriz PAN, apresenta pequena variação do  $\tau_{exp}$  do nível  $^4F_{3/2}$ , sendo que para os demais vidros há queda no seu valor é mais notável. No entanto, na matriz PANK é observado uma pequena variação somente na amostra com 1% de Nd<sup>3+</sup>. O decréscimo nos valores do tempo de vida em percentagem para cada concentração dos vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup> entre a temperatura de 25 °C e 250 °C, estão descritos nas tabelas 4.1 e 4.2.

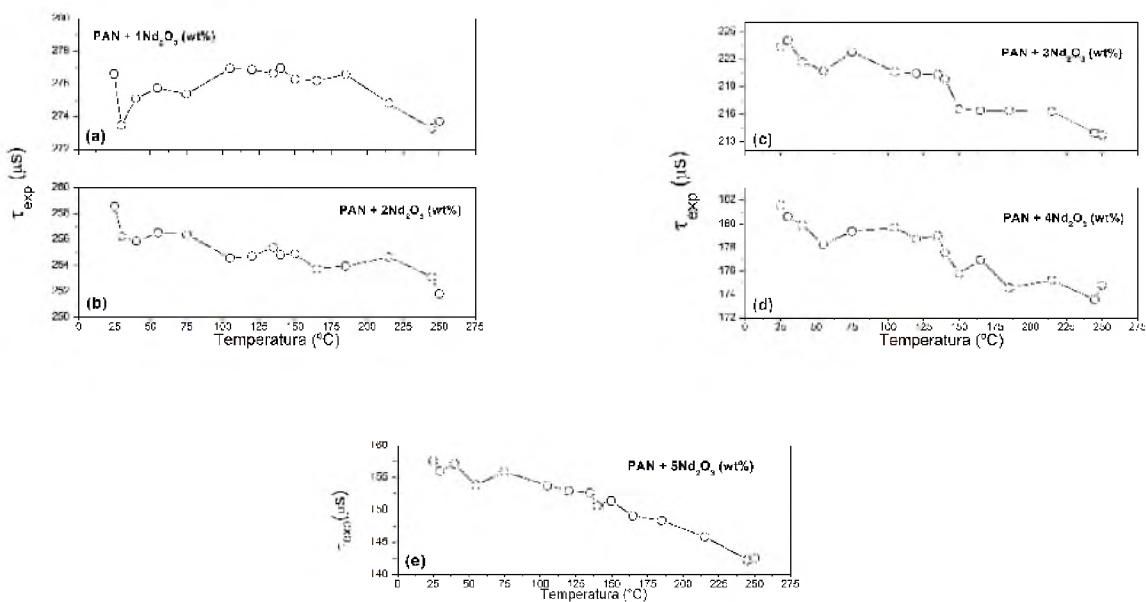


Figura 4.1: Tempo de vida da luminescência em função da temperatura para amostra PAN:x%Nd<sup>3+</sup>. (a) x = 1 %, (b) x = 2 %, (c) x = 3 %, (d) x = 4 %, (e) x = 5 %. As linhas que ligam os pontos experimentais são guias para os olhos.

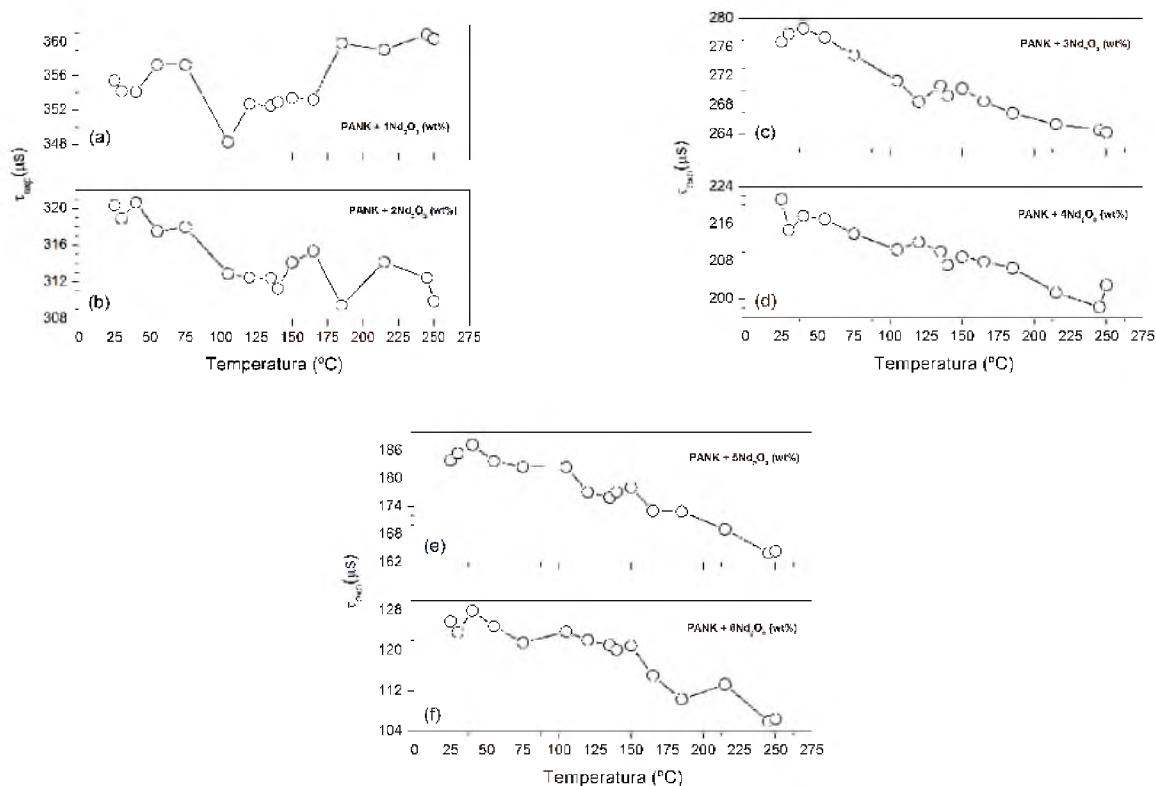


Figura 4.2: Tempo de vida da luminescência em função da temperatura para amostra PANK:x%Nd<sup>3+</sup>. (a) x = 1%, (b) x = 2%, (c) x = 3%, (d) x = 4%, (e) x = 5%, (f) x = 6%. As linhas que ligam os pontos experimentais são guias para os olhos.

Tabela 4.1: Decréscimo do valor do tempo de vida da luminescência em percentagem para cada concentração do vidro PAN:xNd<sup>3+</sup> entre a temperatura de 25°C e 250°C.

Vidro PAN:x %Nd <sup>3+</sup>	Decréscimo $\tau_{exp}$
x = 1	1.03 %
x = 2	2.61 %
x = 3	4.33 %
x = 4	4.40 %
x = 5	9.54 %

Tabela 4.2: Decréscimo do valor do tempo de vida da luminescência em percentagem para cada concentração do vidro PANK:xNd<sup>3+</sup> entre a temperatura de 25°C e 250°C.

Vidro PAN:x %Nd <sup>3+</sup>	Decréscimo $\tau_{exp}$
x = 1	0 %
x = 2	3.3 %
x = 3	4.5 %
x = 4	8.3 %
x = 5	10.6 %
x = 6	15.4 %

Comparando os valores das tabelas 4.1 e 4.2, observa-se semelhanças entre os vidros PAN e PANK, pois ambas possuem dependência com o aumento da temperatura e para as amostras de baixa concentração, ocorre pouca variação do tempo de vida. Tais dependências podem ser vistas nos gráficos da fig. 4.3. Porém, ao comparar as figs. 4.1 e 4.2, percebe-se uma diferença entre os valores dos tempos de vida, sendo o vidro PANK superior em 30% em relação a PAN, para a concentração com 1 % de Nd<sup>3+</sup>.

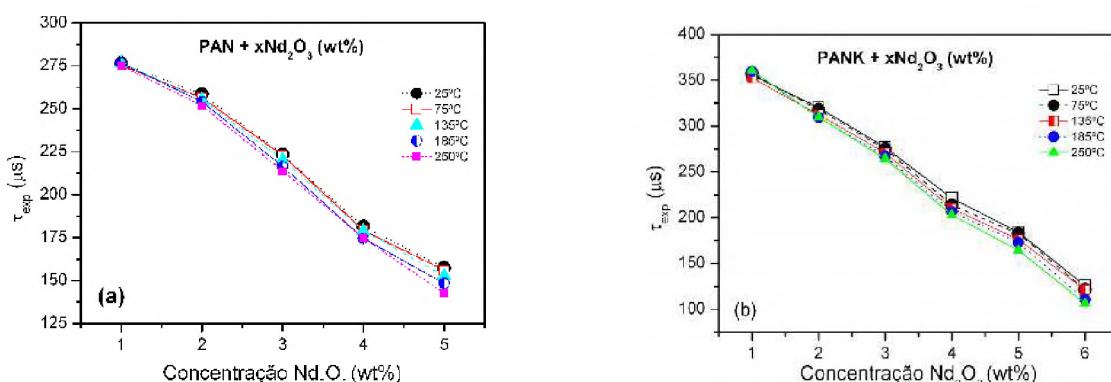


Figura 4.3: Tempo de vida experimental da luminescência em função da concentração para diferentes temperaturas. (a) vidro PAN:xNd<sup>3+</sup> (b) vidro PANK:xNd<sup>3+</sup>. As linhas que ligam os pontos experimentais são guias para os olhos.

Portanto, o que se conclui é que a variação do tempo de vida experimental ao longo de uma mesma concentração, figs. 4.1 e 4.2 e a pequena variação como ilustrada na fig. 4.3, podem ser explicadas devido ao aumento da segunda parcela da eq. (3.2). Esta parcela relaciona o aumento do tempo não-radiativo (influenciado pela temperatura e pelos mecanismos de perda de energia devido as interações íon-íon<sup>1</sup>).

## 4.2 Medidas de Lente Térmica em função da temperatura nos vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup>

Foram efetuadas medidas de LT para as amostras de concentrações 1, 2, 4 e 5 % do vidro PAN:Nd<sup>3+</sup> e para as de 2, 3, 4 e 6 % do vidro PANK:Nd<sup>3+</sup>, ambas em função da temperatura, desde 25 °C até 165 °C.

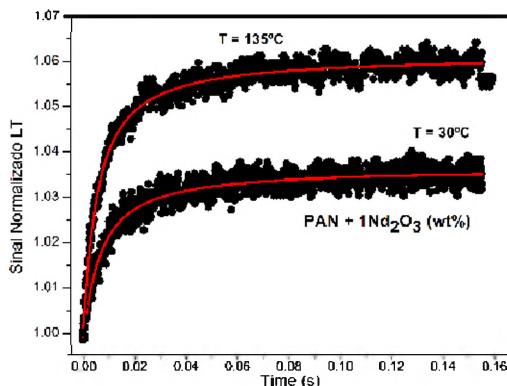


Figura 4.4: Sinal normalizado da LT para amostra PAN:1%Nd<sup>3+</sup> para dois valores de temperaturas, 30 °C e 135 °C. As linhas em vermelho representam o ajuste dos dados de acordo com a eq. (3.3). Os parâmetros obtidos pelo ajuste foram  $\theta = -(0.03774 \pm 0.00037)$  rad,  $t_c = (0.00049 \pm 0.00001)$  s para  $T = 30$  °C e  $\theta = -(0.06042 \pm 0.0004)$  rad,  $t_c = (0.0004 \pm 6.043E - 6)$  s para  $T = 135$  °C

Na fig. 4.4, é apresentado dois sinais de lente térmica para dois valores diferentes de temperaturas, 30 °C e 135 °C, para a amostra de 1% de Nd<sup>3+</sup> no vidro PAN. É fácil notar que com o aumento da temperatura o sinal aumenta. As curvas em vermelho na fig. 4.4 foram ajustadas de acordo com a eq. (3.3), o que resultou nos seguintes parâmetros:  $\theta = -(0.03774 \pm 0.00037)$  rad,  $t_c = (0.00049 \pm 0.00001)$  s para  $T = 30$  °C e

<sup>1</sup>Cap. 5 ref.[4].

$\theta = -(0.06042 \pm 0.0004)$  rad,  $tc = (0.0004 \pm 6.043E - 6)$  s para  $T = 135$  °C, sendo utilizado para m e V, os valores de 26.302 e 1.595 (parâmetros geométricos), respectivamente.

Com o valor de  $\theta$  para cada temperatura é possível ver sua dependência em função da temperatura. Porém, é útil utilizar o parâmetro  $\Theta = -\theta/P_{abs}$  (sinal da lente térmica normalizado pela potência absorvida) definido pela eq. (3.5), em que  $P_{abs} = PaL_{eff}$ . O valor da potência P foi mantido o mesmo para todas as variações de temperatura, sendo alterado na troca das amostras.

O mesmo procedimento foi executado para as outras amostras de cada vidro. Sendo assim, foi possível determinar o comportamento de  $\Theta$  em função da temperatura. Os resultados experimentais para ambas matrizes podem ser vistos nas figs. 4.5 e 4.6.

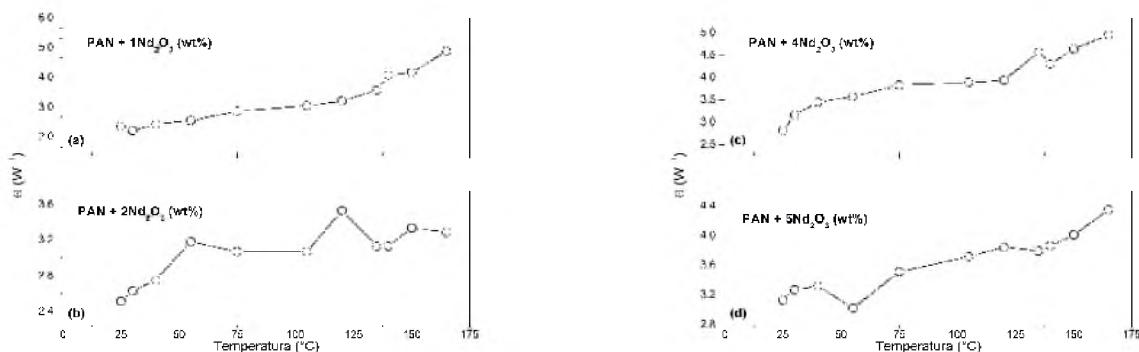


Figura 4.5: Sinal da LT normalizado pela potência absorvida ( $\Theta$ ) em função da temperatura para o vidro PAN:x%Nd<sup>3+</sup>. (a) x = 1 %, (b) x = 2 %, (c) x = 4 %, (d) x = 5 %. As linhas que ligam os pontos experimentais são guias para os olhos.

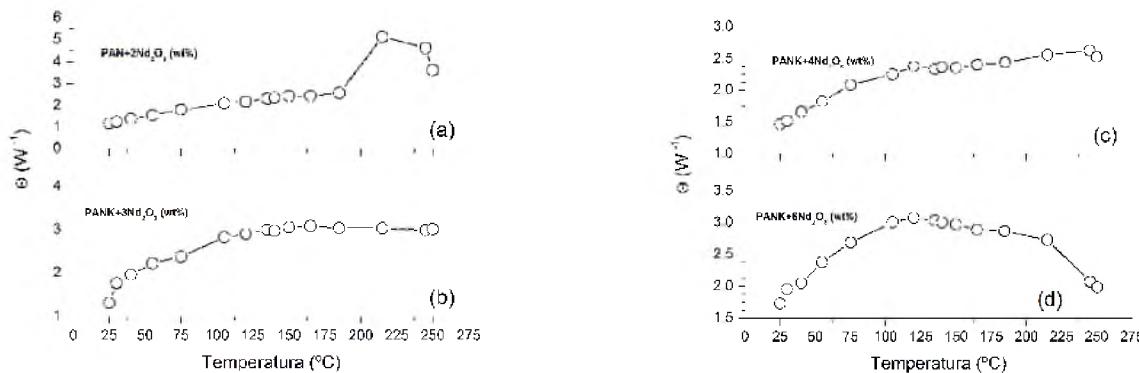


Figura 4.6: Sinal da LT normalizado pela potência absorvida ( $\Theta$ ) em função da temperatura para o vidro PANK:x%Nd<sup>3+</sup>. (a) x = 2 %, (b) x = 3 %, (c) x = 4 %, (d) x = 6 %. As linhas que ligam os pontos experimentais são guias para os olhos.

Pode-se observar pelas figs. 4.5 e 4.6 que os sinais de LT aumentaram com o acréscimo da temperatura. Como  $\Theta$  é dependente dos valores de  $k$ ,  $\lambda_p$ ,  $\alpha L_{eff}$ , e  $dS/dT$ , via eq. (3.5), o seu aumento é devido a mudanças nessas grandezas. Considerando  $\lambda_p$  e  $\alpha L_{eff}$  constantes, a evolução com a temperatura do sinal da LT é reflexo das alterações nos parâmetros  $k$  e  $dS/dT$ .

### 4.3 Medidas da eficiência quântica em função da temperatura nos vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup>

Para o cálculo da eficiência quântica da luminescência destas matrizes, foi utilizado o método do tempo de vida normalizado, que tem como base a técnica LT. Como foi explicado anteriormente, a partir da eq. (3.11), é possível encontrar  $\eta$ , sabendo os valores de  $\Theta$  (obtido pela técnica da LT) e  $\tau_{exp}$  (obtido pela técnica do tempo de vida da luminescência), para todas as concentrações utilizando um único comprimento de onda de excitação. Nessa amostra foi usado  $\lambda_{exc} = 514\text{nm}$ . Para ser feito em função da temperatura o mesmo procedimento é refeito para as diferentes temperaturas analisadas.

É necessário que para cada amostra tenha sido realizado medidas experimentais da LT e de tempo de vida. Assim, as amostras em que suas eficiências quânticas foram obtidas diretamente neste trabalho foram aquelas que conseguiu-se realizar medidas de LT.

De posse dos dados experimentais do tempo de vida e da lente térmica das duas matrizes vítreas dopadas, obtidos das seções 4.1 e 4.2, respectivamente, obteve-se os gráficos de  $\Theta$  versus  $\Gamma(N_t)$  em função da concentração de Nd<sup>3+</sup> e para cada uma das temperaturas medidas, como ilustra a figs. 4.7 e 4.8. Para que a eq. (3.11), seja usada deve-se escolher a amostra referência para executar a análise dos dados. Do conjunto de amostras do vidro PAN foi escolhida a amostra de 1 % de Nd<sup>3+</sup>, enquanto para o vidro PANK a amostra de 2 % de Nd<sup>3+</sup>. Ambas amostras são as de menores concentrações em cada conjunto. Porém, a escolha poderia ser qualquer uma das amostras disponíveis. Sendo assim, como resultado, a amostra com  $\Gamma = 1$  possuirá maior  $\eta$  e o menor valor

de  $\Theta$ .

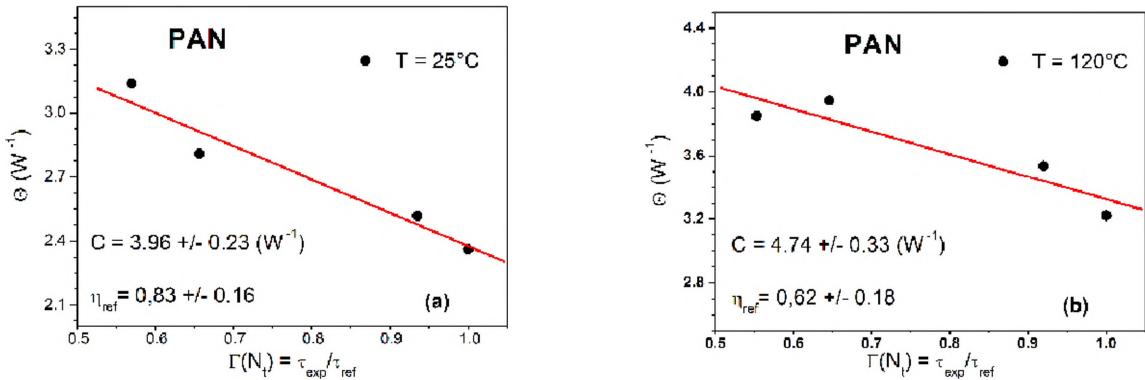


Figura 4.7: Gráfico dos valores de  $\Theta$  obtidos pela LT em função da razão entre os tempos de vida experimentais normalizados pelo tempo de vida da amostra com menor concentração (amostra de referência),  $\tau_{\text{ref}}$ , para cada temperatura. (a) Gráfico para  $T = 25^\circ\text{C}$ . (b) Gráfico para  $T = 120^\circ\text{C}$ . Os erros experimentais em cada ponto são em média  $10^{-3}$  e  $10^{-5}$  para os eixos  $\Gamma(N_t)$  e  $\Theta$ , respectivamente.

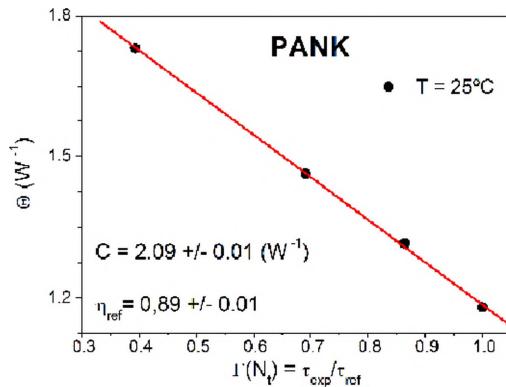


Figura 4.8: Gráfico dos valores de  $\Theta$  obtidos pela LT em função da razão entre os tempos de vida experimentais normalizados pelo tempo de vida da amostra com menor concentração (amostra de referência),  $\tau_{\text{ref}}$ , para cada  $T = 25^\circ\text{C}$ . Os erros experimentais em cada ponto são em média  $10^{-3}$  e  $10^{-5}$  para os eixos  $\Gamma(N_t)$  e  $\Theta$ , respectivamente.

De acordo com a eq. (3.11), os dados das figs. 4.7 e 4.8 devem ter uma relação linear. Realizando o ajuste linear dos dados, encontrou-se o valor de  $C = 3.96 \text{ W}^{-1}$  e  $\eta_{\text{ref}} = 0.83$  para  $T = 25^\circ\text{C}$  e o valor de  $C = 4.74 \text{ W}^{-1}$  e  $\eta_{\text{ref}} = 0.62$  para  $T = 120^\circ\text{C}$ , para o vidro PAN. Para o vidro PANK encontrou-se o valor de  $C = 2.09 \text{ W}^{-1}$  e  $\eta_{\text{ref}} = 0.89$  para  $T = 25^\circ\text{C}$ .

O valor de  $C$  a temperatura ambiente encontrado para a matriz PAN é semelhante ao valor relatado por MARTINS et al [22], o qual foi  $C = 3.94 \text{ W}^{-1}$ , com um erro

percentual de 0.5%. Verifica-se que o valor da constante  $C = (k\lambda_p)^{-1}dS/dT$  no vidro PAN e o mesmo para o vidro PANK (porém, não apresentado), aumenta com a temperatura. Isso indica alteração nos parâmetros que a define, pois C influencia diretamente no valor de  $\Theta$ , de acordo com a eq. (3.5), que é o reflexo das alterações nos parâmetros k e dS/dT.

O mesmo procedimento foi realizado para as outras temperaturas, encontrando diferentes valores das constantes C e  $\eta_{ref}$ . Com esses parâmetros foi possível obter a eficiência quântica da luminescência em função da temperatura para todas as amostras PAN e PANK, via eq. (3.12), sendo conhecido para cada concentração o valor de  $\Gamma(N_t)$ , onde t é o parâmetro que define qual é a concentração que está sendo calculada. Dessa maneira, pelo método do tempo de vida normalizado  $\eta_t$  foi encontrado, e seus valores em função da temperatura desde 25 °C até 165 °C estão apresentados nos gráficos da fig. 4.9.

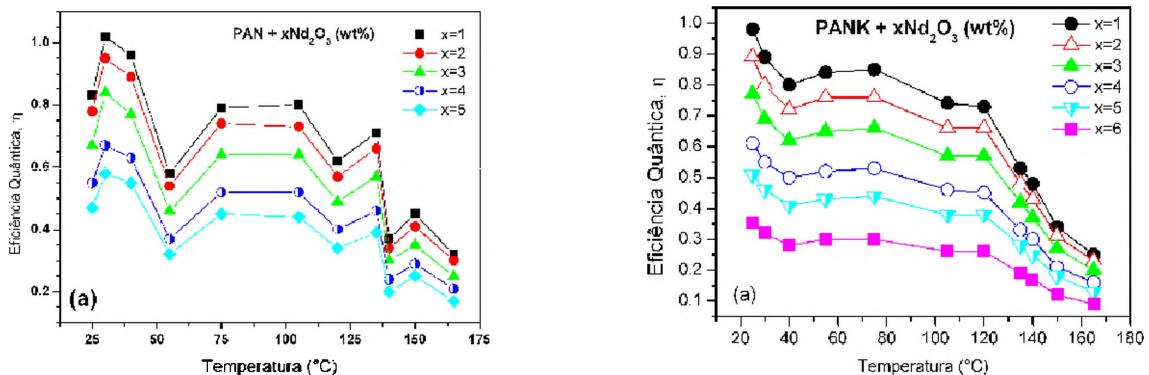


Figura 4.9: Valores das eficiências quânticas de luminescência calculadas através do método do tempo de vida normalizado em função da temperatura para cada concentração. (a) Amostra PAN. (b) Amostra PANK. As linhas que ligam os pontos experimentais são guias para os olhos.

De acordo com a fig. 4.9, nota-se que há um número maior de curvas que mostra a eficiência quântica em função da temperatura, em ambas matriz vítreas, que o disponível para serem calculados diretamente. Tais curvas são as do vidro PAN com 3% de Nd<sup>3+</sup> e do vidro PANK com 1 e 5% de Nd<sup>3+</sup>. Essas curvas foram calculadas utilizando os seus respectivos valores  $\Gamma(N_t)$  multiplicado pela eficiência quântica de referência  $\eta_{ref}$ , de cada matriz, em cada temperatura.

É possível aferir que eficiência quântica da luminescência (determinada pelo

método do tempo de vida normalizado) para os vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup> apresentaram uma queda de 62% e 74%, respectivamente, para cada concentração, entre as temperaturas limites. Entretanto o tempo de luminescência decaiu por um fator muito menor, num intervalo de temperatura maior, do que  $\eta$ , como descrito nas tabelas 4.1 e 4.2. Vale ressaltar que os tempos de vida entre esses dois vidros são diferentes, sendo a matriz PANK superior em 30% a PAN. Esse motivo se deve a diferença em suas composições, com o incremento do óxido de Potássio ( $K_2O$ ) na PAN, que possui como características melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do material, reduzindo o grupo hidroxila ( $OH^{-1}$ ) [15,24], que aumenta as emissões não-radiativas.

É conhecido para os vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup>, que suas eficiências quânticas possuem dependência com a concentração [14] e [12,15] respectivamente, como foi observado nesse trabalho, e que essa dependência se mantém com o aumento da temperatura. Essa ligação com a concentração ocorre devido ao aumento do número de íons na matriz hospedeira, promovendo interações dos íons (Nd-Nd), que desencadeia processos de emissão não-radiativa – transferência de energia por conversão ascendente de energia e relaxação cruzada<sup>2</sup>[41,51]. Esses processos não-radiativos influenciam no valor do tempo de vida, como descrito na eq. (3.1). Outro fator que induz processos não-radiativos é “quenching” ativado termicamente (ou supressão térmica) no limite de temperatura trabalhado. Isso se deve ao fato de que com o aumento da temperatura, aumenta a energia de separação entre o estado fundamental e o estado excitado. Sendo assim, é fácil compreender que a temperatura ambiente a eficiência será maior, pois o processo de supressão térmica ainda não é relevante, sendo característica esse processo se intensificar a partir dos 330K [16].

Em função da temperatura a eficiência quântica dos vidros PAN e PANK decresce, como ilustrado na fig.4.9. Esse comportamento é devido à relação direta dessa grandeza com o tempo de vida da luminescência [12,15-17], discutido na seção 2.3 deste trabalho, visto que de acordo com as figs. 4.1 e 4.2, ele decai também com a temperatura. A eq. (3.1) diz que o tempo de vida total, que é o valor medido experimentalmente, é dado por  $\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}$ , que pela eq. (3.2) temos que  $\tau_{NR}^{-1} = \gamma[\exp(\Delta E/KT) - 1]^{-1}$ . Observa-se então que a parcela  $\tau_{NR}^{-1}$ , referente ao tempo não-radiativo, é dependente da temperatura e do processo de interação entre os íons (Nd-Nd), dado pela constante

---

<sup>2</sup>Esse é o principal mecanismo de perda de energia a altas concentrações de dopante [50].

$\gamma$ . Ou seja, com o aumento da temperatura o tempo de vida total decresce devido a supressão térmica, aliado ao aumento do tempo não-radiativo por causa dos processos de perda de energia. Esse comportamento é discutido por VILLA [16,18] para vidros fluoretos, sendo uma boa referência, pois os vidros fosfatos possuem propriedades térmicas semelhantes com esses vidros [7,11].

Mesmo apresentando tais efeitos em função da temperatura, percebe-se que os vidros PAN e PANK apresentam uma alta eficiência quântica a temperatura ambiente, confirmado anteriormente pela técnica da LT por MARTINS et al [14] e ANDRADE et al [12] para os vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup>, respectivamente, e por DANTAS et al [15] por meio da teoria de Judd-Ofelt para o vidro PANK:Nd<sup>3+</sup>. Os valores da eficiência quântica para os vidros de menor concentração  $x = 1\%$  de Nd<sup>3+</sup>, pode ser visto na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Comparação entre os valores da eficiência quântica (em percentagem) para as matrizes PAN:1%Nd<sup>3+</sup> e PANK:1%Nd<sup>3+</sup>, desse trabalho e da literatura encontrada, a temperatura ambiente.

Matrizes	Eficiência Quântica			
	Esse trabalho	Ref. [22]	Ref. [12]	Ref. [15]
PAN:1%Nd <sup>3+</sup>	83 %	89 %	-	-
PAN:1%Nd <sup>3+</sup>	98 %	-	85 %	98%

É possível notar nos gráficos da fig.4.9 que durante o aumento da temperatura nos vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup>, nota-se um vale nas curvas da eficiência quântica, entre 30 °C e 75 °C, com “mínimos” em 55 °C e 40 °C, respectivamente. Entretanto, percebe-se que esse comportamento anômalo é mais intenso no vidro PAN:Nd<sup>3+</sup>, e que com o aumento da concentração do íon Nd<sup>3+</sup>, tal efeito é reduzido em ambas amostras. Com isso, é possível avaliar que o acréscimo do óxido de Potássio (K<sub>2</sub>O) na matriz PAN, dando origem a matriz PANK, influenciou novamente.

Um comportamento semelhante ocorrido no intervalo de temperatura do vale, é relatado por ANDRADE et al [23] para o vidro PANK:Nd<sup>3+</sup>, utilizando as técnicas de LT, varredura diferencial de calorimetria (DSC) e a espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que nessa região ocorre uma rearranjo molecular, que eles associam a uma transição de fase na nanoestrutura do material vítreo. É também

apresentado que a difusividade térmica do vidro PANK decai com a temperatura, devido a uma provável queda no livre caminho médio dos fônons, em concordância com o modelo de Debye aplicado para materiais amorfos, exibindo um comportamento semelhante às eficiências quânticas medidas nesse trabalho (figs. 4.9), além de ter um comportamento anômalo dentro do intervalo do vale destes gráficos.

A análise apresentada por ANDRADE et al [23] foi discutida para o vidro PANK:Nd<sup>3+</sup>, mas pelo fato de haver muita semelhança com o vidro PAN:Nd<sup>3+</sup>, é válido a mesma discussão.

# **Capítulo 5**

## **CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS**

Neste trabalho estudou-se uma das mais importantes propriedades óticas de materiais com intuito de se tornarem meio ativo laser, a eficiência quântica da luminescência das matrizes PAN e PANK dopadas com diferentes concentrações de íons terras raras de Nd<sup>3+</sup>. Para isso, utilizamos as técnicas da LT resolvida no tempo junto com a técnica do tempo de vida da luminescência para avaliar o comportamento da eficiência quântica por meio do método do tempo de vida normalizado, em função da temperatura desde a temperatura ambiente até 165 °C. Notou-se que devido ao fato do vidro PANK:Nd<sup>3+</sup> possuir o tempo de vida da luminescência 30% superior que o vidro PAN:Nd<sup>3+</sup>, adicionado a presença do óxido de potássio em sua composição, ele apresenta uma eficiência quântica melhor a temperatura ambiente e melhores qualidades térmicas.

As medidas da LT e tempo de vida da luminescência em função da temperatura são importantes para sabermos como algumas propriedades se comportam com o aumento da temperatura. Nos vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup> observamos uma queda por um fator de 3 e 4, respectivamente, na eficiência quântica a temperatura de 165°C para todas as concentrações desses vidros, sendo que a temperatura ambiente ela é 83% e 98%, respectivamente. O tempo de vida em função da temperatura também decaiu, mas pouco quando comparado a eficiência quântica. Essas quedas causadas por processo não radiativos geraram calor na amostra o que acarretou num aumento do sinal da LT térmica.

Os resultados apresentados para os vidros fosfatos PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup>, são satisfatórios com os resultados que encontramos na literatura para as mesmas

amostras, a temperatura ambiente. Porém, quando entra em análise a dependência com a temperatura, poucos trabalhos são encontrados. Sendo assim, esse trabalho mostrou que a eficiência quântica desses materiais sofre com o aumento da temperatura. No entanto, a temperatura ambiente as matrizes mostraram ser excelentes materiais para ser usado como meio ativo para laser devido a alta eficiência quântica.

Como trabalho futuro pretendemos ampliar a análise feita nesse trabalho em função da temperatura desde a ambiente até próximo da transição vítreo dos vidros PAN:Nd<sup>3+</sup> e PANK:Nd<sup>3+</sup>, mantendo o mesmo comprimento de onda de excitação de 514nm.

## REFERÊNCIAS

- [1] MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, v. 187, n. 4736, p. 493–494, August 1960.
- [2] GORDON, J. P. et al. The Maser: New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer. *Physical Review*, v. 99, n. 4, p. 1264-1274, 08/15/1955.
- [3] KLEPPNER, D. Rereading Einstein on radiation. *Physics Today*, v. 58, n. 2, 2005.
- [4] POWELL, R. C. *Physics of Solid State Laser Materials*. New York: Springer, 1998.
- [5] KOECHNER, W.; BASS, M. *Solid-State Lasers: A Graduate Text*. New York: Springer, 2003.
- [6] SAMPAIO, J. A. Investigacao de vidros aluminato de calcio dopados com ions terras-raras. 1997. 103p. Dissertação (Mestrado), Universidade de Campinas, Campinas, 1997.
- [7] 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.
- [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. 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] BERNESCHI, S. *Microlaser in Rare Earths Doped Glasses*. 2006. 154p. Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettronica, Informatica e delle Telecomunicazioni, Facoltà di Ingegneria, Universita' Degli Studi Di Bologna, Bologna,2006.
- [11] MESSIAS, D. N. et al. Thermal and Optical Properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -and  $\text{Nd}^{3+}$ -Doped Phosphate Glasses Determined by Thermal Lens Technique. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, v. 43, n. 9, p. 751-757, 2007.
- [12] ANDRADE, A. A. et al. Fluorescence quantum efficiency dependent on the concentration of  $\text{Nd}^{3+}$  doped phosphate glass. *Chemical Physics Letters*, v. 547, n. 0, p. 38-41, 9/21/ 2012.
- [13] CAIRD, J. A. et al. Quantum efficiency and excited-state relaxation dyna-

mics 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.

[14] 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.

[15] DANTAS, N. et al. High Quantum Efficiency of Nd<sup>3+</sup> 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.

[16] 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.

[17] LIMA, S. M. Aplicações da técnica de Lente Térmica em materiais ópticos. 1999. 104p. Dissertação (Mestrado) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

[18] 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.

[19] 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.

[20] 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.

[21] 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.

[22] MARTINS, V. M. Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Pr<sup>3+</sup> e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS. 2013. 280p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

[23] ANDRADE, A. A. et al. Evidence of phase transition in Nd<sup>3+</sup> doped phosphate glass determined by thermal lens spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 4, p. 1583-1589, 2014.

[24] CAETANO, M. Estudo de sistemas vítreos dopados com Er<sup>3+</sup> visando aplicações em fibras e amplificadores ópticos. 2013. 157p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

[25] DIGONNET, M. J. F. *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Revised and Expanded. 2. CRC Press, 2001.

[26] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v. 28, p. 111-117, 2005.

[27] 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.
- [28] SEMWAL, K.; BHATT, S. C. Study of Nd<sup>3+</sup> ion as a Dopant in YAG and Glass Laser. *International Journal of Physics*, v. 1, n. 1, p. 15-21, 2013.
- [29] NASCIMENTO, M. L. F. Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos. 2000. 207p. Dissertação (Mestrado) Instituto de Física - Departamento de Física Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 200.
- [30] ALVES, O. L. et al. Vidros. *Cadernos Temáticos Química Nova na Ecola*, v. 2, p. 13-24, 2001.
- [31] ZARZYCKI, J. *Gasses and the vitreous state*. Cambridge University Press, 1991.
- [32] 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.
- [33] BALAKRISHNAIAH, R. et al. Optical and luminescence properties of Nd<sup>3+</sup> ions in K-Ba-Al-phosphate and fluorophosphate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 1, p. 165, 2006.
- [34] ZHANG, L.; HU, H. The effect of OH<sup>-</sup> on IR emission of Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> doped tetraphosphate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 63, n. 4, p. 575-579, 4/2002.
- [35] RAI, V. N. et al. Spectroscopic studies of gamma irradiated Nd doped phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, n. 22–23, p. 3757-3764, 11/15/ 2011.
- [36] PÉREZ-RODRÍGUEZ, C. et al. Relevance of radiative transfer processes on Nd<sup>3+</sup> doped phosphate glasses for temperature sensing by means of the fluorescence intensity ratio technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 195, n. 0, p. 324-331, 5/2014.
- [37] LIMA, S. M. et al. Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to Nd<sup>3+</sup>-doped fluoride glass. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 21, p. 3220-3222, 2001.
- [38] 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.
- [39] JACINTO, C. et al. Thermal lens spectroscopy of Nd:YAG. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 3, p. 034104-034104-3, 2005.
- [40] JACINTO, C. et al. Thermal lens study of the OH- influence on the fluorescence efficiency of Yb<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 7, p. 071911-071911-3, 2005.
- [41] JACINTO, C. et al. Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd<sup>3+</sup>-doped glasses. *Physical Review B*, v. 73, n. 12, p. 125107, 03/14/ 2006.

- [42] ROSEN CWAIG, A.; HILDUM, E. A. Nd<sup>3+</sup> fluorescence quantum-efficiency measurements with photoacoustics. *Physical Review B*, v. 23, n. 7, p. 3301-3307, 04/01/1981.
- [43] SILVA, A. D. R. D. Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro. 2013. 96p. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] LIMA, S. M. et al. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, n. 1-3, p. 215-227, 8// 2000.
- [49] 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.
- [50] SHINDE, K. N. et al. Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting. Springer, 2012. 267p.
- [51] JACINTO, C. et al. Energy transfer upconversion determination by thermal-lens and Z-scan techniques in Nd<sup>3+</sup>-doped laser materials. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, v. 26, n. n.5, p. p.1002-1007, 2009.