



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

VANESSA MENEZES MARTINS

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE VIDROS FOSFATO DOPADOS COM ÍONS
EMISSORES TERRAS-RARAS DE Nd^{3+} , Er^{3+} E Pr^{3+} E DE PONTOS
QUÂNTICOS COLOIDAIIS CdSe/ZnS**

UBERLÂNDIA 2013

VANESSA MENEZES MARTINS

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE VIDROS FOSFATO DOPADOS COM ÍONS
EMISSORES TERRAS-RARAS DE Nd^{3+} , Er^{3+} E Pr^{3+} E DE PONTOS
QUÂNTICOS COLOIDAISS CdSe/ZnS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor(a) em Física.

Orientador: Prof. Dr. Djalmir Nestor
Messias

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada

UBERLÂNDIA 2013

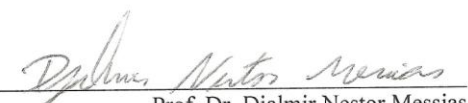
- M386c Martins, Vanessa Menezes, 1985-
2013 Caracterização óptica de vidros fostato dopados com íons emissores terras-raras de Nd³, Er³ e Pr³ e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS / Vanessa Menezes Martins. - 2013.
 280 f. : il.
 Orientador: Djalmir Nestor Messias.
 Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
 Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. 2. Vidro - Teses. 3. Íons - Teses. 4. Pontos quânticos - Teses. I. Messias, Djalmir Nestor. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

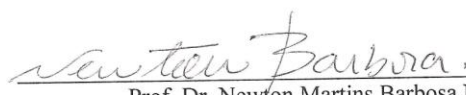


BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias
Universidade Federal de Uberlândia – UFU


Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF


Prof. Dr. Sandro Marcio Lima
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - UEMS


Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto
Universidade Federal de Uberlândia – UFU


Profa. Dra. Viviane Pilla
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Tereza de Calcutá

À minha amada mãe Mariluce, meu porto
seguro e minha fortaleza!

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as bênçãos recebidas durante toda minha vida, e por ter me concedido força e serenidade para conseguir chegar até aqui.

À minha família, minha avó Teresinha, meu avô Antônio, minha Tia Ana e especialmente a minha amada mãe, Mariluce, pelo imenso amor, carinho e dedicação, por sempre terem me apoiado e encorajado nos momentos em que mais precisei.

Ao Professor Dr. Djalmir Nestor Messias, pela amizade durante todos esses anos, por ter acreditado e confiado no meu trabalho e no meu potencial, pela dedicação e pelo apoio e compreensão que tanto precisei nos momentos difíceis pelo o qual passei. Foi sem dúvida meu grande mestre, no qual aprendi e continuo aprendendo muito com ele.

Ao Professor Richard Moncorgé, pela co-orientação, pela receptividade, pela atenção e disponibilidade durante meu estágio de doutorado sanduiche, CAPES/COFECUB, e a todos os professores, técnicos e alunos do grupo CIMAP, em Caen na França. Esse período sem dúvida foi uma grande experiência profissional e pessoal.

Ao Professor Dr. Noelio Oliveira Dantas pela ajuda na confecção das amostras.

Ao Professor Acácio Andrade e a Professora Viviane Pilla por terem cedido o laboratório para realização de algumas medidas que estão presentes nesta tese.

Ao Professor Dr. Antonio Medina Neto, da Universidade Estadual de Maringá, pelas medidas de índice de refração e calor específico nas amostras.

À Professora Dra. Maria José Valenzuela Bell, da Universidade Federal de Juiz de Fora, pelas medidas de tempo de vida.

Aos amigos e colegas que conquistei no Instituto de Física durante toda esta jornada acadêmica, e aos amigos de Araguari.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFU, Rosália, Taciana, Fernanda, Lucia e Eusébio meu eterno muito obrigado.

À Capes por ter me concedido a bolsa de estudos.

.

Sumário

Lista de Símbolos	xi
Lista de Figuras.....	xvi
Lista de Tabelas	xxvii
Resumo	xxix
Abstract.....	xxx
Capítulo 1: Introdução.....	31
Capítulo 2: Considerações Teóricas	35
2.1 Terras Raras (TR)	35
2.1.1 O Íon Terra-Rara Neodímio	44
2.1.2 O Íon Terra-Rara Érbio.....	47
2.1.3 O Íon Terra-Rara Praseodímio	48
2.2 Regras de Seleção.....	51
2.3 Teoria de Judd-Ofelt	53
2.3.1 Transição Dipolar Magnética	55
2.3.2 Transição Dipolar Elétrica.....	56
2.3.3 Determinação dos Parâmetros de Judd-Ofelt	58
2.3.4 Cálculo dos Tempos de Vida e Razão de Ramificação	60
2.4 Mecanismos de Decaimento não Radiativos.....	62
2.4.1 Relaxação por Multifônons	64
2.4.2 Mecanismos de Transferência de Energia	65
2.4.2.1 <i>Processo de Conversão Ascendente de Energia</i>	66
2.4.2.2 <i>Processo de Relaxação Cruzada</i>	68
2.4.2.3 <i>Transferência de Energia Ressonante e Assistida por Fônons</i>	69
2.4.3 Perdas Devido a Impurezas (W_{OH} e W_{imp})	70
2.4.4 Supressão de Luminescência	73
2.5 Processos de Transferência de Energia: Tratamento Microscópico	74
2.5.1 Transferência de Energia Não Radiativa Ressonante -Transferência Estática.....	75
2.5.2 Transferência de Energia não-Radiativa: Transferência com Muitos Passos (Multistep Process)	79

Capítulo 3: Sintetização das Amostras e Técnicas de Caracterização	83
3.1 Sintetização das Amostras.....	83
3.2 Técnicas de Caracterização.....	85
3.2.1 Espectroscopia Óptica: Absorção Óptica, Luminescência e Seção de Choque de Absorção e Emissão.....	85
3.2.1.1 Absorção Óptica e Seção de choque de Absorção.....	86
3.2.1.2 Coeficiente de Absorção Óptica (α).....	88
3.2.1.3 Luminescência e Seção de Choque de Emissão.....	89
3.2.1.3.1 O Método McCumber.....	90
3.2.1.3.2 Método Füchtbauer-Ladenburg.....	92
3.2.2 Absorção do Estado Excitado	93
3.2.2.1 Montagem Experimental.....	96
3.2.3 A Técnica de Lente Térmica (LT)	101
3.2.3.1 Modelo Teórico para Lente Térmica de Dois Feixes no Modo Descasado.....	107
3.2.3.2 Montagem Experimental da Lente Térmica.....	110
3.2.3.3 Determinação dos Parâmetros Experimentais para LT.....	112
3.2.3.4 Eficiência Quântica de Luminescência (η)	113
3.2.3.4.1 Método da Amostra Referência.....	114
3.2.3.4.2 Método Do Tempo de Vida Normalizado (Normalized Lifetimes (NL)).....	116
3.2.4 A Técnica de Varredura de Microluminescência	117
3.2.4.1 Medidas de Varredura de Microluminescência.....	120
Capítulo 4: Resultados e Discussão: Vidro PAN: Nd³⁺	124
4.1 Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt.....	124
4.2 Luminescência e Tempo de Vida	134
4.3 Eficiência Quântica de Luminescência	141
4.4 Absorção do Estado Excitado (AEE)	148
4.4.1 Região entre 400 nm e 800 nm.....	150
4.4.2 Região entre 850 nm e 1500 nm.....	152
4.5 Microparâmetros de Transferência de energia (C_{DD} e C_{DA}).....	156
4.6 Varredura de Microluminescência.....	165
4.7 Conclusões do Capítulo	169

Capítulo 5: Resultados e Discussão: Vidro PAN: Er³⁺	172
5.1 Absorção Óptica e Cálculos de Judd Ofelt	172
5.2 Luminescência e Tempo de Vida	179
5.3 Seção de Choque de Emissão	188
5.4 Resultados de Lente Térmica: Eficiência Quântica de Luminescência	194
5.5 Conclusões do Capítulo	199
Capítulo 6: Resultados e Discussão: Vidro PAN: Pr³⁺	201
6.1 Absorção Óptica, Luminescência e Tempo de Vida	201
6.2 Varredura de Microluminescência	210
6.3 Conclusões do Capítulo	214
Capítulo 7: Transferência de Energia entre Pontos Quânticos de CdSe/ZnS	216
7.1 Introdução Teórica	216
7.1.1 Pontos Quânticos (PQ)	216
7.1.2 Confinamento quântico	219
7.2 Nanocristais Semicondutores CdSe/ZnS	224
7.2.1 PQs coloidais CdSe/ZnS em função da concentração.	226
7.2.1.1 Medidas de Lente Térmica	229
7.2.2 Medidas de Lente Térmica em PQs coloidais CdSe/ZnS em função do tamanho dos nanocristais.	232
7.2.3 Transferência de Energia entre PQs coloidais CdSe/ZnS de diferentes tamanhos.	240
7.2.3.1 Modelo para equação de geração de calor	241
7.2.3.2 Medidas de Lente Térmica para a mistura contendo dois PQs coloidais CdSe/ZnS de diferentes tamanhos.	245
7.3 Conclusões do Capítulo	257
Capítulo 8: Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras	259
8.1 Conclusões Gerais	259
8.2 Perspectivas Futuras	260
Apêndice A	262
Referências Bibliográficas	264

Lista de Símbolos

<i>TR</i>	Sigla para terras raras
<i>CAE</i>	Sigla para conversão ascendente de energia
<i>CATE</i>	Sigla para conversão ascendente por transferência de energia
<i>RC</i>	Sigla para relaxação cruzada
<i>TE</i>	Sigla para transferência de energia
<i>AEE</i>	Sigla para absorção do estado excitado
<i>LT</i>	Sigla para lente térmica
<i>ME</i>	Sigla para migração de energia
<i>PQ</i>	Sigla para ponto quântico
<i>DO</i>	Sigla para densidade óptica
<i>ZL</i>	Sigla para linha zero
<i>FD</i>	Sigla para designar o modelo de Förster Dexter
<i>B</i>	Sigla para designar o modelo de Burshtein
<i>YT</i>	Sigla para designar o modelo de Yokota Tanimoto
<i>JO</i>	Sigla para designar a teoria de Judd Ofelt
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>c</i>	Velocidade da luz no vácuo
<i>n</i>	Índice de refração
<i>ħ</i>	Constante reduzida de Planck
<i>m</i>	Massa do elétron
<i>l</i>	Espessura da amostra
<i>H</i>	Hamiltoniana
<i>H_{íon livre}</i>	Hamiltoniana do íon livre
<i>H_{campo cristalino}</i>	Hamiltoniana do campo cristalino
<i>H₀</i>	Hamiltoniana do campo central
<i>H_C</i>	Hamiltoniana devido a interação coulombiana
<i>H_{SO}</i>	Hamiltoniana da interação spin órbita
<i>W_{total}</i>	Taxa de decaimento total
<i>W_{rad}</i>	Taxa de decaimento radiativo
<i>W_{nr}</i>	Taxa de decaimento não radiativo
<i>W_{mf}</i>	Taxa de decaimento por multifônons
<i>W_{TE}</i>	Taxa de decaimento por transferência de energia

W_{OH}	Taxa de decaimento não radiativo devido a radicais de OH
W_{imp}	Taxa de decaimento não radiativo devido a impurezas
W_{CAE}	Taxa de decaimento devido a conversão ascendente de energia
W_{DA}	Taxa de transferência de energia doador-aceitador
W_{DD}	Taxa de transferência de energia doador-doador
W_{mig}^B	Taxa de transferência de energia via migração pelo modelo de Burshtein
W_{mig}^{Y-T}	Taxa de transferência de energia via migração pelo modelo de Yokota e Tanimoto
δ_g^{F-D}	Fator de decaimento de Förster-Dexter
γ_{CAE}	Parâmetro relacionado com a conversão ascendente de energia
γ_{RC}	Parâmetro relacionado com a relaxação cruzada
N	Concentração de íons
N_A	Concentração de íons aceitadores
N_D	Concentração de íons doadores
N_t	Concentração total de íons dopantes
N_e	Densidade de população do nível excitado
N_f	Densidade de população do nível fundamental
τ_{exp}	Tempo de vida experimental
τ_{rad}	Tempo de vida radiativo
τ_0	Tempo de vida no limite de baixa concentração
τ_D	Tempo de vida do íon doador
Q	Concentração de supressão de luminescência
C_{DD}	Microparâmetro de transferência de energia doador-doador
C_{DA}	Microparâmetro de transferência de energia doador-aceitador
C_{DA}^{RC}	Microparâmetro de transferência de energia doador-aceitador devido a relaxação cruzada
C_{DA}^{CAE}	Microparâmetro de transferência de energia doador-aceitador devido a conversão ascendente de energia
R_C	Raio crítico ou raio de Förster
N_A	Concentração do aceitador
N_D	Concentração do doador
σ_{abs}	Seção de choque de absorção
σ_{em}	Seção de choque de emissão

σ_{aee}	Seção de choque de absorção do estado excitado
A_{rad}	Taxa de emissão radiativa
$A_{JJ'}$	Taxa de emissão radiativa de um nível J para um outro J'
$A_{JJ'}^{DE}$	Taxa de emissão dipolar elétrica radiativa
$A_{JJ'}^{DM}$	Taxa de emissão dipolar magnética radiativa
$S_{JJ'}^{DE}$	Linha de força de transições de dipolo elétrico
$S_{JJ'}^{DM}$	Linha de força de transições de dipolo magnético
$S_{JJ'med}^{DE}$	Linha de força de transições de dipolo elétrico medida experimentalmente
$\beta_{JJ'}$	Razão de ramificação
β_{exp}	Razão de ramificação experimental
χ_{DE}	Fator de correção dos campos efetivos locais devido a refratividade do meio associado à componente dipolar elétrica
χ_{DM}	Fator de correção dos campos efetivos locais devido a refratividade do meio associado à componente dipolar magnética
Ω_t	Parâmetros de Judd-Ofelt
U^t	Elementos da matriz reduzida do operador tensorial
$f_{JJ'}$	Força do oscilador
$f_{JJ'exp}$	Força do oscilador experimental
δ_s	Parâmetro relacionado com a qualidade do ajuste das linhas de força dos cálculos de Judd-Ofelt
η	Eficiência quântica de luminescência
η_{cal}	Eficiência quântica de luminescência utilizando a teoria de Judd-Ofelt
η_{LT}	Eficiência quântica de luminescência utilizando a técnica de lente térmica pelo método da amostra referência
η_{NL}	Eficiência quântica de luminescência utilizando o método tempo de vida normalizado
ε	Absorbitividade molar do meio
α	Coeficiente de absorção óptica
ν_{exc}	Frequência do fóton de excitação
λ	Comprimento de onda
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão

λ_{exc}	Comprimento de onda do feixe de excitação
$\langle \lambda_{em} \rangle$	Comprimento de onda médio da emissão
λ_p	Comprimento de onda do feixe de prova
E_{ZL}	Energia da linha de zero
g_i	Degenerescência do subnível i
g_j	Degenerescência do subnível j
Z_f	Função de partição do nível fundamental
Z_e	Função de partição do nível excitado
E_i	Energia entre o nível i
E_j	Energia entre o nível j
A_{ji} e B_{ij}	Coeficientes de Einstein, entre os subníveis j do estado excitado e i do estado fundamental
I_{sem}	Intensidade do feixe de prova transmitido <i>sem</i> a presença do laser de excitação
I_{com}	Intensidade do feixe de prova transmitido <i>com</i> a presença do laser de excitação
$\Delta T(r)$	Distribuição radial de temperatura
$\Delta n(r)$	Distribuição radial do índice de refração
ω_p	Raio do laser de prova na 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 de excitação
z_2	Distância entre o centro da amostra e o detector
z_c	Distância confocal
ds/dT	Variação do caminho óptico com a temperatura
dn/dt	Variação no índice de refração com a temperatura
K	Condutividade térmica
D	Difusividade térmica
c_p	Calor específico
θ	Amplitude do sinal de lente térmica
Θ	Amplitude do sinal de lente térmica normalizado pela potência absorvida
Θ_{dop}	Θ da amostra dopada

Θ_{ref}	Θ da amostra referência ou não dopada
m	Razão das áreas dos feixes de prova e excitação na posição da amostra
V	Parâmetro geométrico da lente térmica
P_e	Potência de excitação do laser
P_{in}	Potência incidente
P_{abs}	Potência absorvida
ρ	Densidade
φ	Fração da energia absorvida pela amostra transformada em calor ou carga térmica
l_{eff}	Comprimento efetivo da amostra
t_c	Constante de tempo característico de formação da lente térmica
L_D	Comprimento de difusão de fótons

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura atômica dos íons terras raras.....	37
Figura 2.2: Diagrama dos níveis de energia dos íons terras raras $3+$ e as emissões laser conhecidas na literatura, representadas pelas setas ascendentes. Os comprimentos de onda das emissões estão em unidades de μm . As setas descendentes correspondem às possíveis emissões destes íons [33]......	39
Figura 2.3: Fator de blindagem relativo (B), em porcentagem, em função do número de elétrons na camada $4f$ dos íons TR [34].	40
Figura 2.4: Espectro de luminescência do cristal YAG e do vidro silicato ED2 dopados com neodímio [25]......	41
Figura 2.5: Desdobramentos dos níveis de energia dos íons terras raras quando esses são submetidos a um campo cristalino.	44
Figura 2.6: Esquema que representa um sistema de (a) 3 e (b) 4 níveis. As setas ascendentes indicam a excitação óptica (no qual λ_{exc} representa o comprimento de onda de excitação), as setas descendentes representam as emissões (no qual λ_{em} é relativo ao comprimento de onda de emissão) e as setas onduladas representam os processos de decaimento não radiativo. f representa o estado fundamental, I_1 um estado excitado e I_2 um estado intermediário no caso do sistema de quatro níveis.....	45
Figura 2.7: Diagrama dos níveis de energia do neodímio, e suas respectivas emissões quando bombeado por um laser operando em 514 nm.	46
Figura 2.8: Diagrama esquemático dos níveis de energia para o íon emissor terra rara Er^{3+} [3]......	47
Figura 2.9: Espectros de (a) absorção, na região do infravermelho e visível, e (b) emissão para o vidro tetraborato dopado com 2,0 mol% de Pr^{3+} , cujo comprimento de onda de excitação foi de 454nm [45]......	49
Figura 2.10: Diagrama de energia mostrando as emissões do íon praseodímio quando excitado em 440 nm. As setas descendentes apresentam as emissões e a seta ondulada representa os decaimentos não radiativos.....	49
Figura 2.11: Taxa de decaimento não radiativo em função do <i>gap</i> de energia para vários sistemas vítreos. Figura retirada da referência [25]......	63
Figura 2.12: Esquema do processo de conversão ascendente por absorção de estado excitado. As letras α e β referem-se aos comprimentos de onda dos fótons	

correspondentes as transições $1 \rightarrow 2'$ e $2 \rightarrow 3'$ podendo ser iguais em alguns casos. As populações nos níveis $2'$ e $3'$ decaem rapidamente para os níveis 2 e 3 , respectivamente, através de decaimentos não radiativos.....66

Figura 2.13: Diagrama esquemático do processo de conversão ascendente por transferência de energia. (a) Inicialmente dois íons no estado excitado interagem não radiativamente; (b) logo após um deles é levado a um estado excitado superior enquanto o outro vai para um estado excitado inferior. As setas onduladas indicam processos não radiativos [74].....68

Figura 2.14: Ilustração do processo de relaxação cruzada. (a) O primeiro íon é excitado para um nível metaestável enquanto o segundo íon se encontra no estado fundamental. (b) O primeiro íon transfere parte de sua energia para o segundo íon, excitando-o para um estado intermediário enquanto o primeiro decai também para este nível. Então ambos os íons decaem não radiativamente deste nível intermediário para o estado fundamental gerando calor. As setas onduladas indicam processos não radiativos.....69

Figura 2.15: Esquema dos processos de transferência de energia ressonante (a), e não ressonante assistida por fônons (b) e (c). Em (b) tem-se o chamado Stokes, no qual os fônons são absorvidos pela rede (criação de fônons); e em (c) anti-Stokes, onde fônons são absorvidos da rede (aniquilação de fônons). 70

Figura 2.16: Taxa de supressão da luminescência (Q_{OH}), devido a contaminação por radicais de OH^- em vários vidros fosfatos em função da concentração de Nd^{3+} . Gráfico retirado da referência [7]. 71

Figura 3.1: Amostras vítreas da matriz PAN dopadas com Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} , respectivamente. 84

Figura 3.2: Princípios dos processos de absorção do estado excitado para o caso do íon Nd^{3+} . Na ausência do laser de excitação, tem-se unicamente absorção do estado fundamental, $\sigma_{abs}(\lambda)$. Quando se tem a presença do laser de excitação, ocorre absorção do estado fundamental, $\sigma_{abs}(\lambda)$, bem como emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$, e também o processo de absorção do estado excitado, $\sigma_{aee}(\lambda)$ 95

Figura 3.3: Esquema de montagem do aparato experimental para as medidas de absorção do estado excitado. No qual L_i representa as lentes, M_i são os espelhos, D_i são os diafragmas, DS_1 e DS_2 , são dois amplificadores *lock-in*, Ch_i são os *choppers*, PA é o pré-amplificador, PC é o computador e ΔI e I são as intensidades que saem dos detectores DS_2 e DS_1 , respectivamente 98

Figura 3.4: Forma do sinal na saída do detector [100]. 99

- Figura 3.5:** Representação dos feixes de lasers para o experimento de LT com feixe duplo no modo descasado. Onde ω_{1p} e ω_{oe} são os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra respectivamente; ω_{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. 103
- Figura 3.6:** Esquematisação da distribuição radial da temperatura na amostra semelhante ao perfil da intensidade do laser, que possui perfil gaussiano. As setas indicam a distribuição radial da temperatura, a qual é mais concentrada no centro. 104
- Figura 3.7:** Distribuição radial da temperatura em função do raio da amostra (r) em relação à cintura do feixe de excitação (ω_e) para diferentes tempos de exposição, sendo t_c o tempo característico de formação da LT e ΔT a variação da temperatura [74]. 105
- Figura 3.8:** Desenho ilustrativo da formação da lente térmica no caso em que a variação caminho óptico 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. 106
- Figura 3.9:** Simulação do sinal de lente térmica: (a) convergente e (b) divergente. 109
- Figura 3.10:** Esquematisação da montagem do aparato experimental de LT. O laser de prova é um HeNe, L_i são as lentes, M_i são os espelhos, D_i os detectores e PC o computador para de análise de dados. 111
- Figura 3.11:** Sistema de quatro níveis mostrando o defeito quântico. Onde g é o estado fundamental, I_1 e I_2 são os estados intermediários e ex o estado excitado. 115
- Figura 3.12:** Técnica da Varredura Superficial da Microluminescência. As retas verdes simbolizam o caminho percorrido pelo laser enquanto as retas vermelhas a luminescência provinda da amostra estudada. 119
- Figura 3.13:** Perfil espacial do laser operando em 532 nm usado nas medidas de fotoluminescência. Os dados são ajustados usando uma função gaussiana (linha sólida), onde Δ_0 corresponde à largura a meia altura da emissão do laser e o valor obtido é $(2,26 \pm 0,05) \mu m$ 120
- Figura 3.14:** Laser e luminescência resolvidos espacialmente da amostra de vidro PAN dopada com 3,5% em peso de Nd^{3+} 121
- Figura 3.15:** Ajuste teórico usando a equação da difusão para amostra vítrea PAN dopada com 3,5% de Nd^{3+} 123
- Figura 4.1:** (a) Coeficiente de absorção óptica para a matriz vítrea PAN, dopada com concentrações crescentes do íon Nd^{3+} referentes às transições do estado fundamental

($^4I_{9/2}$) para os estados excitados. (b) área integrada de todo o espectro de absorção óptica em função da concentração de Nd^{3+} .	125
Figura 4.2: Espectro de densidade óptica para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd^{3+} , obtido à baixa temperatura ($\sim 12K$).	127
Figura 4.3: Seção de choque de absorção para a amostra PAN dopada com 2,0% de Nd^{3+} .	128
Figura 4.4: (a) Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 e (b) os valores dos parâmetros de qualidade espectroscópica $X = \Omega_4 / \Omega_6$ para as amostras vítreas PAN dopadas com íons de Nd^{3+} .	130
Figura 4.5: Espectro de emissão das amostras vítreas PAN dopadas com as concentrações de 0,5, 2,0 e 5,0 wt% de Nd^{3+} , obtidos a temperatura ambiente ($T=300K$) com comprimento de onda de excitação de 800 nm. O detalhe mostra o diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} , indicando as transições à partir do nível $^4F_{3/2}$.	134
Figura 4.6: Razões de ramificação obtidas experimentalmente, β_{exp} (x) e razões de ramificação obtidas pelos cálculos de Judd-Ofelt, β_{JO} (▲), para as amostras vítreas PAN dopadas com 0,5, 2,0 e 5,0 wt% de Nd^{3+} .	138
Figura 4.7: Dependência do tempo de vida radiativo, (a) τ_{rad} , bem como o tempo de vida total, (b) τ_{exp} (medido experimentalmente em 514 nm) a partir do nível $^4F_{3/2}$ em função da concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea PAN. A linha sólida em (b) representa o ajuste teórico realizado através da Equação (2.20).	139
Figura 4.8: Gráfico dos valores de Θ obtidos pela lente térmica em função do razão entre os tempos de vida obtidos experimentalmente normalizados pelo tempo de vida da amostra menos concentrada (amostra referência), τ_R , para o vidro PAN dopado com Nd^{3+} . A linha é o ajuste linear. O comprimento de onda de excitação foi de 514 nm.	142
Figura 4.9: Valores das eficiências quântica de luminescência calculadas através dos cálculos de Judd-Ofelt (a) η_{cal} , do método de lente térmica usando a amostra referência (b) η_{LT} [144], e o método “normalized lifetime” (c) η_{NL} , para a amostra vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Nd^{3+} .	143
Figura 4.10: Taxa de decaimento não radiativo em função da concentração ao quadrado de neodímio para a matriz PAN. A linha sólida representa um ajuste linear.	146
Figura 4.11: Sobreposição dos espectros de seção de choque de absorção, σ_{abs} , corresponde a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ e seção de choque de emissão σ_{em} , corresponde a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Nd^{3+} .	147

- Figura 4.12:** Diagrama esquemático com as emissões do íon Nd^{3+} bem como as absorções de estado excitado a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ (estado metaestável).....149
- Figura 4.13:** Espectro da seção de choque de absorção do estado fundamental, $\sigma_{abs}(\lambda)$, e do estado excitado, $\sigma_{aee}(\lambda)$, para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd^{3+} . 151
- Figura 4.14:** (a) . Espectro de absorção do estado excitado ($\Delta I/I$) obtido experimentalmente para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd^{3+} . (b). Diagrama dos níveis de energia, indicando as emissões e as absorções do estado excitado a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} 153
- Figura 4.15:** Espectro da seção de choque de emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$, para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd^{3+} , obtido utilizando a equação de Fuchtbauer-Lundenburg [99].....154
- Figura 4.16:** Espectro da seção de choque de absorção do estado excitado, σ_{aee} (linha contínua) do estado fundamental, σ_{abs} (cruz) e de emissão, σ_{em} (círculos), para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd^{3+} 155
- Figura 4.17:** Diagrama parcial dos níveis de energia do Nd^{3+} indicando os processos de transferência de energia do tipo ME (migração de energia), RC (relaxação cruzada) e conversão ascendente de energia (CAE). 157
- Figura 4.18:** Resultados obtidos para γ_{CAE} para o vidro PAN em função da concentração de Nd^{3+} , que foram calculados aqui neste trabalho utilizando os valores obtidos através das medidas experimentais de absorção do estado excitado (AEE) (★) com aqueles que foram determinados através da técnica de Z-scan (●) reportados da referência [155].....163
- Figura 4.19:** Medidas de varredura das amostras vítreas PAN dopadas com concentrações crescentes de Nd^{3+} 166
- Figura 4.20:** Curvas de microluminescência da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (comprimento de onda de emissão em 880 nm), da matriz vítrea PAN dopada com Nd^{3+} 166
- Figura 4.21:** (a) Dependência do comprimento de migração (L_D) e (b) tempo de vida obtido experimentalmente (τ_{exp}), com excitação em 514 nm. Ambos em função da concentração de Nd^{3+} , na matriz vítrea PAN. A linha sólida em (a) representa apenas um guia para os olhos. 167
- Figura 4.22:** Esquema simplificado da difusão de fótons levando-se em conta apenas o processo de migração da energia. 167

- Figura 5.1:** Espectros de absorção óptica, das concentrações crescentes do íon Er^{3+} inseridos na matriz vítrea PAN, referentes às transições a partir do estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) para os estados excitados nas regiões entre **(a)** 350 e 850 nm e **(b)** 900 e 1650 nm. O detalhe ao lado em (b) apresenta a área integrada total para todas as transições mostradas em função da concentração de Er^{3+} 173
- Figura 5.2:** Seção de choque de absorção, $\sigma_{abs}(\lambda)$, para a mostra PAN dopada com 2,0 wt% de Er^{3+} , referentes às transições a partir do estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) para os estados excitados. 174
- Figura 5.3:** (a) Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 e (b). valores dos parâmetros de qualidade espectroscópica $X = \Omega_4 / \Omega_6$ das amostras vítreas PAN dopadas com diferentes concentrações íons de Er^{3+} 176
- Figura 5.4:** (a) Espectro de emissão para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Er^{3+} , correspondente a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. (b) As bandas de emissão e (c) largura de banda de emissão, ambas em função da concentração de Er^{3+} . O comprimento de onda de excitação foi de 800 nm. 179
- Figura 5.5:** Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er^{3+} . (a) estão representados o processo de CAE após a excitação, com as emissões no visível e em (b) está representado o processo de CAE seguido somente por decaimentos não radiativos. A primeira seta ascendente mostra o comprimento de onda de bombeio e a segunda (pontilhada) o processo de CAE, as setas descendentes pontilhadas mostram algumas das possíveis emissões no visível. E as setas onduladas referem-se aos decaimentos não radiativos. 181
- Figura 5.6:** Dependência do (a) tempo de vida radiativo, τ_{rad} , e (b) do tempo de vida, τ_{exp} (medido experimental em 532 nm) ambos a partir do nível $^4\text{I}_{13/2}$ em função da concentração de íons de Er^{3+} inseridos na matriz vítrea PAN. A linha pontilhada na letra (b) é somente um guia para os olhos. 183
- Figura 5.7:** Diagrama de energia para o íon Er^{3+} mostrando as possíveis rotas de relaxação cruzada, (RC1, RC2 e RC3), bem como o processo de migração de energia (ME) [16, 156, 161, 162]. 185
- Figura 5.8:** Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ em função da concentração de Er^{3+} . A linha tracejada refere a matriz fosfato P424, sem a presença de radicais de OH^- , e a linha sólida é para a amostra P424 contendo radicais OH^- . Ambos os ajustes são com base no modelo proposto para supressão de luminescência [79]. 186

Figura 5.9: Valores das eficiências quântica de luminescência, η_{cal} , calculadas através dos tempos de vida obtidos experimentalmente (τ_{exp}) e aqueles obtidos pelos cálculos de Judd-Ofelt (τ_{rad}), para a amostra vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Er^{3+}	188
Figura 5.10: Seção de choque de emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$ e seção de choque de absorção, $\sigma_{abs}(\lambda)$, para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Er^{3+}	190
Figura 5.11: Coeficiente de ganho, $G(\lambda)$ para alguns valores de γ para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Er^{3+}	193
Figura 5.12: Transiente de lente térmica normalizado para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 (wt%) de Er^{3+} . A potência de excitação foi de 267 mW com $\lambda_{exc} = 980$ nm. A linha sólida representa o ajuste teórico realizado utilizando a Equação (3.27), no qual obteve-se $\theta = - (0,0353 \pm 0,0007)$ rad e $t_c = (0,0023 \pm 0,0001)$ s.....	194
Figura 5.13: Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva das amostras (l_{eff}) em função da potência de excitação para as matrizes vítreas PAN dopadas com diferentes concentrações de Er^{3+} obtidos através das medidas de LT. O valor de θ está em módulo.	195
Figura 5.14: (a) Coeficiente de absorção óptica, α , (b) Sinal de lente térmica normalizado pela potência absorvida (P_{abs}), Θ , (c) eficiência quântica de luminescência obtidas através da lente térmica usando o método da amostra referência, η_{LT} , para o vidro PAN dopado com concentrações crescentes de Er^{3+} usando como excitação um laser de Ti-Safira operando em 980 nm.	196
Figura 5.15: Valores de Θ em função do parâmetro Γ que representa a razão entre os tempos de vida obtidos experimentalmente, normalizados pelo tempo de vida da amostra menos concentrada, τ_R , para o vidro PAN dopado com Er^{3+} . A linha sólida é o ajuste linear.....	197
Figura 5.16: Valores das eficiências quântica de luminescência calculadas através dos cálculos de Judd-Ofelt, η_{cal} , do método de lente térmica usando a amostra referência, η_{LT} , e o método “normalized lifetime”, η_{NL} , para a amostra vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Er^{3+}	198
Figura 5.17: Taxa de decaimento não radiativo em função da concentração de érbio para a matriz PAN. A linha solida é um ajuste linear	199
Figura 6.1: (a) Espectros de absorção óptica normalizados pelas espessuras das amostras PAN dopadas com concentrações crescentes (0,5 a 5,0 wt%) de Pr^{3+} , obtidos à	

temperatura ambiente. (b) As transições a partir do estado fundamental ($^3H_4$) para cada banda de absorção é mostrado no diagrama de energia.....202

Figura 6.2: Área integrada sob as bandas de absorção em função da concentração de Pr^{3+} 203

Figura 6.3:(a) Espectros de emissão da matriz PAN dopada com concentração crescente de Pr^{3+} obtidos a temperatura ambiente, com suas respectivas transições. O detalhe acima mostra o espectro ampliado na região entre 600 e 740 nm.(b) Digrama com os níveis de energia e as transições radiativas para o Pr^{3+} 204

Figura 6.4: Tempo de vida medido experimentalmente a partir dos níveis (a) $^3P_0$ e (b) $^1D_2$ para as amostras vítreas PAN com concentrações crescentes de Pr^{3+} . A linha sólida representa somente um guia para os olhos. 206

Figura 6.5: Gráfico em escala logarítmica dos decaimentos de luminescência do nível $^1D_2$ para as amostras com 0,5, 1,0 e 1,5 wt% de Pr^{3+} 208

Figura 6.6: Possíveis rotas dos processos de relaxação cruzada que ocorrem a partir a partir do nível $^1D_2$ do íon Pr^{3+} . As setas descrevem as rotas dos processos de relaxação cruzada que levam há uma supressão na luminescência do nível $^1D_2$ 210

Figura 6.7: Espectros da intensidade e emissão da matriz PAN dopada com 3,0 wt% de Pr^{3+} , com suas respectivas transições. As retas tracejadas marcam os picos escolhidos para a varredura de microluminescência. 211

Figura 6.8: Dependência do comprimento de migração do fóton (L_D) em função da concentração de Pr^{3+} , na matriz vítrea PAN, (a) correspondente a transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (emissão em 490 nm) e (b) correspondente à transição $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (emissão em 642 nm). As linhas sólidas, em ambos os gráficos, representam apenas um guia para os olhos. 212

Figura 6.9: Dependência do comprimento de migração (L_D) em função da concentração de Pr^{3+} , na matriz vítrea PAN, correspondente às transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_4 + ^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ (emissão em 608 nm).....213

Figura 7.1: Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em $\bullet$ o *gap* do *bulk*, em $\blacktriangle$ o *gap* de pontos quânticos com raio de 10 nm e em $\blacktriangledown$ *gap* de pontos quânticos com raio de 3 nm. A linha marcada em cinza horizontalmente compreendem a região de comunicação óptica que vai de 1300 a 1550 nm [181].....217

Figura 7.2: Barreiras de energia para os materiais condutores, semicondutores e isolantes [183].....218

- Figura 7.3:** Do lado esquerdo um semiconductor *bulk*, possui as banda de condução (BC) e banda de valência (BV) contínuas separadas por um *gap* de energia "fixo", e os estados são contínuos. A figura do meio é caracterizada por estados atômicos discretos como as energias que são determinadas pelo pontos quânticos. E no lado direito os níveis discretos e bem separados de um átomo [184]. 219
- Figura 7.4:** Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para: (a)3D, (b)2D, (c)1D e (d)0D (zero dimensão) [185]......220
- Figura 7.5:** O comprimento de onda da luz emitida pelo ponto quântico é ajustável alterando o tamanho da partícula. Nesta imagem, todas as amostras de pontos quânticos estão sendo excitadas com o mesmo comprimento de onda, no UV, mas emitem em diferentes comprimentos de onda visíveis, dependendo do tamanho da partícula. O detalhe abaixo mostra uma representação esquemática do efeito de confinamento quântico e o aumento do *gap* de energia à medida que o tamanho do PQ é diminuído [177, 186].....222
- Figura 7.6:** (a)Estrutura geral do ponto quântico núcleo/casca CdSe/Zns; (b) bandas de condução (BC) e banda de Valência (BV) do núcleo e da casca. e^- e h^+ se referem ao elétron e buraco, respectivamente [191]......224
- Figura 7.7:** Fotografia das amostras de pontos quânticos A1 (emissão 615nm) nos porta amostras em solução de decano. 226
- Figura 7.8:** Espectros de absorção e emissão do ponto quântico (a) A1 (Maple Red) e (b)A2 (Birch Yellow) com concentração de 1:50 e 1:50, respectivamente, mostrando os locais dos picos de ambos. Para a emissão utilizou-se um laser de diodo operando em 405nm como fonte de excitação. 227
- Figura 7.9:** Espectros de (a) absorção e (b) emissão, dos PQs A1 (Maple Red) com concentrações crescentes diluídos em decano. 228
- Figura 7.10:** Espectros de (a) absorção e (b) emissão, dos PQs A2 (Birch Yellow) com concentrações crescentes diluídos em decano. 228
- Figura 7.11:** Valores dos coeficientes de absorção óptica encontrados para os PQs (a) A1 e (b) A2 variando a concentração, utilizando o comprimento de onda de excitação em 405 nm. 229
- Figura 7.12:** Sinal de LT para a amostra A2 (1:100) com $\lambda_{exc} = 405$ nm, cuja potência de excitação é 1,4 mW.....230

- Figura 7.13:** Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva (l_{eff}) vezes o coeficiente de absorção óptica (α) das amostras de PQs (a) A1 e (b) A2, obtidos através das medidas de LT, para diferentes concentrações de PQs em função da potência de excitação. 231
- Figura 7.14:** Eficiência quântica de luminescência (η) e fração da energia absorvida pelas amostra que é transformada em calor (ϕ) para as amostras de PQs (a) A1 e (b) A2, com concentrações crescentes. 232
- Figura 7.15:** Fotografia dos PQs: A2: Birch Yellow, A3: Hops Yellow, A4: Catskill Green e A5: Lake Placid Blue, respectivamente. 233
- Figura 7.16:** Espectros de (a) absorção e (b) emissão das amostras contendo PQs diluídos em decano, A2, A3, A4 e A5. Para os espectros de emissão utilizou-se um laser de diodo operando em 405 nm como fonte de excitação. 234
- Figura 7.17:** Coeficiente de absorção óptica das amostras A2, A3, A4 e A5, usando como excitação um laser de diodo operando em 405 nm. 234
- Figura 7.18:** Diferença de fase (θ) normalizados pela espessura efetiva (l_{eff}) vezes o coeficiente de absorção óptica (α) das amostras A2, A3, A4 e A5, obtidos através das medidas de LT, com $\lambda_{exc} = 405$ nm em função da potência de excitação. 235
- Figura 7.19:** Eficiência quântica de luminescência (η) e fração da energia absorvida pelas amostra que é transformada em calor (ϕ) para as amostras de PQs A2, A3, A4 e A5. 236
- Figura 7.20:** Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho. Sendo E_{gi} as energias dos gaps para cada tipo de confinamento, e R_i representa o raio de cada estrutura [200]. 238
- Figura 7.21:** Esquema ilustrativo dos *gaps* de energia para cada ponto quântico tratado neste trabalho, bem como suas respectivas emissões. BC e BV correspondem às bandas de condução e valência respectivamente e 405 nm representa o comprimento de onda de excitação. 239
- Figura 7.22:** Diagrama de energia envolvendo um PQ doador e um PQ aceitador. As setas ascendentes representam a absorção de um fóton de bombeio pelo ponto quântico, as setas onduladas representam os processos de decaimento não radiativo, as setas descendentes representam as emissões características dos PQs, no qual λ_D e λ_A correspondem ao comprimentos de onda do PQ doador e aceitador, respectivamente; e as setas pontilhadas representam a transferência de energia entre os PQs. 241

Figura 7.23: Esquematização dos diagramas de energia bem como os tamanhos dos pontos quânticos que foram misturados. Onde TE representa a transferência de energia entre eles.....	245
Figura 7.24: Espectro da sobreposição espectral entre a absorção do ponto quântico individual A2, aceitador; e as emissões dos PQs individuais A3, A4 e A5, que são os doadores. As intensidades dos espectros estão em unidades arbitrárias.....	246
Figura 7.25: Espectros de (a) absorção e (b) emissão das amostras contendo PQs diluídos em decano, M3, M4 e M5. Para luminescência utilizou-se um laser de diodo operando em 405nm como fonte de excitação.	247
Figura 7.26: Coeficiente de absorção óptica das amostras M3, M4 e M5, usando como excitação um laser de diodo operando em 405 nm.	247
Figura 7.27: Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva das amostras (l_{eff}) vezes o coeficiente de absorção óptica (α) para as amostras M4, M5 e M6, obtidos através das medidas de LT, com $\lambda_{exc} = 405$ nm em função da potência de excitação. ...	248
Figura 7.28: Fração da energia absorvida pelas amostras que é transformada em calor (ϕ_T) para as amostras de PQs M3, M4 e M5.....	249
Figura 7.29: Comparação das intensidades de luminescência dos PQs doadores (A3, A4 e A5) na ausência e na presença do PQ aceitador. (a) Amostra contendo a mistura de PQs M3 e somente o doador A3; (b) Amostra contendo a mistura de PQs M4 e doador A4; (c) Amostra contendo a mistura de PQs M5 e doador A5.	252
Figura A.1: Quadrado do diâmetro do feixe do laser de He-Ne em função da distância da lente convergente de foco $f = 20$ cm. Os dados experimentais foram ajustados com a equação da parábola.....	263

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Configuração eletrônica e estados de oxidação dos elementos terras raras TR^{3+} corresponde à configuração trivalente dos terras raras e (Xe) é a configuração eletrônica do gás nobre xenônio [30].	36
Tabela 2.2: Taxa de decaimento por relaxação multifônons (W_{mf}) em temperatura ambiente para vários vidros dopados com Nd^{3+} , juntamente com outros parâmetros: C , α e $\hbar\omega$ [25, 72].	65
Tabela 2.3: Fator de supressão de concentração, Q , para alguns vidros dopados com Nd^{3+} . O valor de Q entre parênteses é a variação encontrada para o tipo de vidro mencionado. Dados das referências [25, 36].	74
Tabela 3.1: Valores dos parâmetros geométricos utilizados no experimento de LT para a amostra vítrea PAN dopada com Er^{3+} e para os pontos quânticos CdSe/ZnS. O laser de HeNe foi mantido fixo como laser de prova. λ_{exc} é o comprimento de onda do laser de excitação, ω_{oe} e ω_{op} é a cintura de feixe do laser de excitação e prova, respectivamente, e ω_p é a cintura de feixe na posição da amostra.	113
Tabela 4.1: Valores das áreas sob cada banda da seção de choque de absorção para todas as concentrações de Nd^{3+} , dados em 10^{-20} cm^2	129
Tabela 4.2: Elementos de matriz reduzidos para as transições do Nd^{3+} [58, 59].	129
Tabela 4.3: Parâmetros de Judd-Ofelt para o Nd^{3+} em diferentes sistemas vítreos [137, 138].	131
Tabela 4.4: Comparação das linhas de força das transições de dipolo elétrico medidas (S_{med}^{DE}) e calculadas (S_{cal}^{DE}) utilizando o método de Judd-Ofelt, ambas em 10^{-20} cm^2 , bem como o erro (δ_s), para as amostras vítreas PAN dopadas com concentrações crescentes de Nd^{3+} , ...	133
Tabela 4.5: Elementos de matriz reduzidos para as transições do Nd^{3+} a partir do estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$ [58, 59].	135
Tabela 4.6: Linhas de força das transições dipolares elétricas, $S_{JJ'}^{DE}$, e propriedades radiativas ($A_{JJ'}$, $\beta_{JJ'}$, τ_{rad}) para o vidro PAN dopado com concentração crescente de Nd^{3+} , obtidos através dos cálculos de Judd-Ofelt, relativas as transições $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^{2\text{S}+1}\text{L}_J$	136

Tabela 4.7: Valores calculados para parâmetros C_{DD} , $C_{DA(i)}^{CAE}$ e γ_{CAE} para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Nd^{3+} bem como para os vidros LHG-8 (fosfato), LSG-91H (silicato) e fluoreto reportados da literatura [145, 152].	163
Tabela 4.8: Valores calculados para parâmetros C_{DD} , C_{DA}^{RC} e Q bem como a razão C_{DA}^{RC} / C_{DD} para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Nd^{3+} em comparação com outros sistemas vítreos dopados com Nd^{3+} reportados da literatura [70, 118].	164
Tabela 5.1: Elementos de matriz reduzidos, $U^{(t)}$, para as transições do Er^{3+} [58, 59].	175
Tabela 5.2: Comparação das forças de transição dipolares elétricas medidas, S_{med}^{DE} , e calculadas utilizando os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, S_{cal}^{DE} , e o erro, δ_s , todos dados em 10^{-20} cm^2 , para as amostras vítreas PAN dopadas com concentrações crescentes de Er^{3+} .	178
Tabela 5.3: Propriedades radiativas ($A_{JJ'}^{DE}$, $A_{JJ'}^{DM}$, $\beta_{JJ'}$, τ_{rad}) para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Er^{3+} , obtidos através dos cálculos de Judd-Ofelt.	182
Tabela 5.4: Comparação dos valores da largura da banda de emissão, $\Delta\lambda_{eff}$, seção de choque de emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$, tempo de vida medido experimentalmente, τ_{exp} , bem como o produto de $\Delta\lambda_{eff} \times \sigma_{em}(\lambda)$ e $\tau_{exp} \times \sigma_{em}(\lambda)$ para o vidro PAN dopada com diferentes concentrações (0,5 a 5,0 w%) de Er^{3+} , bem como outras matrizes vítreas relativas a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} .	192
Tabela 7.1: Informações técnicas dos pontos quânticos (CdSe/ZnS) retirados do Catálogo da Evident Technologies. *Dados calculados à partir dos espectros de absorção que foram obtidos experimentalmente neste trabalho utilizando o método descrito na referência [194].	225
Tabela 7.2: Propriedades termo-ópticas do decano [195].	225
Tabela 7.3: Valores das eficiência de transferência de energia pelo método da lente térmica (η_{TE} (LT)) e pelos os espectros de emissão (η_{TE} (PL)), os valores do raio de Förster (R_C), e da distância r entre os PQs, para as amostras M3, M4 e M5.	256

Resumo

Neste trabalho estudou-se algumas das propriedades ópticas e térmicas de dois diferentes sistemas. O primeiro composto por um vidro fosfato (denominado PAN), dopado separadamente, com diferentes concentrações de íons de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} . E o segundo, trata-se de amostras contendo pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS com diferentes diâmetros. Inicialmente, para o vidro PAN dopado com Nd^{3+} , foi realizada uma análise, utilizando a teoria de Judd-Ofelt, dos parâmetros relacionados com as propriedades radiativas, tais como tempo de vida radiativo e eficiência quântica de luminescência, η . Além disso, foram realizadas medidas de absorção do estado excitado, bem como um estudo mais detalhado da transferência de energia entre os íons, os quais foram avaliados através dos microparâmetros de energia C_{DA} e C_{DD} . Finalmente, concluindo nossos estudos nos vidros PAN:Nd^{3+} , realizou-se medidas de varredura de microluminescência. Já nas amostras PAN:Er^{3+} também foram calculados os parâmetros relacionados com as propriedades radiativas, utilizando a teoria de Judd Ofelt. Com o auxílio da técnica de lente térmica e teoria de Judd – Ofelt calculou-se os valores de η . Através de uma análise das seções de choque de emissão e tempo de vida foi verificado o grande potencial de aplicabilidade do vidro PAN:Er^{3+} em amplificadores ópticos. Por último, no vidro PAN:Pr^{3+} obtivemos medidas de espectroscopia básica, como absorção óptica, emissão e tempo de vida. E com as medidas de microluminescência, verificamos o comportamento do comprimento de migração de energia em função da concentração de Pr^{3+} para diferentes comprimentos de onda, até então desconhecidos na literatura. Assim, todos os resultados obtidos neste trabalho foram analisados em função da concentração de dopante, e de uma maneira geral, constatou-se que o vidro PAN dopado com íons terras raras possui uma boa combinação das propriedades ópticas e térmicas, essenciais para possíveis aplicações em dispositivos ópticos. Para o segundo sistema estudado (ponto quântico CdSe/ZnS), propusemos um modelo para a carga térmica de onde foi possível estimarmos a eficiência de transferência de energia (η_{TE}) entre dois pontos quânticos com diâmetros diferentes, considerando os valores de η para cada ponto quântico individual. Esses resultados foram de grande relevância, uma vez que ainda não existem relatos na literatura do estudo de η_{TE} entre pontos quânticos coloidais usando como ferramenta a técnica de lente térmica.

Palavras Chave: Vidros, íons terras raras, lente térmica, pontos quânticos CdSe/ZnS , transferência de energia.

Abstract

In this work we have studied some of the optical and thermal properties of two different systems. The first being a phosphate glass (called PAN) doped separately with different concentrations of rare earth ions of Nd^{3+} , Er^{3+} and Pr^{3+} . And the second system contain colloidal quantum dots CdSe/ZnS with different sizes. We began our studies with a PAN: Nd^{3+} set of samples. In this context, we performed an analysis of the parameters related to the radiative properties such as lifetime radiative and quantum efficiency of luminescence, η , using the Judd Ofelt theory. In addition, we performed measurements of the excited state absorption, and a more detailed study of the energy transfer between the ions, which were evaluated by the micro parameters C_{DA} and C_{DD} . Finally concluding our studies in PAN: Nd^{3+} glasses, we performed microluminescence measurements. For the PAN: Er^{3+} samples, it were also calculated parameters related to the radiative properties using the Judd Ofelt theory. With the aid of the technique of Thermal Lens and Judd Ofelt theory it was calculated the values of η . Through an analysis of cross sections emission and lifetime it was possible to see the potential applicability of PAN: Er^{3+} glass in optical amplifiers. Finally in the PAN: Pr^{3+} glass we obtained basic spectroscopy measurements such as optical absorption, emission and lifetime. Measurements of microluminescence were also performed, in order to check the energy migration length depending on the concentration of Pr^{3+} to different wavelengths, so far unknown in literature. All results obtained in this study were analyzed as a function of dopant concentration, and in general, it was found that the PAN glass doped with rare earth ions have a good combination of optical and thermal properties, which are essential for potential applications in optical devices. For the second system (quantum dots CdSe/ZnS), we proposed a model for the thermal loading, whence is possible to estimate the efficiency of energy transfer (η_{TE}) between two quantum dots with different sizes. In this aspect through estimates and considering the values of η for each individual quantum dot, we were able to determine η_{TE} . These results are of great relevance, since there are still no reports in the literature of η_{TE} study between colloidal quantum dots using as a tool the thermal lens technique.

Key Words: *Glasses, rare earth ions, thermal lens, quantum dots CdSe / ZnS, energy transfe .*

Capítulo 1

Introdução

As propriedades luminescentes de íons terras-raras ao longo dos anos tem sido amplamente estudadas em diversos campos de pesquisa no mundo, para as mais variadas aplicações dentro do campo da óptica. Dentre estas, podemos citar o uso destes materiais em amplificadores ópticos, células solares, mostradores ópticos bem como em meio ativo para lasers [1-5]. Neste contexto desde o surgimento do primeiro laser por volta de 1960, vários materiais passaram a ser estudados ao longo das últimas décadas como candidatos a tal aplicação. O desenvolvimento desta tecnologia vem impulsionando o estudo e fabricação de novos materiais, especialmente para serem usados como meio ativo em lasers de estado sólido [6-8]. O primeiro laser de estado sólido, reportado por Maiman [9], tinha como meio ativo o rubi e operava em 694,3 nm. Atualmente os que mais se destacam são aqueles cujo meio ativo são matrizes cristalinas ou vítreas dopadas com íons terras raras. Isto devido ao fato desses íons apresentarem emissões em vários comprimentos de onda que vão desde as regiões do visível até o infravermelho, e possuírem tempos de vida longos nos estados metaestáveis.

Dentre os íons terras raras, o neodímio (Nd^{3+}) tem sido o mais estudado, por constituir um sistema quase ideal de quatro níveis que resulta em limiares de potência mais baixos para a ação laser. Num sistema de três níveis pode ocorrer reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o nível fundamental, enquanto que num sistema de quatro níveis a probabilidade de ocorrer reabsorção é pequena, uma vez que a transição ocorre entre o nível metaestável e um intermediário. Outra grande vantagem do uso do Nd^{3+} em meio ativo para lasers, diz respeito a sua alta absorção em torno de 800 nm, o que permite ser bombeado com lasers de diodo, que atualmente estão disponíveis no mercado a baixo custo e alta potência. Além do neodímio, também tem-se estudado o íon terra rara de praseodímio inserido em matrizes vítreas, para também possíveis aplicações como meio ativo em lasers, e geração de luz verde, vermelha e azul, normalmente utilizada em mostradores ópticos [10-13]. No que diz respeito a área das telecomunicações, a tecnologia de novos vidros dopados com íons emissores terras

raras é aplicada principalmente na transmissão de informações com o processamento de sinais ópticos [14]. Assim vidros dopados com Er^{3+} tem se destacado e se tornado bastante interessantes devido às suas propriedades ópticas para aplicação em amplificadores ópticos [1, 15, 16].

Portanto conhecer as propriedades ópticas e térmicas dos materiais dopados com íons emissores candidatos para aplicações em dispositivos ópticos é de fundamental importância. Dessa maneira, quando tratamos de um meio laser, por exemplo, o efeito térmico pode ser responsável pelo seu aquecimento, fato este que pode vir a ser um inconveniente para um melhor rendimento no funcionamento do laser. Isto acontece porque durante o processo de bombeamento óptico, nem toda a energia absorvida é convertida em luz. Uma fração desta energia é transformada em calor, fazendo com que o material seja aquecido. Esta fração de energia convertida em calor é denominada de carga térmica do material, φ . Inicialmente o aquecimento provoca uma degradação da qualidade do feixe, podendo, em casos extremos, chegar à fratura do material. O aquecimento, desta forma, determina a qualidade do feixe e a máxima potência de saída do laser. Vários são os mecanismos que geram calor, e entre eles podemos citar: o defeito quântico (ou seja, a razão entre as energias do fóton gerado e a do fóton de bombeio); a absorção da radiação laser por impurezas no material; transições não radiativas a partir do nível laser superior (descrito pela eficiência quântica de luminescência, que é a razão entre a taxa de decaimento radiativo e a taxa de decaimento total, que leva em conta os processos radiativos e não radiativos, a despopulação de um nível); absorção de estado excitado seguida de relaxação não radiativa; relaxação cruzada; entre outras.

Neste aspecto, os estudos e os interesses nos efeitos térmicos e na geração de calor tem se tornado cada vez maior. É sabido, por exemplo, que o princípio básico de funcionamento dos primeiros lasers é baseado no bombeamento dos níveis de energia do íon emissor por uma radiação proveniente de uma lâmpada flash, e a subsequente emissão em um comprimento de onda maior (geralmente no visível ou no infravermelho próximo). Porém a utilização destas lâmpadas provoca um aquecimento no meio ativo, fazendo-se necessário então o uso de refrigeração. Esta refrigeração normalmente é feita usando a circulação de água em um suporte envolvendo o meio ativo. Com isso a dimensão total do sistema laser tende a ser muito grande. Dessa forma a geração de calor acaba tornando-se algo não desejável. No entanto, em 1965, Gordon *et al.* [17], começaram a explorar a geração de calor no meio laser para determinar as propriedades

térmicas do mesmo. Esta técnica ficou conhecida como técnica de Lente Térmica (LT), e ao passar dos anos foi se aperfeiçoando e tornando-se cada vez mais sensível, e atualmente é amplamente utilizada para caracterizar e estudar a geração de calor nos mais diversos tipos de materiais [18-20].

A técnica de LT se baseia na medida do calor gerado por processos de relaxamento não radiativos após a absorção de radiação pelo material. Dessa maneira, além das propriedades térmicas que se consegue determinar, tais como a difusividade térmica (D) e a variação do caminho óptico em função da temperatura (ds/dT), pode-se obter o valor da carga térmica (ϕ) (ou seja, a quantidade de energia absorvida pela amostra que é transformada em calor), parâmetro este de crucial importância, uma vez que através dele é possível determinar a eficiência quântica de luminescência, η , do nível emissor.

Para materiais dopados com íons emissores terras raras é muito importante a determinação dos valores de η , uma vez que este parâmetro relaciona o número de fótons absorvidos pelo número de fótons emitidos, o que é essencial se conhecer em materiais com potencialidade para aplicação em meio ativo laser. No entanto, devido à grande dificuldade de se obter os valores da eficiência quântica ainda hoje se tem grandes controvérsias nos valores de η encontrados na literatura. Desse modo, cada vez mais são necessários estudos mais aprofundados a respeito destes materiais dopados com íons terras raras, e neste aspecto a LT vem se destacando e mostrando ser uma técnica simples e confiável para determinação de η .

Além disso, a técnica de LT também vem sendo utilizada para estudo de transferência de energia em sistema co-dopados com íons terras raras [21-23]. O estudo se dá através do desenvolvimento das equações de taxa do sistema bem como da elaboração de uma equação para geração de calor. Assim, neste trabalho a técnica de LT também foi utilizada para estudar os processos de transferência de energia em um sistema coloidal contendo a mistura de pontos quânticos de CdSe/ZnS com dois diferentes tamanhos de diâmetros.

Para apresentar os resultados obtidos esta tese foi dividida da seguinte forma:

► No Capítulo 2 discute-se os fundamentos teóricos gerais para o desenvolvimento da tese. As características estruturais e espectroscópicas dos íons terras raras são apresentadas em adição com a teoria de Judd-Ofelt, que é utilizada nos cálculos de propriedades radiativas dos sistemas estudados. Também são discutidos os processos de transferência de energia, tais como relaxação cruzada e conversão

ascendente de energia e alguns modelos para descrever a transferência de energia entre íons.

► No Capítulo 3 são detalhados o preparo e a fabricação das amostras vítreas, bem como as técnicas de caracterização que foram utilizadas. Dessa forma, são descritos os processos de determinação das seções de choque de absorção e emissão, bem como a técnica e o aparato experimental utilizado para medidas de absorção do estado excitado. Também é detalhada a técnica de lente térmica, no qual é apresentado a configuração experimental utilizada, e o método usado para determinar os valores da eficiência quântica de luminescência através desta técnica. E por último é mostrado o aparato experimental, e a metodologia que se utilizou para as medidas de varredura de microluminescência.

► No Capítulo 4 discute-se todos os resultados obtidos para os vidros PAN dopado com Nd^{3+} . Para o Nd^{3+} além das medidas espectroscópicas básicas tais como absorção óptica e emissão, e os cálculos para determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt, também realizou-se medidas de absorção do estado excitado e um estudo mais detalhado da transferência de energia entre os íons, que foram avaliados através do cálculo dos microparâmetros de energia C_{DA} e C_{DD} . E por fim é abordado os resultados experimentais obtidos com a técnica de varredura de microluminescência.

► No Capítulo 5 é abordado todos os resultados obtidos para os vidros PAN dopado com Er^{3+} . Para este íon são apresentados as análises dos espectros de absorção óptica e emissão, bem como os parâmetros obtidos através da teoria de Judd-Ofelt. Também foi calculado o valor da eficiência de quântica de luminescência utilizando como ferramenta a técnica de lente térmica.

► No Capítulo 6 é apresentado os resultados experimentais obtidos para os vidros PAN dopado com Pr^{3+} . Aqui novamente é discutido os resultados obtidos a partir dos espectros de absorção óptica e emissão, bem como os resultados das medidas de microluminescência.

► No Capítulo 7 são apresentados os resultados de lente térmica obtidos para pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS . Também é proposto um modelo com o intuito de se determinar a eficiência da transferência de energia entre dois pontos quânticos de diferentes tamanhos, utilizando a técnica de lente térmica;

► Finalmente, o Capítulo 7 mostra as conclusões gerais da tese e apresenta as perspectivas de trabalhos ainda a serem desenvolvidos.

Capítulo 2

Considerações Teóricas

Neste capítulo serão abordados os requisitos teóricos necessários para o desenvolvimento dessa tese, de forma a tentar facilitar a leitura dos capítulos seguintes. Portanto, primeiro será apresentado as características gerais dos íons terras-raras, com particular interesse no neodímio (Nd^{3+}), érbio (Er^{3+}) e praseodímio (Pr^{3+}), que são os íons estudados neste trabalho. Na sequência será abordada a teoria de Judd-Ofelt, utilizada para estudos das transições radiativas dos sistemas. E posteriormente serão tratados os mecanismos de perda via processos não radiativos devido a interações entre íons dopantes e impurezas existentes na matriz vítrea, bem como algumas das teorias propostas para estudar tais processos.

2.1 Terras Raras (TR)

Embora vidros não dopados possam ser utilizados em aplicações de óptica não linear [24], neste trabalho estaremos interessados em vidros dopados com íons terras raras, já que estes têm despertado grande interesse entre pesquisadores devido suas amplas aplicações tecnológicas [6, 11]. Materiais dopados com íons terras raras apresentam características importantes quando comparados com outros materiais opticamente ativos, uma vez que absorvem e emitem sob um intervalo de comprimento de onda estreito, os tempos de vida dos estados excitados são longos, a eficiência quântica de luminescência tende a apresentar valores elevados e suas linhas de absorção e emissão abrangem as regiões do visível e infravermelho próximo. Dessa forma essas propriedades tornam os íons terras raras excelentes candidatos para amplas aplicações no campo da óptica. Dentre essas aplicações, podemos citar meio ativos para lasers, amplificadores ópticos, sensores de temperatura, células solares, displays ópticos, etc. [2, 25-28]

Os elementos terras raras (TR), na tabela periódica, correspondem aos quinze elementos da série dos lantanídeos, com número atômico entre 51 (Lantânio) e

71(Lutécio). O nome terra rara teve origem na história da descoberta desses elementos. Os mesmos nunca foram encontrados na forma pura na crosta terrestre, e devido ao fato dos primeiros elementos obtidos serem na forma de óxidos, foram chamados de “terras” (denominação antiga dada a óxidos de metais) e o termo “raras” surgiu devido à dificuldade de separação destes elementos dos outros minerais quando encontrados na natureza. Foi somente a partir do século XX que se conseguiu obter técnicas de separação destes elementos tornando-os suficientemente puros, e com isso foi possível realizar pesquisa básica para a determinação de suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc. [29].

A distribuição eletrônica dos elementos terras raras está apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Configuração eletrônica e estados de oxidação dos elementos terras raras TR^{3+} corresponde à configuração trivalente dos terras raras e (Xe) é a configuração eletrônica do gás nobre xenônio [30].

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

As configurações atômicas dos íons terras raras neutros possuem como base a mesma configuração eletrônica do gás nobre xenônio (Xe) ($(\text{Xe}) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$), conforme visto na Tabela 2.1, com dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d 6s^2$), seguido do preenchimento gradual da camada $4f$. Somente o Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) tem um elétron na camada $5d$. Para os demais o deslocamento do elétron $5d$ para o nível $4f$ é mais favorável. Já os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada $4f$ completa [25, 30].

Para melhor visualização das camadas dos íons terras raras a Figura 2.1 apresenta uma esquematização da estrutura atômica para estes íons, no qual para a camada $4f$, que não se encontra totalmente preenchida, os elétrons podem ser promovidos pela absorção de luz para os níveis mais energéticos vazios.

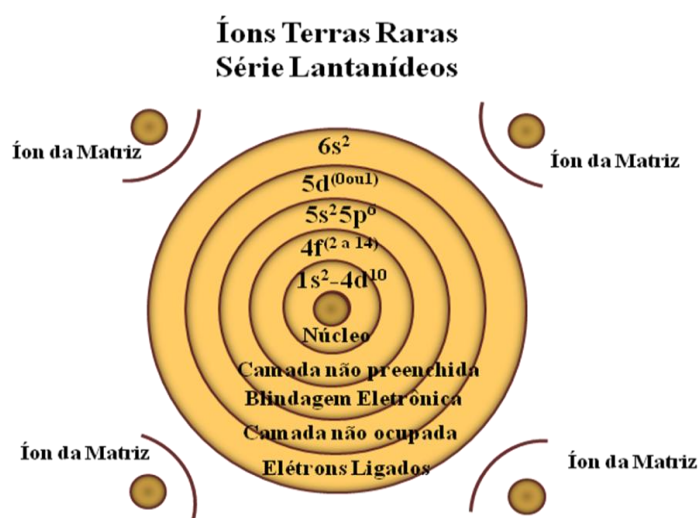


Figura 2.1: Estrutura atômica dos íons terras raras.

Quando estão na forma de íons, os TR em geral possuem valência (+3), que corresponde geralmente ao estado de oxidação mais abundante e mais estável destes elementos. Mas alguns deles também podem apresentar na configuração divalente e tetravalente. Por exemplo, o cério, além de ser encontrado no estado de oxidação (+3), apresenta-se também como tetrapositivo (+4), bem como o praseodímio e o térbio, que também podem apresentar no estado tetravalente. Já o samário e o európio podem apresentar com o estado de oxidação dipositivo (+2).

Em termos de arranjos eletrônicos ideais ($4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$), a trivalência é perfeitamente coerente em todos os casos, onde há perda dos três elétrons das camadas mais externas $6s$ e $5d$; mas em configurações do tipo $4f^m 5s^2 5p^6 6s^2$ (onde $m = n+1$,

em que n é o número de elétrons que ocupam a camada $4f$), que acontece na maioria dos terras raras, a trivalência em termos desta configuração não é necessariamente esperada. Assim, nos elementos em que o nível $5d$ se encontra desocupado (exceto o cério, o gadolínio, e o lutécio) o estado trivalente envolve a remoção de um elétron em $4f$. Tendo em conta a estabilidade geral do estado tripositivo, segue-se que, nestes casos, um dos elétrons da camada $4f$ se acha “fracamente” ligado e comporta-se quase como um elétron da camada $5d$. Ou seja, a remoção de um elétron da camada $4f$ requer praticamente a mesma energia que um elétron da camada $5d$ [31]. Dessa forma, dois elétrons do nível $6s$ e um dos elétrons do nível $4f$ são removidos, mas os elétrons dos níveis mais externos $5s$ e $5p$ permanecem inalterados. Consequentemente, o restante dos elétrons da camada $4f$ são parcialmente protegidos da perturbação de campos externos [32]. Como exemplo pode ser citado o cério trivalente que perde os três elétrons das camadas mais externas $6s$ e $5d$, e o neodímio trivalente que perde dois elétrons da camada $6s$ e um da camada $4f$. A Figura 2.2 apresenta os níveis de energia dos íons TR trivalentes e algumas transições utilizadas em dispositivos ópticos.

Cada linha da Figura 2.2 corresponde a um nível de energia de um determinado íon, estas linhas são nomeadas por uma letra maiúscula que corresponde ao momento angular orbital (L), um sobrescrito que representa o momento angular de spin (S), e o subscrito que representa o momento angular total (J). Dessa forma a designação dos níveis de energia é feita pela notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$. A primeira linha é chamada de nível fundamental, que corresponde à energia zero, nela estão os elétrons da camada $4f$. Quando cedemos energia para um íon terra rara, é possível que os elétrons do nível de energia mais baixo ou estado fundamental absorvam esta energia cedida e “subam” para níveis de mais alta energia.

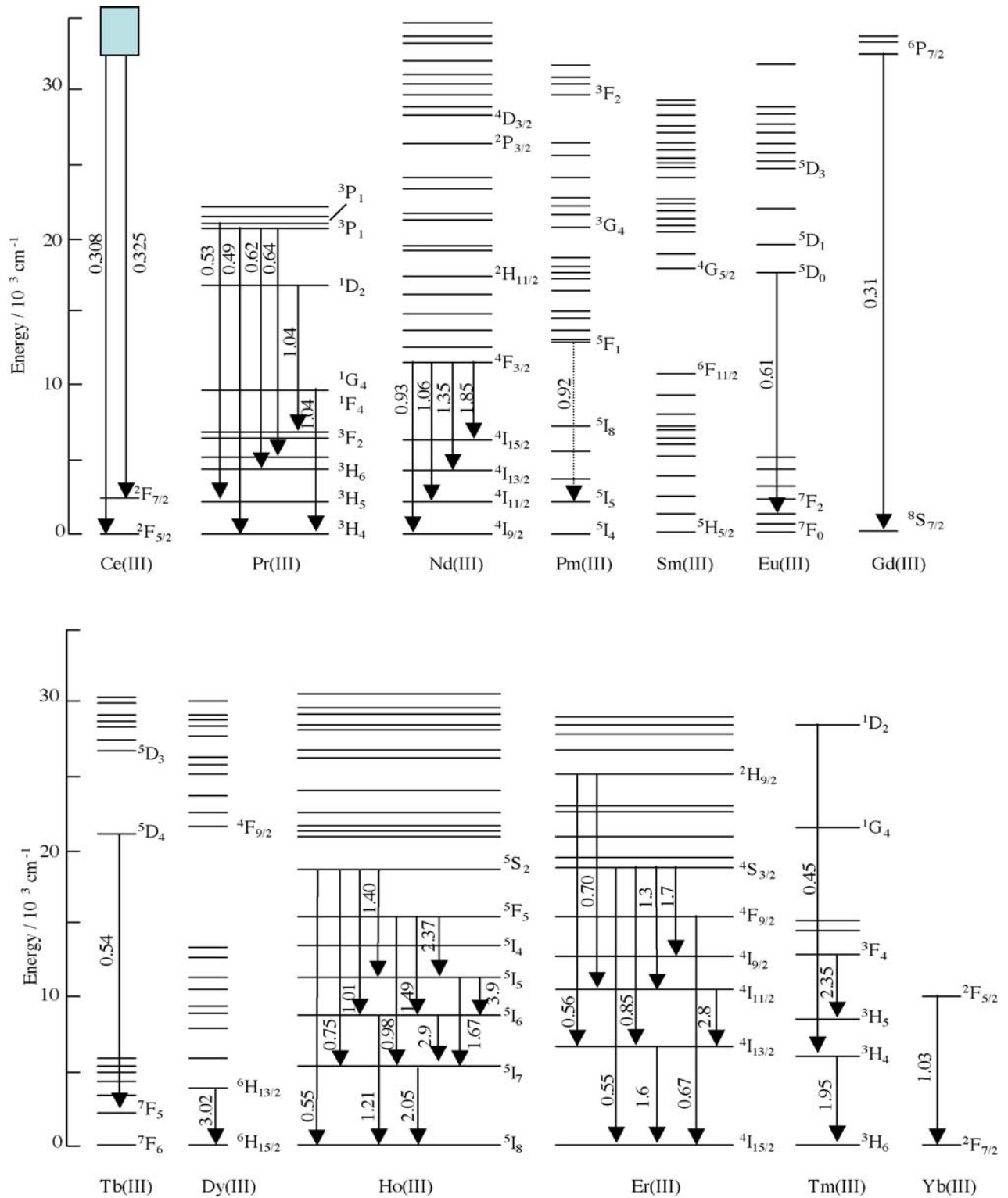


Figura 2.2: Diagrama dos níveis de energia dos íons terras raras 3+ e as emissões laser conhecidas na literatura, representadas pelas setas ascendentes. Os comprimentos de onda das emissões estão em unidades de μm . As setas descendentes correspondem às possíveis emissões destes íons [33].

Como mencionado anteriormente, todos os íons terras raras possuem a mesma estrutura eletrônica nas camadas $5s^2 5p^6 6s^2$, que são camadas preenchidas. Os elétrons

ocupando a camada $4f$ não são os mais externos, portanto, devido a esse fato os íons terras raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$. Esta blindagem faz com que os terras raras não sintam significativamente a influência do meio externo, como por exemplo, variações do campo cristalino presente no interior das matrizes. Na Figura 2.3 é apresentada a eficiência da blindagem proporcionada pela camada fechada $5s^2 5p^6$ em função do número de elétrons na camada $4f^n$.

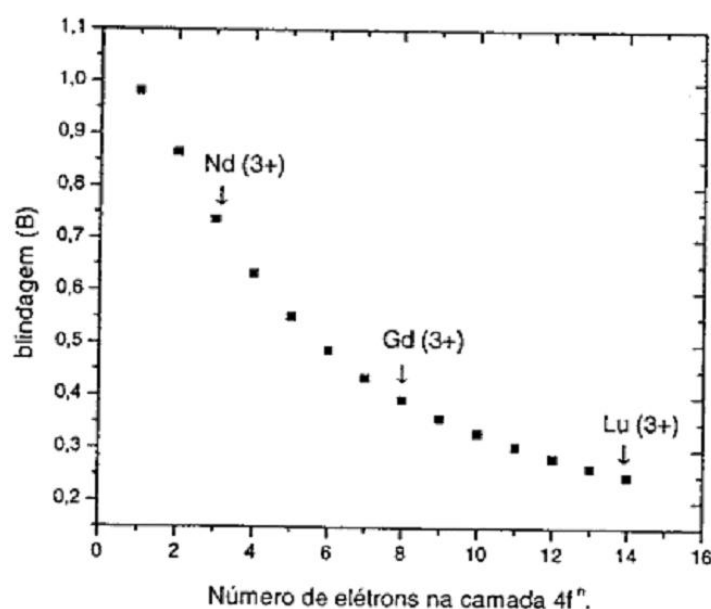


Figura 2.3: Fator de blindagem relativo (B), em porcentagem, em função do número de elétrons na camada $4f$ dos íons TR [34].

Pode-se observar na Figura 2.3 que a blindagem se torna mais eficiente à medida que o número de elétrons a serem blindados diminui. Desta forma, quanto menos elétrons estiverem na última camada mais eficiente será a blindagem. A blindagem da camada fechada $5s^2 5p^6$ confere ao espectro de luminescência dos íons TR características peculiares, tais como linhas finas e bandas estreitas (semelhante ao íon livre).

No que diz respeito às matrizes sólidas hospedeiras dos íons terras raras, de maneira geral podem ser agrupadas principalmente entre sólidos cristalinos e amorfos. Esta matriz hospedeira deve ter boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas para que possam vir a servir de base a um dispositivo óptico. Propriedades desejáveis

incluem dureza, inércia química, ausência de *stress* interno e de variação do índice de refração, e facilidade de fabricação [35].

Os vidros, designados como sólidos amorfos, constituem uma classe importante de materiais hospedeiros para íons terras raras. Uma característica a ser citada com relação ao material hospedeiro vítreo é o fato dos íons terras raras nestas redes hospedeiras possuírem uma largura de linha maior do que se os mesmos estivessem num cristal. Isso ocorre porque numa rede amorfa cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro, o que não ocorre num cristal. Na Figura 2.4 está apresentado o espectro de luminescência de um cristal YAG e de um vidro silicato (ED2), ambos dopados com neodímio, evidenciando o alargamento de linha para o caso de uma matriz vítrea. Assim, por exemplo, para o caso de aplicação em lasers, as matrizes vítreas apresentam um limiar de operação mais alto do que aquelas de matrizes cristalinas. Dessa forma, em sólidos amorfos como a linha é mais larga tem-se um aumento no valor do limiar de amplificação, oferecendo assim a possibilidade de amplificar pulsos de luz mais curtos. Em contrapartida, os vidros têm condutividade térmica muito menor que os hospedeiros cristalinos devido ao aumento do processo de dispersão por fônons, o que leva a efeitos intensos de lente térmica e distorção óptica, quando operados em níveis altos de potência [25, 35].

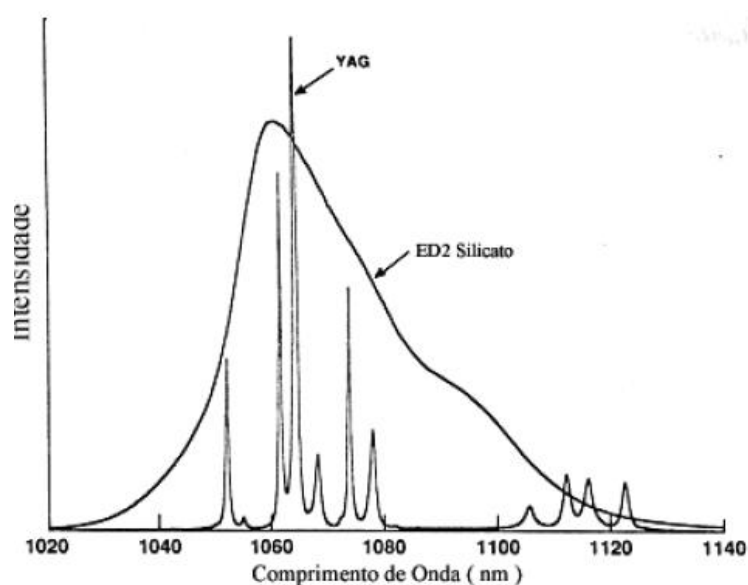


Figura 2.4: Espectro de luminescência do cristal YAG e do vidro silicato ED2 dopados com neodímio [25].

O Hamiltoniano, H , que descreve os níveis de energia de um íon TR imerso em uma matriz, tendo em conta as diferentes perturbações percebidas pelo TR, se decompõe como a soma do Hamiltoniano do íon livre e o Hamiltoniano devido à interação de elétrons da camada "ativa" (para o caso de TR, trata-se da camada 4f) com o campo eletrostático, no qual o TR está inserido (o campo cristalino). Dessa forma:

$$H = H_{ion\ livre} + H_{campo\ cristalino}. \quad (2.1)$$

Os níveis de energia $4f^n$ surgem de várias interações eletrônicas e podem ser encontrados resolvendo-se a equação de Schrödinger dependente do tempo. As interações fracas da camada 4f com elétrons de outros íons permitem que o Hamiltoniano de íon livre ($H_{ion\ livre}$) em um sólido hospedeiro possa ser escrito como a soma de três termos:

$$H_{ion\ livre} = H_0 + H_C + H_{SO}, \quad (2.2)$$

em que: H_0 é o Hamiltoniano do campo central, ou de ordem zero, que descreve a interação de um elétron orbitando ao redor do núcleo com o campo simétrico central efetivo de todos os outros elétrons. O termo H_C descreve a interação colombiana da força central dos elétrons da camada 4f. E H_{SO} representa o acoplamento spin-órbita, o que significa o acoplamento entre o momento angular de spin e o momento angular orbital.

Dessa forma, na Equação (2.2) o termo H_C causa a separação nos estados orbitais eletrônicos 4f, resultando em um número de estados diferentes com energias caracterizadas pelo número quântico angular (L) e pelo spin (S). Neste esquema se representa os distintos níveis de energias ou termos espectrais de um átomo usando o valor dos números quânticos L e S em um símbolo: ^{2S+1}L . Em que, o número quântico L se designa pelas letras maiúsculas, S, P, D, F, G, H, I, K, etc., que corresponde aos números 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, etc. respectivamente. Com a adição de H_{SO} , o termo espectral fica $^{2S+1}L_J$, em que o expoente $2S+1$ na notação espectroscópica se denomina multiplicidade. Um pouco mais adiante, a Figura 2.5 mostra com mais detalhes este desdobramento dos níveis de energia gerados pelas diferentes interações no Hamiltoniano do íon livre.

No entanto, quando são utilizados como dopantes em matrizes cristalinas, os íons TR experimentam a ação do campo elétrico da vizinhança local da rede cristalina. Porém, esse campo cristalino da vizinhança impõe apenas pequenas perturbações nas transições internas das camadas $4f^{n-1}$ devido à blindagem eletrostática realizada pela camada fechada $5s^2 5p^6$. Portanto a última perturbação sofrida pelo íon TR está relacionada com o campo cristalino. É representada pelo Hamiltoniano $H_{\text{campo cristalino}}$, que descreve a influência do campo elétrico criado pelas cargas que cercam o TR.

A simetria esférica da função de onda do íon livre é, em seguida, "destruída" pelo campo cristalino, cujo Hamiltoniano tem a mesma simetria do local cristalográfico ocupada pelo TR. Cada nível da estrutura se subdivide em M_J níveis chamados níveis Stark. Em outras palavras, o campo gerado pela distribuição de cargas dos sítios do cristal atua como uma perturbação, levando a degenerescência dos níveis J em subníveis Stark. O número de subníveis Stark depende da simetria do cristal e de J .

Dessa forma a quebra da degenerescência da configuração $4f$ nos íons TR é devida a três efeitos. Os dois primeiros aparecem no íon livre e são o efeito da interação colombiana e o acoplamento spin-órbita. Quando o íon é incorporado em uma matriz sólida aparece o terceiro efeito, que é a interação com o campo cristalino (ou campo ligante no caso de vidros), conforme pode ser observado na Figura 2.5.

Portanto, cada TR tem um diagrama de energia diferente e diferentes absorções e emissões que podem ir desde o UV ao IR. A posição destes níveis de energia depende da combinação de diferentes interações: a repulsão Colombiana, o acoplamento spin-órbita e interação com o campo cristalino. Destas interações resulta numa subdivisão de níveis de energia mostrado na Figura 2.5.

As distâncias típicas entre os subníveis Stark são de centenas de cm^{-1} ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) enquanto que entre os multipletos é da ordem de 10^4 cm^{-1} , conforme ilustrado na Figura 2.5. Por causa da pequena interação entre os elétrons $4f - 4f$ e a matriz cristalina, os valores para as forças das transições dipolares elétricas entre subníveis de multipletos diferentes são muito baixas (em torno de 10^{-20} cm^2) e como consequência, os níveis da subcamada $4f$ têm tempos de vida relativamente longos (entre μs e ms).

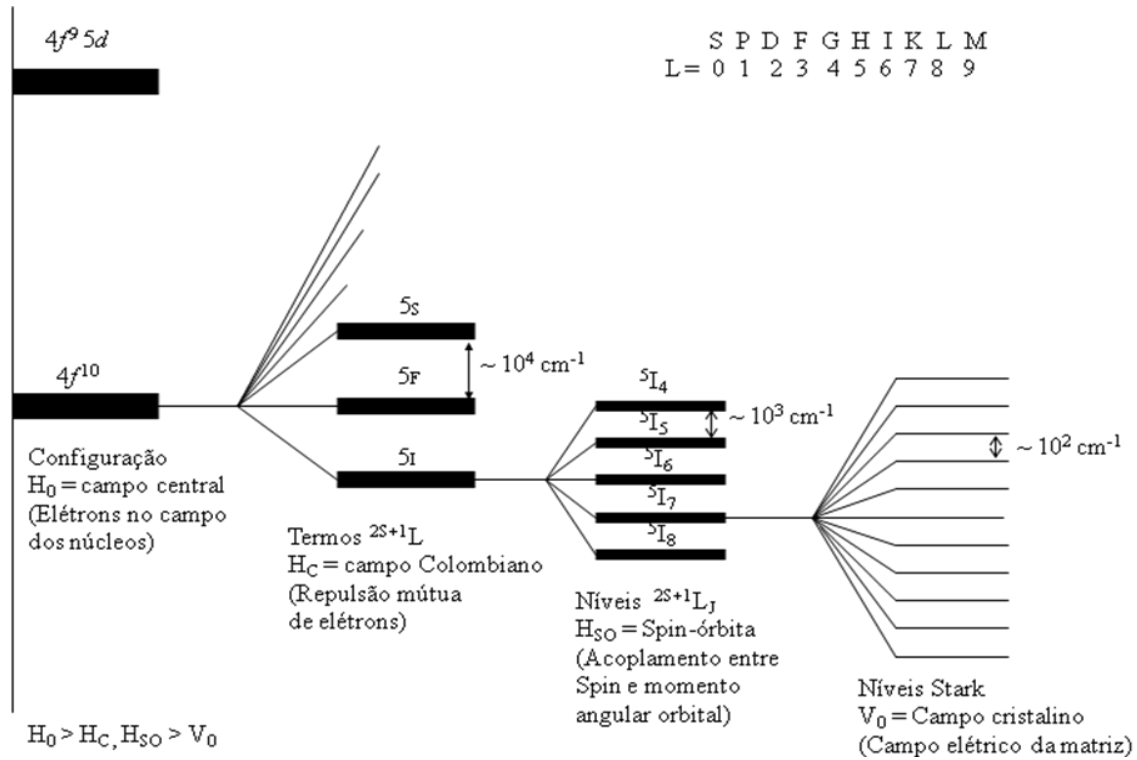


Figura 2.5: Desdobramentos dos níveis de energia dos íons terras raras quando esses são submetidos a um campo cristalino.

Como a variação entre os subníveis Stark é tipicamente da ordem do espectro de fônons da matriz cristalina, à temperatura ambiente a interação entre os íons e a rede provoca transições fônicas muito rápidas dentro dos multipletos. Esta termalização quase imediata faz com que haja um equilíbrio térmico (local) entre a população do multipletto e a matriz. Este acoplamento térmico entre os subníveis mantém sua população constante e nos permite descrever cada multipletto como somente um nível de energia.

2.1.1 O Íon Terra-Rara Neodímio

Como já mencionado, os íons terras raras tem uma longa história em aplicações ópticas, dentre estes o neodímio trivalente, Nd^{3+} , é atualmente o mais bem sucedido tipo de íon ativo para lasers de estado sólido, bem como é o íon onde mais se obteve ação laser em vários tipos de materiais hospedeiros [25, 36]. Quando dopados em alguns cristais, o íon neodímio apresenta uma transição laser tão eficiente que permite ação

laser de onda contínua (cw) na temperatura ambiente. Portanto, a partir deste fato, este íon passou a ser incorporado e estudado em outros tipos de materiais como, por exemplo, o vidro, com o objetivo de melhorar seu custo, bem como seu potencial de aplicações em dispositivos ópticos, principalmente em meio ativo para lasers.

O interesse no íon Nd^{3+} vem do fato dele apresentar um sistema de quatro níveis quando inserido em um cristal ou em uma matriz vítrea. Em um sistema de três níveis pode ocorrer reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o nível fundamental, enquanto para um sistema de quatro níveis a probabilidade de ocorrer uma reabsorção é pequena, uma vez que a transição ocorre entre um nível metaestável e outro intermediário. A Figura 2.6 mostra uma esquematização de um sistema de 3 e 4 níveis.

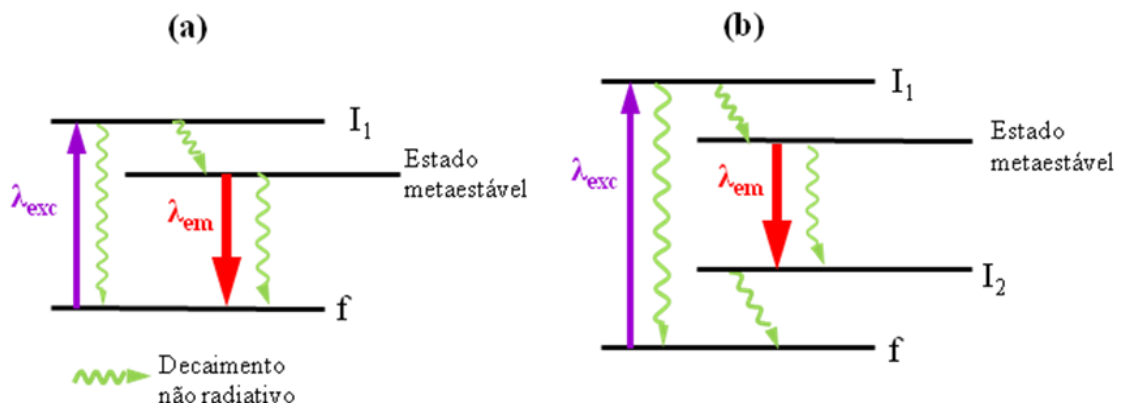


Figura 2.6: Esquema que representa um sistema de (a) 3 e (b) 4 níveis. As setas ascendentes indicam a excitação óptica (no qual λ_{exc} representa o comprimento de onda de excitação), as setas descendentes representam as emissões (no qual λ_{em} é relativo ao comprimento de onda de emissão) e as setas onduladas representam os processos de decaimento não radiativo. f representa o estado fundamental, I_1 um estado excitado e I_2 um estado intermediário no caso do sistema de quatro níveis.

Na Figura 2.6 supõe-se que o sistema é excitado a partir do estado fundamental (f) para um estado intermediário (I_1) o qual decai rapidamente para um estado metaestável. No caso de um sistema de 3 níveis, a partir do estado metaestável tem-se o decaimento diretamente para o fundamental (f). Neste caso não existe o nível I_2 .

No entanto, para o neodímio, temos um exemplo do sistema de quatro níveis, sendo que o estado fundamental (f) corresponde ao nível $^4I_{9/2}$, e o estado $^4F_{3/2}$ é o chamado de nível metaestável (Figura 2.7). Um nível metaestável ou estado eletrônico metaestável é aquele no qual um elétron em um átomo excitado encontra-se em um

orbital a partir do qual a transição para o nível fundamental ($^4I_{9/2}$), ou para demais níveis de menor energia, representado por I_2 na Figura 2.7 (b), correspondente aos níveis $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} , encontra-se inibida pela regra de transição inerente ao sistema atômico, o que leva a um tempo de vida médio para este estado consideravelmente maior do que o tempo de vida médio associado aos demais estados excitados não metastáveis. O tempo de vida do nível metaestável $^4F_{3/2}$ em vidros fosfatos utilizado neste trabalho é de aproximadamente 300 μs . E como a diferença de energia entre os níveis f e I_2 é pequena ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$), o sistema relaxa rapidamente para o estado fundamental de forma não radiativa.

As emissões características de sistemas dopados com Nd^{3+} são em torno de 880 nm, 1060 nm, 1340 nm e 1850 nm provenientes das transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. A emissão laser principal é em torno de 1060 nm. A Figura 2.7 mostra os níveis de energia do íon de neodímio bem como suas possíveis transições, quando este é excitado em 514 nm.

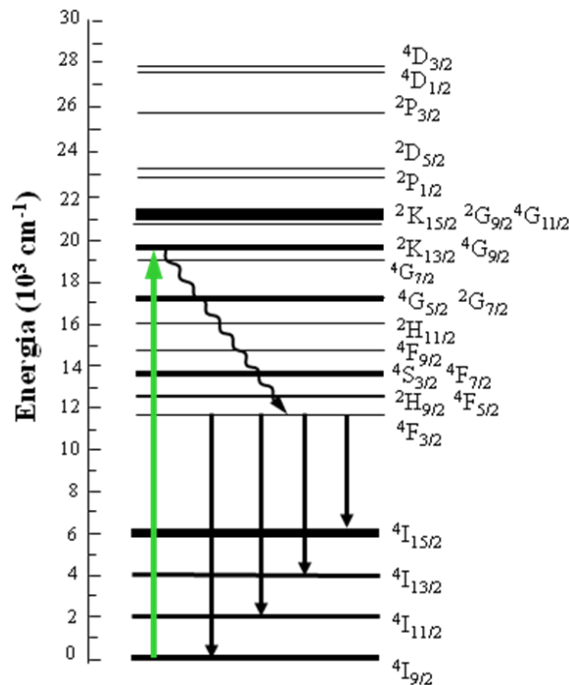


Figura 2.7: Diagrama dos níveis de energia do neodímio, e suas respectivas emissões quando bombeado por um laser operando em 514 nm.

Embora os efeitos de diferentes matrizes hospedeiras sejam mais sutis sobre o Nd^{3+} do que sobre os metais de transição, por exemplo, eles ainda podem levar a

diferentes características espectrais. Isto se deve a mudanças em propriedades físicas importantes, tais como: força do oscilador da transição radiativa, absorção de estado excitado, probabilidade de decaimento não radioativo, etc. [36].

2.1.2 O Íon Terra-Rara Érbio

Como neodímio, o érbio é um elemento terra rara comumente usado em sistemas ópticos. É um elemento que possui bandas de absorção espectral no visível, ultravioleta e infravermelho. Quanto às bandas de emissão, ele possui uma especialmente centrada em torno de 1530 nm, que é amplamente utilizada em amplificadores de fibra óptica. Para o érbio o nível de energia com um tempo de vida suficientemente longo para manter uma população significativa é o estado $^4I_{13/2}$. Elétrons em quaisquer outros níveis de energia acima do estado $^4I_{13/2}$ irão decair rapidamente a este estado, mais provavelmente através de meios não radiativos, e a partir deste poderá ocorrer a emissão para o estado fundamental. O diagrama de energia do érbio é apresentado na figura abaixo, juntamente com sua emissão em torno de 1530 nm correspondente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

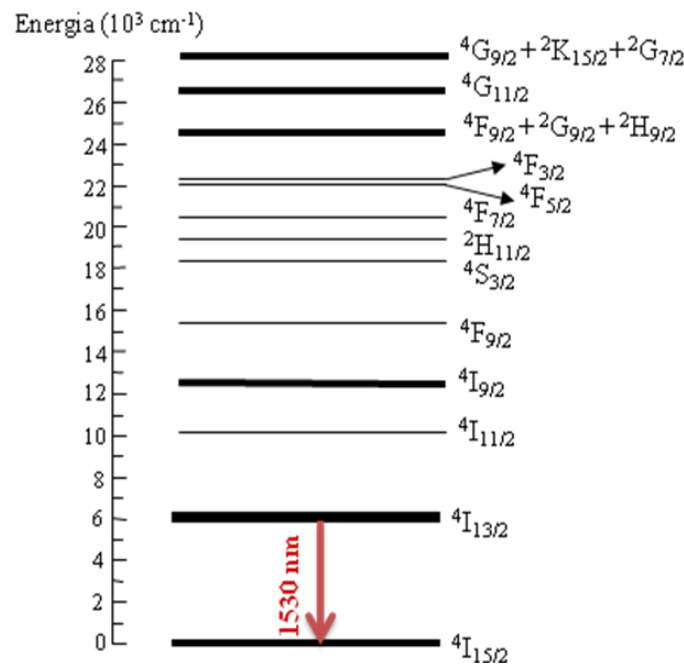


Figura 2.8: Diagrama esquemático dos níveis de energia para o íon emissor terra rara Er^{3+} [3].

Lasers e amplificadores ópticos têm sido demonstrados para diversas transições do Er^{3+} usando matrizes cristalinas e vítreas, mas sem dúvidas a emissão mais estudada é a centrada em torno de 1530 nm. O primeiro laser de vidro dopado com Er^{3+} foi demonstrado por Snitzer e Woodcock [37] usando a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em 1530 nm. Por volta dos anos 80 verificou-se que esta luminescência também alcança a terceira janela das comunicações ópticas, conhecida como banda-C [38, 39]. O tempo de vida neste nível é relativamente longo, cerca de 8 ms, o que permite a grande inversão de população necessária para um alto ganho e baixo nível de ruído para ser alcançado usando baixa potência de bombeamento. Dessa maneira, tem-se despertando um grande interesse em vidros dopados com Er^{3+} [25, 40].

Neste contexto a chave para o sucesso de érbio é que o nível superior da transição de amplificação, o $^4\text{I}_{13/2}$, está separado por uma grande diferença de energia em relação ao nível inferior mais próximo, que é o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, sendo também que o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ é relativamente mais longo em comparação com os outros níveis.

2.1.3 O Íon Terra-Rara Praseodímio

Vidros dopados com íons de praseodímio estão sendo estudados em diversas matrizes vítreas e cristalinas, pois possuem a habilidade de emitir radiação desde o visível até o infravermelho próximo através das transições dos elétrons entre os níveis da camada $4f$. Isso permite diversas aplicações em dispositivos ópticos, e a possibilidade de aplicação como meio ativo em laser de estado sólido [41].

O Pr^{3+} já foi extensivamente estudado em diversos materiais, apresentando propriedades espectroscópicas distintas dependentes da matriz hospedeira [42]. Suas bandas de absorção são no azul, amarelo e infravermelho próximo referentes às transições eletrônicas $4f - 4f$ [43, 44]. Neste contexto, a Figura 2.9 apresenta os espectros de absorção e emissão para o íon Pr^{3+} imerso em matriz vítrea tetrabotato, mostrando as bandas de absorção no visível e no infravermelho, bem como as bandas de emissão características com suas respectivas transições [45].

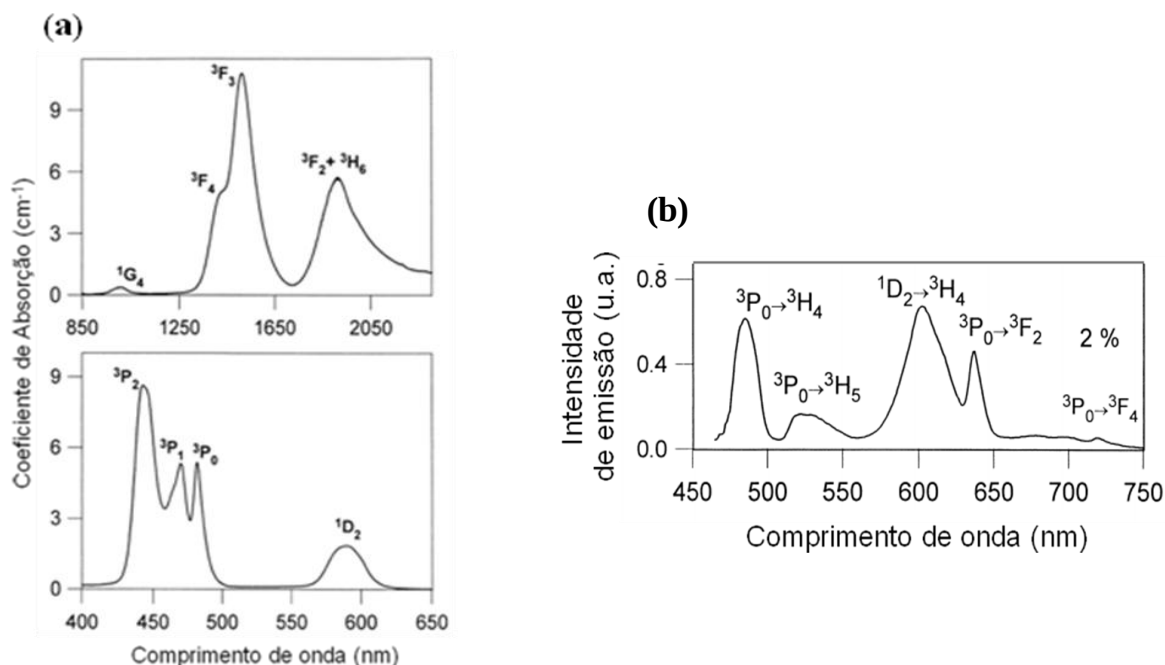


Figura 2.9: Espectros de (a) absorção, na região do infravermelho e visível, e (b) emissão para o vidro tetraborato dopado com 2,0 mol% de Pr^{3+} , cujo comprimento de onda de excitação foi de 454nm [45].

Para um melhor entendimento das emissões do Pr^{3+} , a Figura 2.10 apresenta o diagrama de energia para este íon, com algumas de suas respectivas emissões, quando excitado em 440 nm.

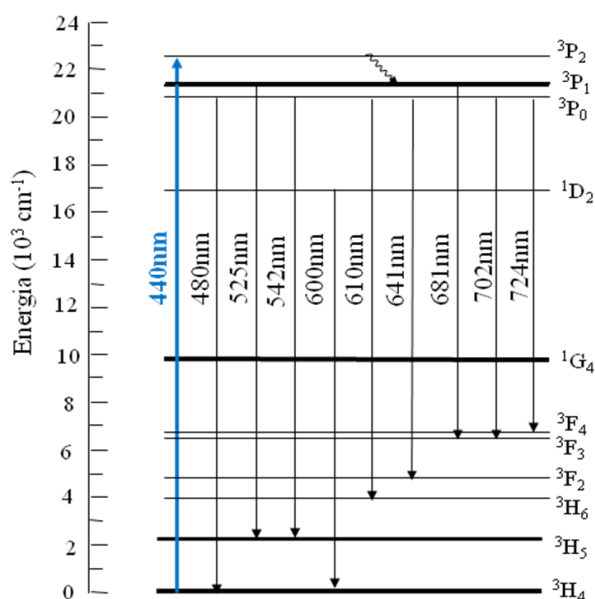


Figura 2.10: Diagrama de energia mostrando as emissões do íon praseodímio quando excitado em 440 nm. As setas descendentes apresentam as emissões e a seta ondulada representa os decaimentos não radiativos.

Através do diagrama de energia da Figura 2.10 pode-se notar que as principais emissões do Pr^{3+} são provenientes dos níveis $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$ e $^1\text{D}_2$. Porém, existe também a possibilidade de emissão a partir do nível $^1\text{G}_4$. No entanto, esta emissão só ocorre para matrizes vítreas ou cristalinas com baixa energia de fônon, uma vez que a diferença de energia entre o nível $^1\text{G}_4$ e o nível inferior mais próximo é pequena ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$), o que favorece o decaimento via multifônons. Um exemplo a ser citado é o caso de vidros teluritos e bismuto galato, que devido as suas baixas energias de fônon ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) a emissão do nível $^1\text{G}_4$, em torno de 1300 nm pode ser observada [2, 25, 46]. Por outro lado, em matrizes com alta energia de fônon ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), como no caso de vidros fosfatos, silicatos e boratos, a probabilidade de emissão a partir do $^1\text{G}_4$ torna-se praticamente nula.

Outra característica deste íon é que alguns níveis de energia são separados por quantidades equivalentes de energia facilitando o processo de ganho ascendente de energia e a relaxação cruzada. Tais processos influenciam diretamente na eficiência de algumas transições e ocorrem devido à equivalência entre as diferenças de energia apresentada por um par de níveis. Neste contexto, há uma enorme busca por um material hospedeiro que apresente propriedades que elevem a eficiência das emissões dos íons Pr^{3+} , tanto no visível como no infravermelho, e também da concentração ideal que deve ser utilizada para maximizar os processos radiativos provenientes da absorção óptica. Uma das mais recentes aplicações do íon Pr^{3+} tem sido na tentativa de aumentar a eficiência de células solares, utilizando um sistema co-dopado de Pr^{3+} com outro íon terra rara, o Yb^{3+} . Assim, para um fóton absorvido no visível por um íon de Pr^{3+} , dois íons de Yb^{3+} são excitados por duas transferências de energia consecutivas. A emissão subsequente de dois fótons no infravermelho reduz assim as perdas por termalização normalmente observadas em células solares de silício. Ou seja, estas perdas podem ser reduzidas convertendo a luminescência por absorção no visível em dois ou mais fótons do infravermelho próximo. Este processo é geralmente referido como o “*quantum cutting*”, e sistemas co-dopados com Pr^{3+} e Yb^{3+} tem mostrado serem materiais promissores para tal aplicação [28].

Além disso, outra aplicação para o Pr^{3+} diz respeito a lasers de estado sólido com emissões no visível. Isso é possível devido as suas fortes emissões nas regiões do azul, verde, laranja e vermelho [47, 48]. Dessa forma, devido a sua grande aplicabilidade este íon vem sendo pesquisado também para aplicações em meio ativo para lasers [12, 41, 45].

Portanto, uma vez tendo apresentado de uma maneira geral algumas considerações sobre os íons terras raras, e tendo discutido particularmente àqueles que serão estudados neste trabalho, abordaremos então a teoria de Judd-Ofelt [49, 50], utilizada para estudo das transições radiativas dos íons TR. Entretanto, antes de falarmos da teoria de Judd-Ofelt apresentaremos as regras de seleção que são válidas para as transições ópticas que ocorrem nos íons TR.

2.2 Regras de Seleção

A interação dos íons TR inseridos em uma matriz hospedeira com a radiação eletromagnética pode dar origem às transições entre os níveis de energia. Essas transições entre dois estados eletrônicos dos íons terras raras ocorrem predominantemente via mecanismo de dipolo-elétrico. Embora as transições via mecanismos de dipolo magnético sejam permitidas pelas regras de seleção, suas contribuições são muito pequenas (de 10 a 100 vezes menor do que as de dipolo elétrico) [51]. Assim tanto as transições dipolares elétricas quanto magnéticas são regidas por regras de seleção e suas intensidades dependem dos elementos de matriz dos operadores de dipolo elétrico e dipolo magnético associados [52]. Para um íon livre, de simetria esférica, as transições de dipolo elétrico que ocorrem entre dois níveis cumprem as condições estabelecidas pelas regras de Laporte [53], que diz que, transições entre estados de mesma paridade (dentro de uma mesma configuração) de suas respectivas funções de onda são proibidas por dipolo elétrico, ou seja:

$$\Delta l = 0, \pm 1. \quad (2.3)$$

Outras regras de seleção para as transições do tipo dipolo elétrico são $\Delta S = 0$, na qual transições eletrônicas não podem ocorrer entre estados espectroscópicos com multiplicidade de spins diferentes, e $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = L + S$). Assim, as transições $4f - 4f$ violariam várias regras de seleção e, portanto não deveriam ocorrer por dipolo elétrico entre estados $4f$ puros. No entanto, algumas das transições que violam estas regras eram observadas, e com altas intensidades. Exemplos dessas transições são a $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} ($\Delta J = 6$), a $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} ($\Delta J = 2$), e a $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} ($\Delta J = 4$).

Em 1937, com a publicação do trabalho de Van Vleck [52], iniciou-se um maior interesse em se estudar as origens das intensidades das transições eletrônicas $f - f$. Em seu trabalho ele propunha que as linhas intensas e finas observadas nos espectro dos íons TR trivalentes podiam ser atribuídas tanto às transições dentro da configuração $4f^n$, como às transições entre essa e a configuração de mais alta energia, $4f^{n-1}5d$, de acordo com a regra de seleção de paridade, $\Delta l = 0, \pm 1$. No último caso as transições ocorreriam por um mecanismo de dipolo elétrico permitido, mas no caso prévio, poderiam ocorrer apenas por mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Então Van Vleck calculou as intensidades esperadas com base em cada um desses mecanismos e concluiu que, já que a intensidade esperada por mecanismo de dipolo elétrico era muito maior do que aquela observada experimentalmente (excluindo assim, a possibilidade de transições $f - d$), qualquer um dos outros mecanismos poderia ocorrer. Anos mais tarde surgiram propostas bem sucedidas que consideravam que os estados $4f$ dos íons TR trivalentes não seriam puros, mas sim que seriam melhor descritos como uma “mistura” de suas funções de onda com aquelas da configuração $4f^{n-1}5d$. Dessa maneira, a paridade dos estados resultantes dessa mistura não seria mais bem definida como para os estados puros, e assim as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico forçado. Estas propostas resultaram no desenvolvimento da reconhecida teoria de Judd-Ofelt [49, 50], que em trabalhos independentes, descreveram as transições observadas via dipolo elétrico forçado para os estados da configuração $4f$, que serão descritas logo abaixo na próxima seção.

Semelhante à radiação de um dipolo elétrico, nos íons terras raras também pode ocorrer transições do tipo dipolo magnético e mesmo radiações múltiplas de dipolos magnéticos (tais como quadrupolo e hexadecápolo). Essas transições de dipolos magnéticos são permitidas pela paridade entre estados $4f^n$ e sujeita às seguintes regras de seleção:

$$\begin{aligned}\Delta l &= \Delta L = 0 \\ \Delta S &= 0 \\ |\Delta J| &= 0, \pm 1.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Nas matrizes vítreas, os dois tipos de transições, tanto dipolo elétrica quanto magnética são observáveis. A simetria local ocupada pelo íon TR, no entanto resulta em

diferentes probabilidades de transições entre os níveis. As transições eletrônicas entre os níveis de energia podem ser classificados em duas categorias:

- transições radiativas, que são aquelas que envolvem a absorção ou emissão de um fóton. Para essas transições tem-se recorrido à teoria de Judd-Ofelt, no qual pode-se obter a taxa de decaimento radiativo, bem como o tempo de vida radiativo dos materiais dopados com íons terras raras, conforme veremos na próxima seção.
- transições não radiativas, que resultam na geração de calor do sistema, e que serão discutidas um pouco mais adiante na seção 2.4.

2.3 Teoria de Judd-Ofelt

O estudo das intensidades das transições em íons terras raras apresenta uma especial dificuldade devido ao fato de que as funções de onda dos elétrons da camada $4f$ possuem paridades idênticas, enquanto o operador de dipolo elétrico, por ser um operador ímpar, não conecta estados de mesma paridade (regra de Laporte).

Como já mencionado anteriormente o estudo começou com o artigo de Van Vleck [52] em 1937, publicado num tempo em que configurações envolvidas em transições espectrais não tinham sido devidamente estabelecidas, mesmo assim foi possível identificar que as linhas estreitas do espectro dos íons lantanídeos trivalentes eram provenientes de transições dentro da configuração $4f^n$ e que segundo Van Vleck tinham natureza do tipo dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico.

Contudo foi somente com Judd e Ofelt, ao calcularem as forças de oscilador intraconfiguracionais, que ficou definido que transições $4f^n$ tem natureza em sua maioria de dipolo elétrico forçado e que a dificuldade na estimativa destas transições vem da necessidade de haver uma mistura entre a camada $4f^n$ e as funções de onda de paridade oposta. O problema está no fato do operador dipolo elétrico ser ímpar e desta forma só é possível obter elementos de matrizes diferentes de zero se conectados a estados de paridades distintas. O campo cristalino da rede hospedeira é introduzido como um termo perturbativo estático, levando em conta a existência de estados combinados da configuração $4f^n$ com o de paridade oposta da $4f^{n-1} 5d$, ou seja, este termo gera uma mistura entre as funções de onda do tipo $4f^n$ com configurações de paridades opostas, mais comumente do tipo $4f^{n-1} 5d$, tornando as transições possíveis.

Todavia, seria necessário conhecer exatamente a forma do potencial cristalino e também todas as autofunções e energias das configurações $4f^{n-1} 5d$, o que pode ser impraticável.

Dessa forma, com trabalhos realizados independentemente, Judd [49] e Ofelt [50] propuseram uma teoria para as transições de dipolo elétrico forçado da banda $4f$. No entanto, o desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt (JO) requer um árduo trabalho matemático e inúmeras aproximações, e não é enfoque deste trabalho detalhar e apresentar tal teoria, mas apenas usar seus resultados. Dessa maneira, será feito somente uma apresentação dos conceitos fundamentais da mesma.

A fim de melhorar o desempenho de dispositivos baseados em meios materiais dopados com íons terras raras, é necessário conhecer os parâmetros das características espectroscópicas da matriz e do íon dopante TR. Dessa forma, a partir do espectro de absorção e emissão, bem como os valores do tempo de vida medido experimentalmente do nível emissor TR, é possível determinar e calcular o tempo de vida radiativo e a razão de ramificação das transições dos níveis envolvidos através da análise Judd-Ofelt. Além disso, os métodos de McCumber [54] e Füchtbauer-Ladenburg [55] permitem o cálculo das seções de choque de emissão, necessários para quantificar o ganho teórico de amplificação óptica, conforme veremos mais a frente no capítulo 3.

Na teoria de Judd-Ofelt, para um determinado íon imerso numa dada matriz hospedeira, é possível determinar os parâmetros fenomenológico Ω_2 , Ω_4 , e Ω_6 , a partir do espectro de absorção normalizado em seção de choque de absorção, a partir do qual pode-se obter as propriedades radiativas das transições dipolares dos íons TR. Esses parâmetros traduzem a interação entre o íon TR e campo ligante e está relacionado com a estrutura local em torno do TR.

Assim, utilizando como ferramenta a teoria de Judd-Ofelt, além de obter os parâmetros fenomenológico de JO, os objetivos também são de calcular a probabilidade de emissão radiativa $A_{J'J}$ entre dois estados J e J' da configuração $4f^n$, o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) do estado J' , e também determinar a razão de ramificação $\beta_{J'J}$.

Foi visto anteriormente que as transições dipolares elétricas e magnéticas são regidas pelas regras de seleção. Considerando dois níveis representados por dois multipletos $^{2S+1}L_J$ e $^{2S'+1}L_{J'}$, de respectivos estados $|4f^n \alpha LSJ\rangle$ e $|4f^n \alpha' L' S' J'\rangle$ (aqui usa-se a base de autofunções $|4f^n \alpha LSJ\rangle$, que é normalmente utilizados para descrever a configuração $4f^n$), a probabilidade de transição radiativa ($A_{JJ'}$) entre estes dois

mutipletos é dada pela soma da probabilidade de transição radiativa da componente de dipolar elétrica ($A_{JJ'}^{DE}$) e da componente dipolar magnética ($A_{JJ'}^{DM}$), da seguinte maneira:

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DM} + A_{JJ'}^{DE}. \quad (2.5)$$

Contudo, as probabilidades de transições dipolares elétricas e magnéticas são expressas em termos das linhas de força de transições de dipolo elétrico e magnético, $S_{JJ'}^{DE}$ e $S_{JJ'}^{DM}$, respectivamente, no qual tipicamente $S_{JJ'}^{DE} \gg S_{JJ'}^{DM}$. Dessa maneira a probabilidade de transição radiativa total $A_{JJ'}$ pode ser dada por [56, 57]:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h \langle \lambda_{em} \rangle^3 (2J'+1)} [\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}], \quad (2.6)$$

onde h é a constante de Planck, $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da transição, J' é o momento angular total associado ao nível emissor. χ_{DE} e χ_{DM} são fatores de correções dos campos efetivos locais devido a refratividade do meio associados às componentes dipolares elétricas e magnéticas, respectivamente. Para a transição de natureza dipolar elétrica tem-se que: $\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$. E para transição dipolar magnética: $\chi_{DM} = n^3$ [56, 57].

2.3.1 Transição Dipolar Magnética

Anteriormente, foi mostrado a probabilidade de transição radiativa total ($A_{JJ'}$), mas esta traz consigo o total das contribuições de dipolo elétrico e dipolo magnético. Para o cálculo da contribuição da transição de dipolo magnético, deve-se lembrar que as mesmas são permitidas pela paridade entre estados $4f^n$ e estão sujeitas às regras de seleção: $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ no limite Russel-Saunders. A intensidade das linhas de força para transições por dipolo magnético, $S_{JJ'}^{DM}$, no multipletto J é dada pela seguinte expressão [56, 57]:

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \left\langle 4f^n \alpha SLJ \left\| L + 2S \right\| 4f^n \alpha' S' L' J' \right\rangle \right|^2. \quad (2.7)$$

Onde m é a massa do elétron, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ é a chamada constante reduzida de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e $\left| \left\langle 4f^n \alpha SLJ \left\| L + 2S \right\| 4f^n \alpha' S' L' J' \right\rangle \right|^2$ representa os elementos da matriz reduzida de operador $L+2S$. Eles estão determinados a partir dos autoestados para cada transição do íon, de um estado SLJ para estado $S'L'J'$, e podem ser reportados da literatura [56-58].

2.3.2 Transição Dipolar Elétrica

Como foi visto as transições dipolares elétricas na banda $4f^n$ não satisfazem as regras de Laporte, pois elas são teoricamente proibidas. Porém as interações devido às configurações do campo cristalino podem torná-las possíveis e observáveis. Para obter as expressões das forças de transições de dipolo elétrico, Judd e Ofelt levaram em conta três aproximações: i) A população de cada nível eletrônico é assumida ser igualmente distribuída sobre todos os componentes Stark. Se as diferenças entre os níveis Stark são grandes, os erros relativos podem ser consideráveis. ii) Assume-se que os estados das configurações excitadas de paridades opostas (como $4f^{n-1} 5d$) e a configuração $4f^n$ são degenerados, com um valor médio de energia de separação que é aproximadamente a diferença de energia entre os baricentros das configurações. iii) A diferença de energia entre os estados $|4f^n \alpha LSJ\rangle$ e $|4f^n \alpha' L' S' J'\rangle$ da configuração $4f^n$ é pequena em comparação com a diferença de energia entre o nível das configurações $4f^n$ e $4f^{n-1} 5d$.

Esta última aproximação permite eliminar os termos ímpares e limita o cálculo sobre os parâmetros Ω_t pares [57]. Portanto, na expressão da linha de força de transições de dipolo elétrico, $S_{JJ'}^{DE}$, que é dada em cm^2 , t leva apenas os valores de 2, 4 e 6. Dessa maneira tem-se que:

$$S_{JJ'}^{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \left\langle f^n \alpha SLJ \left\| U^t \right\| f^n \alpha' S' L' J' \right\rangle \right|^2, \quad (2.8)$$

onde $\left| \left\langle 4f^n \alpha SLJ \left\| U^t \right\| 4f^n \alpha' S' L' J' \right\rangle \right|^2$ são os elementos da matriz reduzida do operador tensorial U^t de ordem t . Eles dependem principalmente do íon TR considerado, portanto não dependem significativamente da matriz hospedeira, e já foram calculados para diferentes elementos TR por Carnall [59], Weber [60] e Kaminski [58]. Os três parâmetros de Ω_t ($t = 2, 4, 6$), são os chamados parâmetros fenomenológicos de intensidade de Judd-Ofelt, e são característicos do acoplamento formado pelo íon TR e a matriz hospedeira. Eles descrevem a intensidade e simetria do campo eletrostático criado pelos ligantes (vizinhos mais próximos do íon TR).

As aproximações da teoria de Judd-Ofelt descrevem bem os sistemas dopados com Er^{3+} e Nd^{3+} estudados nesta tese. Mas esse nem sempre é o caso, isto é, se ao sistema (íon-matriz), não puderem ser aplicadas as aproximações entre as diferenças de energia, os valores de Ω_t podem ser negativos ou mal determinados. Um exemplo típico é o caso do Pr^{3+} , cuja diferença de energia entre as configurações $4f^n$ e $4f^{n-1} 5d$ é muito menor (aproximadamente a metade) do que o valor de ΔE interconfiguracional em outros íons TR. Para este caso não se deve assumir a degenerescência das configurações, com um valor médio de energia, pois frequentemente se observa valores negativos para Ω_2 [61, 62].

No que diz respeito ao significado dos parâmetros Ω_t , há controvérsias [58, 63, 64]. Alguns autores afirmam que esses parâmetros estão ligados com a interação entre o campo ligante e os níveis eletrônicos, enquanto outros dizem que os mesmos são característicos de cada sistema não podendo ser comparados nem considerados com o mesmo significado. No entanto, parece haver um consenso no que diz respeito a atribuir variações dos parâmetros a mudanças no meio ambiente químico ao redor do íon terra rara [64].

O parâmetro Ω_2 é frequentemente associado a covalência do meio, de forma que quanto maior o seu valor, maior o caráter de covalência das ligações químicas e menor a simetria em torno do íon. E os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são normalmente relacionados com as propriedades estruturais do meio hospedeiro, ou seja estão ligados com o nível de rigidez da matriz [65]. Esses dois últimos parâmetros são, também, utilizados como indicadores de viscosidade. Em cristais rígidos os valores desses parâmetros são baixos se comparados com as soluções aquosas e os complexos de longas ligações orgânicas. Uma vez que os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são combinados, surge um novo parâmetro, definido como parâmetro de qualidade espectroscópico, que é dado por [58]:

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}, \quad (2.9)$$

que é importante em prever a emissão estimulada para o meio ativo do laser. Por exemplo, para o caso de matrizes dopadas com Nd^{3+} , quando se tem $X \gg 1$, o espectro de emissão apresentará uma forte emissão, correspondendo à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, cuja emissão é em torno de 880 nm. Como exemplo pode ser citado o YAG dopado com Nd^{3+} , que apresenta $X = 2,4$ [56]. Já para $X \ll 1$, a forte emissão corresponde à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (emissão em torno de 1060 nm), que como exemplo pode ser citado vidros boratos e fluorfosfatos, que apresentam $X \sim 0,7$ [66-68].

Vale ressaltar que a teoria de Judd-Ofelt descreve bem as transições radiativas via dipolo elétrico e magnético nos íons terra raras. Porém, nenhum processo não radiativo como relaxação multifônon e os processos de transferência de energia são considerados em sua formulação.

2.3.3 Determinação dos Parâmetros de Judd-Ofelt

O cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_t , consiste em ajustar pelo método dos mínimos quadrados os valores de Ω_t através das linhas de força de transições para todos os níveis do íon, obtidas pelos espectros de absorção óptica medidos experimentalmente. A vantagem de tal cálculo é a de limitar o número de dados experimentais suficientes para descrever diferentes características.

A força do oscilador pode ser determinada experimentalmente, utilizando os valores da seção de choque de absorção (cm^2) e a relação [57]:

$$f_{JJ'} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda, \quad (2.10)$$

onde a integral da seção de choque de absorção, $\int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda$, é calculada sobre o domínio do comprimento de onda da transição $J \rightarrow J'$ estudada a partir do espectro de absorção obtido experimentalmente à temperatura ambiente.

Teoricamente, a força do oscilador de uma transição é calculada a partir das linhas de força de transições de dipolo elétrico e magnético, dada por [56-58]:

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} [\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}]. \quad (2.11)$$

A introdução do termo $(2J+1)$ é feita, pois embora a força do oscilador possa ser calculada entre os níveis Stark de cada multipletto, considera-se que em temperatura ambiente, todos os componentes Stark do estado inicial são igualmente ocupados. Portanto, é comum calcular diretamente a força do oscilador associada à transição do estado inicial J para o final J' que é a soma das forças de oscilador entre cada componente Stark, ponderada pela probabilidade de ocupação dos componentes do nível inicial.

Combinando estas duas equações dadas anteriormente ((2.10) e (2.11)), pode-se deduzir a equação para a linha de força de transição dipolar elétrica medida, $S_{JJ'med}^{DE}$, entre os multipletos $^{2S+1}L_J$ e $^{2S'+1}L_{J'}$, dada por [56-58]:

$$S_{JJ'med}^{DE} = \frac{1}{\chi_{DE}} \left(\frac{3hc(2J+1)n^2}{8\pi^3 e^2 \lambda} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} \right). \quad (2.12)$$

Isto permite escrever as equações para ajustar os coeficientes Ω_t :

$$\frac{1}{\chi_{DE}} \left(\frac{3hc(2J+1)n^2}{8\pi^3 e^2 \lambda} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} \right) = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle f^N \alpha[SL]J \| U^t \| f^N \alpha'[S'L']J' \right\rangle^2. \quad (2.13)$$

Dessa forma é possível determinar os parâmetros Ω_t através do espectro de absorção óptica obtido experimentalmente, igualando a linha de força de transição dipolar elétrica medida, $S_{JJ'med}^{DE}$ (dada pela Equação (2.12)) com a expressão da linha de força de transição de dipolo elétrica, $S_{JJ'}^{DE}$ (Equação (2.8)). Como já mencionado, os parâmetros de Judd-Ofelt são determinados utilizando os elementos da matriz reduzida, e uma vez estes sendo adimensionais, Ω_t são expressos em cm^2 e são normalmente da ordem de 10^{-20} cm^2 .

Afim de uma verificação entre os resultados obtidos de $S_{JJ'med}^{DE}$ e $S_{JJ'}^{DE}$, calcula-se o parâmetro relacionado com a qualidade do ajuste, dado por

$$\delta_s = \sqrt{\frac{\sum (S_{JJ'med}^{DE} - S_{JJ'}^{DE})^2}{M - 3}} \quad [56],$$

no qual são obtidos ajustando os valores das linhas de força de transições dipolares elétricas experimentais e pelo método dos mínimos quadrados num painel de M valores experimentais (M transições levadas em conta, três parâmetros de ajuste: $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$).

Através dos cálculos mostrados nesta seção e das aproximações introduzidas por Judd-Ofelt, obtêm as seguintes regras de seleção para as transições via dipolo elétrico forçado entre estados $4f^n$ dos íons terras raras [69]:

- $\Delta J \leq 6$; $\Delta S = 0$ e $\Delta L \leq 2$;
- Para terras raras com número par de elétrons:
 - i). $J = 0 \rightarrow J' = 0$ proibida
 - ii). $J = 0 \rightarrow J' = \text{ímpar}$ transição fraca
 - iii). $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$ transição forte

Dessa maneira estas regras podem ser úteis na criação de previsões iniciais.

2.3.4 Cálculo dos Tempos de Vida e Razão de Ramificação

Como dito anteriormente, o conhecimento dos parâmetros de Judd-Ofelt permite determinar e conhecer as características espectroscópicas relacionadas com as propriedades radiativas do íon TR imerso em uma matriz hospedeira. Uma vez determinados os valores dos parâmetros Ω_t , bem como os valores de $S_{JJ'}^{DE}$ e $S_{JJ'}^{DM}$ pode-se então determinar o valor da taxa de decaimento de transição radiativa $A_{JJ'}$ (dada pela Equação (2.6)) entre dois multipletos. Dessa forma a partir de $A_{JJ'}$ pode-se calcular o tempo de vida radiativo, τ_{rad} , de um nível J através da seguinte equação [56-58]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_J A_{JJ'}}, \quad (2.14)$$

no qual o termo no denominador corresponde a soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor considerado.

Outras duas grandezas que podem ser obtidas são a eficiência quântica de luminescência, η , que depende da relação entre o tempo de vida medido experimentalmente, τ_{exp} , no qual estão envolvidos tanto processos radiativos como não radiativos, e o tempo de vida radiativo, τ_{rad} , calculado a partir da teoria de Judd-Ofelt que só leva em conta processos radiativos, e que é dado por:

$$\eta_{cal} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}. \quad (2.15)$$

E a razão de ramificação, $\beta_{JJ'}$, no qual reflete a probabilidade de um nível emissor decair para um outro nível com energia mais baixa. Ela é expressa em % e a soma das razões de ramificação para um nível deve ser igual a 1. Para um decaimento entre os níveis J' e J [56-58]:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_J A_{JJ'}}. \quad (2.16)$$

Dessa forma, o método Judd-Ofelt permite determinar as propriedades espectroscópicas radiativas de íons TR imersos em uma determinada matriz hospedeira, e frequentemente os cálculos são realizados utilizando os espectros de absorção óptica de amostras com um nível de dopagem suficiente para minimizar os erros obtidos na determinação das áreas dos espectros de absorção. Porém como a teoria não considera a ocorrência de processos não radiativos, como por exemplo, relaxação multifônon e transferência de energia entre os íons, os tempos de vida radiativos calculados devem ser comparados com aqueles medidos experimentalmente para amostras com baixas concentrações, nos quais os decaimentos sejam principalmente radiativos.

Assim, tendo explicitado os processos radiativos através da teoria de JO na próxima seção será abordado e detalhado os processos de decaimento não radiativos. Também foi visto que outros parâmetros importantes na caracterização de materiais com aplicações ópticas devem ser determinados. Neste âmbito, no capítulo a seguir (Capítulo 3) será discutido o cálculo da seção de choque de absorção, σ_{abs} , que é de crucial importância nos cálculos de Judd-Ofelt, e a seção de choque de emissão, σ_{em} ,

que é usada como parâmetro importante nos materiais com potencial para aplicação em amplificadores ópticos, e pode ser obtida através dos métodos de McCumber e Füchtbauer-Ladenburg.

2.4 Mecanismos de Decaimento não Radiativos

Um íon localizado num estado excitado pode decair para um estado de energia inferior de maneira radiativa, isto é, com emissão de um fóton. Mas também ele pode decair por meio de processos não radiativos, gerando calor, que podem ser por processos multifonônicos e/ou por transferência de energia. Dessa maneira pode-se definir a taxa de decaimento total, W_{total} , de um íon terra rara de um nível J para um nível J' como sendo a soma das taxas devido: i) aos processos de relaxamentos radiativos de um nível J para um nível J' ($\sum_{J'} A_{JJ'}$); ii) da taxa por processos não radiativos (W_{nr}); iii) e da taxa devido a processos de transferência de energia entre os íons (W_{TE}). Assim, W_{total} pode ser expressa da seguinte forma [7, 70]:

$$W_{total} = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{nr} + W_{TE} = \frac{1}{\tau_{exp}}, \quad (2.17)$$

onde τ_{exp} representa o tempo de vida experimental do nível J , isto é, o tempo médio na qual os átomos permanecem no estado excitado antes de decaírem (radiativamente ou não).

A taxa de decaimento não radiativo é decorrente da soma das contribuições devido a todos os possíveis processos não radiativos que podem ocorrer [7]:

$$W_{nr} = W_{mf} + W_{TE} + W_{OH} + W_{imp}, \quad (2.18)$$

onde W_{mf} se refere ao processo de relaxação multifônnon, ou seja trata-se de uma relaxação por meio de fônons refletindo um acoplamento elétron-fônnon. Este fenômeno é independente da concentração de íons terras raras, dependendo, portanto somente da matriz hospedeira. O termo W_{TE} é a perda por processos decorrentes da transferência de

energia entre os íons terras raras, geralmente atribuídos a conversão ascendente de energia e relaxação cruzada, e depende da quantidade de dopante, ou seja, da quantidade de íons terras raras inseridos na matriz. Dessa maneira os dois primeiros termos da Equação (2.18) são perdas intrínsecas da amostra, os quais dependem da estrutura e composição do vidro, bem como da quantidade de dopante (íons terras raras) que são inseridos na mesma. Os outros dois termos representam perdas não radiativas devido a impurezas que entram durante o preparo e processamento do vidro, especificamente interação do íon com grupos de hidroxila OH^- (W_{OH}), bem como impurezas como metais de transição e/ou outros íons terras raras (W_{imp}).

Na Figura 2.11 é apresentada a taxa de decaimento não radiativo, W_{nr} , em função do gap de energia para vários sistemas vítreos, no qual está também indicado o nível emissor dos íons usados em lasers e amplificadores ópticos.

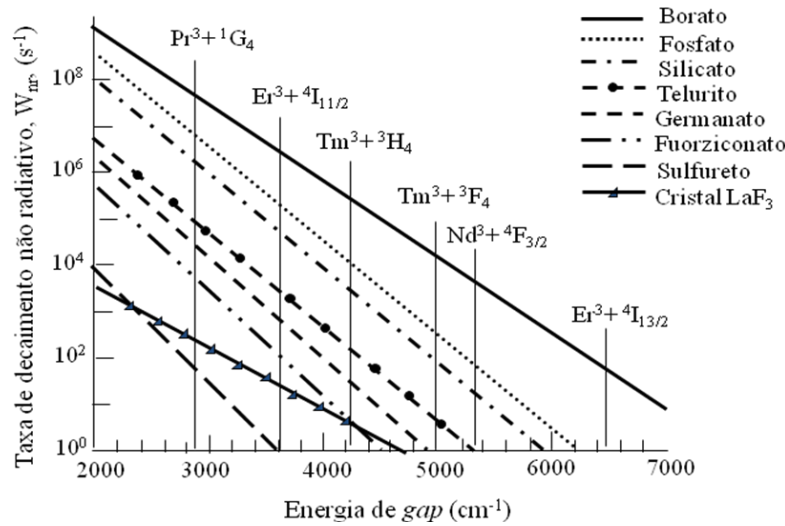


Figura 2.11: Taxa de decaimento não radiativo em função do gap de energia para vários sistemas vítreos. Figura retirada da referência [25].

Pode-se observar na Figura 2.11 que os vidros boratos e fosfatos são os que apresentam maior taxa de decaimento por processos não radiativos.

Neste contexto, a seguir serão discutidos e detalhados os principais processos que geram perdas devido ao relaxamento não radiativo. Assim começaremos falando dos termos relacionados com o decaimento multifônon, W_{mf} . Em seguida, trataremos das perdas por processos decorrentes da transferência de energia, W_{TE} , e por fim será abordado os outros dois termos que representam perdas devido a impurezas que entram durante o preparo e processamento do vidro, W_{OH} e W_{imp} .

2.4.1 Relaxação por Multifônons

No processo de relaxamento multifônico, a energia liberada é dispersa termicamente na matriz hospedeira sob a forma de energia de vibrações da rede através da criação de um ou mais fônons. A taxa de relaxação por multifônons trata-se de um mecanismo de perda intrínseco do material hospedeiro, ou seja, resulta da interação de íon isolado com os fônons da rede, sendo assim um processo que independe da concentração de íons dopantes [25].

A probabilidade deste tipo de de-excitação (W_{mf}) depende da energia de fônon da matriz hospedeira. Quanto maior for seu valor, mais provável é o relaxamento multifônon, fato indesejável na maioria dos dispositivos ópticos, uma vez que este processo compete com o processo de emissão de radiação.

A energia de fônon da matriz hospedeira é igual a $\hbar\omega$, e a diferença de energia entre os dois níveis considerados, $\Delta E = E_2 - E_1$, determina o número de fônons $q = \Delta E / \hbar\omega$ emitidos durante o relaxamento multifônon. A teoria geral para processos multifônons é muito complexa, contudo vários estudos tem mostrado que a probabilidade de relaxamento multifônon, W_{mf} , pode ser descrita como uma primeira aproximação pela "lei do *gap* de energia", através da seguinte relação [25, 56, 71]:

$$W_{mf} = C[n(T) + 1]^q e^{-\alpha\Delta E}. \quad (2.19)$$

Na expressão acima C e α são parâmetros que dependem apenas da matriz hospedeira, ΔE é a diferença de energia entre os níveis envolvidos, $q = \Delta E / \hbar\omega$ é o número de fônons exigidos no *gap* de energia, $\hbar\omega$ é a energia dos fônons envolvidos no processo, $n(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modo de fônon efetivo, que é dependente da temperatura. Na prática os parâmetros C , α e q são normalmente determinados empiricamente e dependem do material hospedeiro. Eles podem ser determinados pela comparação dos valores do tempo de vida radiativo e tempo de vida experimental para diferentes TR em uma mesma matriz considerando os níveis de energia suficientemente próximos para ser suscetíveis somente a este tipo de relaxamento.

Na Tabela 2.2 estão apresentados valores de W_{mf} para alguns tipos de vidros dopados com Nd^{3+} , juntamente com seus respectivos parâmetros: C , α e $\hbar\omega$.

Tabela 2.2: Taxa de decaimento por relaxação multifônons (W_{mf}) em temperatura ambiente para vários vidros dopados com Nd^{3+} , juntamente com outros parâmetros: C , α e $\hbar\omega$ [25, 72].

Vidro	$C \text{ (s}^{-1}\text{)}$	α (10^{-3} cm)	$(\hbar\omega)_{\text{máx}}$ (cm^{-1})	$W_{mf} (300\text{K})$ (s^{-1})
Borato	5×10^{12}	3,8	1400	6300
Fosfato	4×10^{12}	4,7	1200	150
Silicato	3×10^{12}	4,7	1100	20
Germanato	2×10^{11}	4,9	900	2
Fluorozirconato	4×10^{10}	5,19	500	<0,5

Como pode ser visto na tabela acima, embora os boratos e fosfatos tenham energias de fônons bem parecidas, eles apresentam W_{mf} bem diferentes.

2.4.2 Mecanismos de Transferência de Energia

Os mecanismos de transferência de energia envolvem interações entre íons vizinhos [73]. Estas interações dependem da distância entre os íons, que diminui à medida que a concentração de íons TR aumenta. Sob a influência de forças eletrostáticas (interações dipolo - dipolo, dipolo - quadrupolo ...) os íons interagem para dar origem a diferentes tipos de transferência de energia. A transferência de energia ressonante ou assistida por fônons, a conversão ascendente de energia e processo de relaxação cruzada, estão entre os mais conhecidos. Todos esses fenômenos, quando ocorrem, afetarão o tempo de vida do nível excitado considerado, trazendo a contribuição de W_{TE} , que é a taxa de relaxação (ou decaimento) por transferência de energia. Durante o processo de transferência de energia, um íon chamado de "doador" quando sofre decaimento, transfere sua energia para um íon "aceitador", sem emissão radiativa.

Dessa forma, serão listados e detalhados a seguir os processos de transferência de energia por conversão ascendente de energia e relaxação cruzada que podem ocorrer entre íons emissores terras raras.

2.4.2.1 Processo de Conversão Ascendente de Energia

O processo de conversão ascendente de energia (CAE) tem sido constantemente estudado principalmente no que diz respeito a aplicações para desenvolvimento de lasers de estado sólido compactos, eficientes e de baixo custo, bem como amplificadores ópticos [25]. Tal processo geralmente refere-se aos processos de transferência de energia que produzem populações em estados excitados cujas energias são maiores do que a energia do fóton absorvido, ou seja, a emissão desse estado excitado apresenta comprimento de onda menor do que a do fóton de bombeamento do meio. Os processos de conversão ascendente requerem a absorção de dois ou mais fótons, sendo que os fótons podem ser absorvidos simultaneamente pelo mesmo íon. Uma das condições para que o bombeamento por conversão ascendente seja eficiente refere-se à existência de um estado metaestável que é intermediário em energia entre o estado fundamental e o estado emissor do íon absorvedor.

Os principais mecanismos que geram conversão ascendente de energia são absorções do estado (AEE) ou ESA (“*excited-state absorption*”) e a conversão ascendente por transferência de energia (CATE) ou ETU (“*energy-transfer upconversion*”).

No primeiro caso, que é a absorção do estado excitado, um único íon é populado pela absorção sequencial de dois ou mais fótons durante a aplicação do pulso laser, sendo que o primeiro fóton popula um estado intermediário que tem um tempo de vida relativamente longo, e o segundo fóton promove a excitação para um nível emissor de maior energia, conforme ilustra a Figura 2.12.

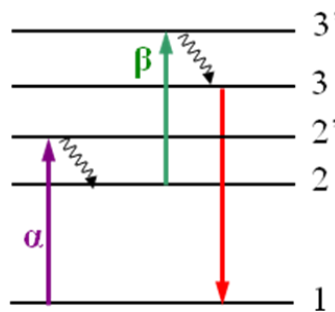


Figura 2.12: Esquema do processo de conversão ascendente por absorção de estado excitado. As letras α e β referem-se aos comprimentos de onda dos fótons correspondentes as transições $1 \rightarrow 2'$ e $2 \rightarrow 3'$ podendo ser iguais em alguns casos. As populações nos níveis $2'$ e $3'$ decaem rapidamente para os níveis 2 e 3, respectivamente, através de decaimentos não radiativos.

Na Figura 2.12 um fóton α ressonante com o comprimento da transição $1 \rightarrow 2'$ é absorvido pelo sistema após o bombeamento. A relaxação para o nível 2 é rápida e geralmente ocorre através de um decaimento não radiativo por multifônons. O nível 2 é metaestável e pode decair radiativamente para o estado fundamental. O decaimento não radiativo por multifônons do estado metaestável é também possível, porém sua probabilidade é pequena desde que a diferença de energia entre o estado metaestável e o próximo nível inferior (o estado fundamental no exemplo) seja grande comparada com a energia do fônon local.

Um segundo fóton β pode promover a excitação do estado metaestável antes deste decair para o estado fundamental, conduzindo o íon para o nível 3'. Uma relaxação subsequente ocorre do nível 3' populando o nível 3. Tipicamente, o nível 3 tem um tempo de vida relativamente longo, podendo armazenar população e produzir uma luminescência intensa na região do visível, ou caso contrário decair de forma não radiativa.

No caso da conversão ascendente por transferência de energia ou CATE o processo inicialmente constitui-se de dois íons excitados que estão próximos entre si e interagem não radiativamente de modo que um deles transfere parte de sua energia ao outro íon vizinho (Figura 2.13 (a)). O íon que transferiu sua energia é então levado a um estado metaestável inferior de onde decai para o estado fundamental. O outro íon que recebeu a energia é elevado a um estado de excitação de maior energia de onde decai não radiativamente (gerando calor) de volta para o nível no qual se encontrava anteriormente (Figura 2.13 (b)). Ao final do processo resta apenas um íon no nível excitado inicial, ao mesmo tempo em que uma grande quantidade da energia absorvida que gera excitação é transformada em calor.

Em geral, quanto maior a concentração de dopante maior é a proximidade entre os íons, e por isso, mais provável é o efeito de conversão ascendente por transferência de energia. Uma vez que este processo ocorre com dois íons interagindo entre si no estado excitado, ele não é tão evidente a baixas intensidades de bombeio [25]. Entretanto, com o advento dos lasers de diodo de alta potência, ele passou a representar uma importante fonte de instabilidade para a performance de dispositivos ópticos que operam em altas intensidades.

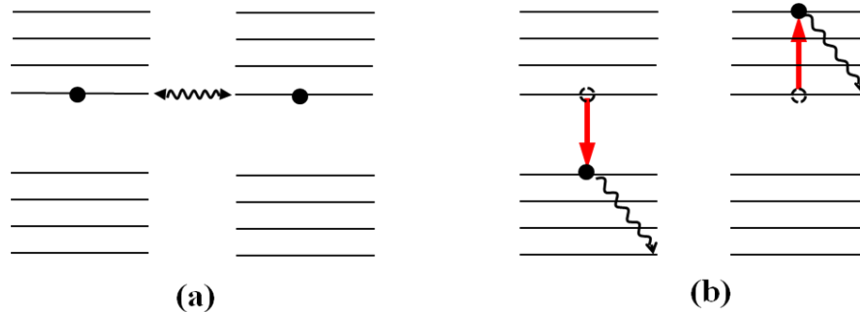


Figura 2.13: Diagrama esquemático do processo de conversão ascendente por transferência de energia. **(a)** Inicialmente dois íons no estado excitado interagem não radiativamente; **(b)** logo após um deles é levado a um estado excitado superior enquanto o outro vai para um estado excitado inferior. As setas onduladas indicam processos não radiativos [74].

Dessa forma, este mecanismo de conversão ascendente por transferência de energia pode se tornar um meio de perda uma vez que ele leva a diminuição da população do nível laser superior (dificultando a inversão de população) [75] e, portanto, diminui a eficiência na amplificação óptica, aumentando o calor gerado no sistema. No entanto, esse fenômeno pode ser utilizado como uma vantagem em diminuir ou aumentar certas transições em diferentes comprimentos de onda de luminescência.

2.4.2.2 Processo de Relaxação Cruzada

Outro processo importante para a supressão da luminescência é a Relaxação Cruzada (RC). Este é um processo de transferência de energia que ocorre entre íons idênticos e que também depende da distância dos mesmos, logo ele é dependente da concentração.

A Figura 2.14 mostra o processo de RC. Se um íon que é excitado até um nível metaestável interage com um íon vizinho que se encontra no estado fundamental (Figura 2.14 (a)), o primeiro íon transfere parte de sua energia para o segundo, dessa forma ambos são transferidos para o nível intermediário (Figura 2.14 (b)), desde que a energia de *gap* neste estado seja pequena. Então ambos os íons decaem não radiativamente para o estado fundamental. O resultado deste processo é a transformação completa da energia de um fóton absorvido em calor.

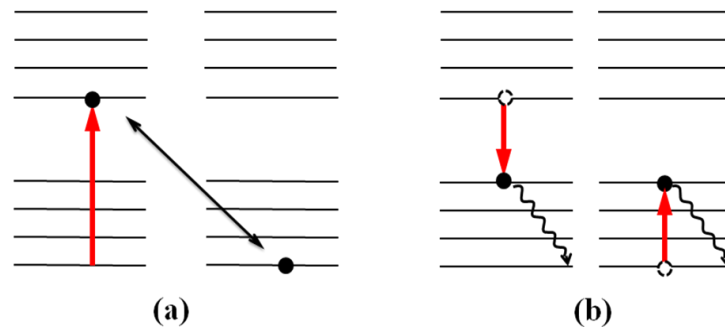


Figura 2.14: Ilustração do processo de relaxação cruzada. **(a)** O primeiro íon é excitado para um nível metaestável enquanto o segundo íon se encontra no estado fundamental. **(b)** O primeiro íon transfere parte de sua energia para o segundo íon, excitando-o para um estado intermediário enquanto o primeiro decai também para este nível. Então ambos os íons decaem não radiativamente deste nível intermediário para o estado fundamental gerando calor. As setas onduladas indicam processos não radiativos.

2.4.2.3 Transferência de Energia Ressonante e Assistida por Fônons

No caso de transferência de energia ressonante, os íons vizinhos próximos devem estar em níveis de energia idênticos. O íon doador, para decair a um nível de energia inferior, transfere parte de sua energia para um íon aceitador, que se encontra no estado fundamental. Este íon aceitador, em seguida, absorve essa energia e então passa para um estado excitado (Figura 2.15 (a)), este processo também é conhecido como migração de energia (ME).

A transferência de energia entre íons também pode ocorrer no caso que não há ressonância entre as transições envolvidas, ou seja, quando a diferença de energia entre os níveis envolvidos na transferência não é exatamente nula. No caso trata-se de uma transferência de energia não ressonante, ela é então assistida por fônons. Isto quer dizer que um ou mais fônons podem ser absorvidos ou transmitidos pela matriz para garantir a conservação de energia, sendo assim a diferença de energia ΔE compensada pelas vibrações na rede.

Existem dois processos de transferência de energia assistida por fônons, e estão esquematizados na Figura 2.15 (b) e (c). Se a diferença de energia do íon doador é maior do que a do íon aceitador, então mais de um fônon será criado no processo de transferência de energia do doador para o aceitador (Figura 2.15 (b)); ou absorvido, caso a diferença de energia do íon doador for menor (Figura 2.15 (c)).

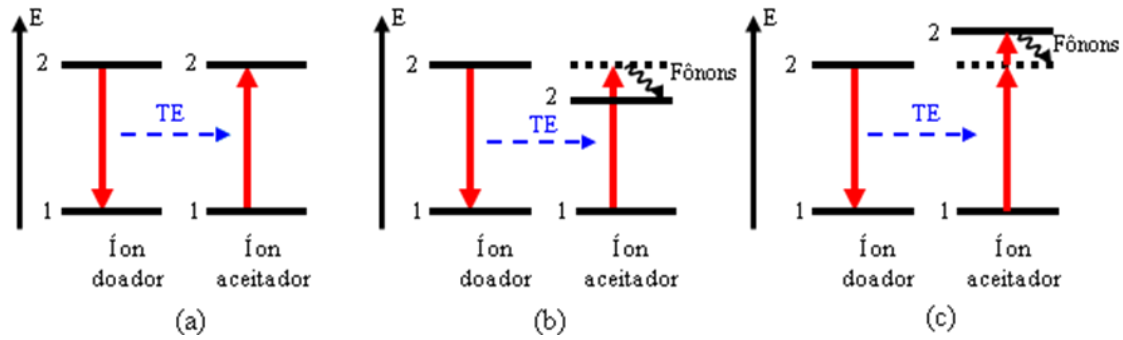


Figura 2.15: Esquema dos processos de transferência de energia ressonante **(a)**, e não ressonante assistida por fônons **(b)** e **(c)**. Em **(b)** tem-se o chamado Stokes, no qual os fônons são absorvidos pela rede (criação de fônons); e em **(c)** anti-Stokes, onde fônons são absorvidos da rede (aniquilação de fônons).

A difusão da excitação é um fenômeno que pode também levar à uma diminuição no tempo de vida de um nível de energia. Durante este processo, a energia é transferida de um íon para o outro, até alcançar um "captador" da matriz que irá dissipar esta energia de maneira não radiativa. Este é um mecanismo negativo para amplificação óptica porque provoca um despovoamento através de processos não radiativos do nível emissor.

2.4.3 Perdas Devido a Impurezas (W_{OH} e W_{imp})

Além das perdas na eficiência quântica de luminescência devido aos processos multifônons, a relaxação cruzada e ao processo de conversão ascendente de energia, existem ainda perdas que podem ocorrer através da interação de íons com impurezas contidas na matriz vítrea, que geralmente surgem durante o processo de preparação (fabricação) do vidro.

Nesse âmbito, o efeito de impurezas sobre a eficiência dos sistemas tem sido um dos mecanismos de perdas amplamente estudado [76-79]. Isso provavelmente devido ao fato que algumas delas sempre acaba ficando no material durante o processo de preparação e também por serem centros eficientes para redução da eficiência de luminescência. Dentre essas impurezas encontramos radicais de OH^- , metais de transição e traços indesejáveis de outros terras raras. O efeito de OH^- tem sido mais investigado em vidros fosfatos, uma vez que essas matrizes são mais susceptíveis à

contaminação por OH^- durante a preparação do vidro devido ao caráter altamente higroscópico do óxido de fósforo. Porém, mesmo com esse contratempo elas estão sendo amplamente estudadas para sistemas lasers de altas potências [7]. A frequência vibracional de grupos OH^- está na faixa de 2700 a 3500 cm^{-1} , que é bem maior que as energias de fônons típicas de matrizes vítreas, que estão na região de 300 a 1500 cm^{-1} [72].

Vários trabalhos têm sido realizados demonstrando as perdas na eficiência de luminescência relacionadas entre a concentração de íons terras raras na matriz hospedeira e a quantidade de impurezas do tipo OH^- contidas nas mesmas. A Figura 2.16 mostra um exemplo da taxa de supressão devido a contaminação por radicais livres OH^- em 3000 cm^{-1} (normalmente se caracteriza o efeito de OH^- observando o coeficiente de absorção em 3000 cm^{-1}) para vários sistemas vítreos fosfato em função da concentração de íons de Nd^{3+} .

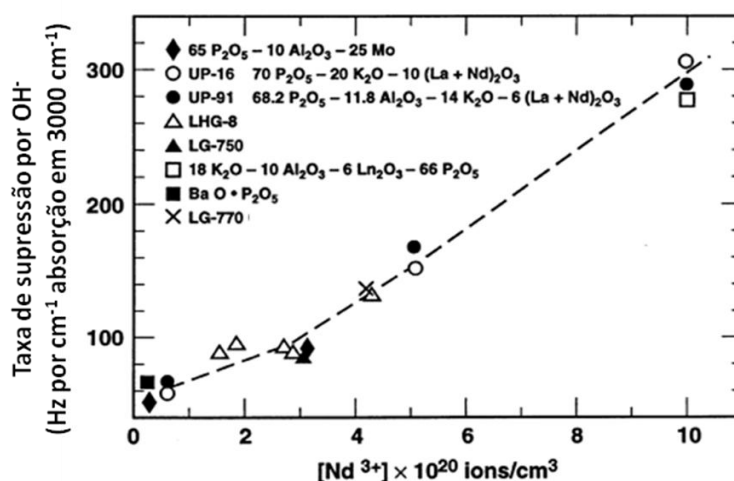


Figura 2.16: Taxa de supressão da luminescência (Q_{OH}), devido a contaminação por radicais de OH^- em vários vidros fosfatos em função da concentração de Nd^{3+} . Gráfico retirado da referência [7].

Na Figura 2.16 pode ser observado que a medida que se tem um aumento na concentração de Nd^{3+} a taxa de supressão devido aos radicais OH^- torna-se mais intensa para todos os tipos de vidro listados no gráfico da figura acima. Isso acontece uma vez que, com o aumento na concentração de íons terras raras a migração de energia entre os íons ocorre mais rapidamente. Este fato aumenta a transferência de energia para grupos OH^- , fazendo com que para altas concentrações de dopante o efeito seja mais intenso. Em outras palavras, a migração da energia não provoca a supressão de

luminescência em si, mas ele acelera processos de transferência de energia entre os íons ao permitir a circulação de energia de excitação para sítios onde a extinção ocorre mais rápida.

Quanto à contaminação por metais de transição na matriz hospedeira, o problema surge uma vez que as bandas de absorção da maioria dos metais de transição (MT) podem se sobrepor às bandas de emissão de alguns íons terras raras, como por exemplo o Nd^{3+} e o Er^{3+} . Isto aumenta a probabilidade de transferência de energia entre íons TR e MT, e consequentemente a supressão da luminescência do sistema. Alguns desses íons TR (Dy, Pr, Sm, Tm, etc) e MT (Cu, Fe, Cr, Co, Ni, etc) absorvem bem em ~ 1000 nm, e portanto concentrações desprezíveis dessas impurezas são suficientes para afetar bastante o tempo de vida de emissão [80], principalmente em sistemas dopados com Yb^{3+} , o qual é frequentemente usado como sensibilizador (doador) em materiais co-dopados, pois este transfere energia eficientemente.

A contaminação por outros íons terras raras representam os elementos mais difíceis de separação durante a fabricação, enquanto os metais de transição representam os mais comumente encontrados em vidros. A maioria de impurezas de metais de transição são provenientes do processamento e fabricação das matérias primas usadas na fabricação de vidros, em particular Fe, Cr, Ni e Cu.

Durante a interação do íon terra rara estudado com a radiação incidente, as transições radiativas podem ocorrer entre os níveis, como a absorção e emissão espontânea caracterizada pela seção de choque de absorção, σ_{abs} , o tempo de vida radiativo, τ_{rad} , e a seção de choque de emissão, σ_{em} . Estes processos tendem a competir com os processos não radiativos, que por sua vez serão mais ou menos intensos, dependendo da matriz hospedeira e a concentração de íons TR imersos na mesma, incluindo, também uma diminuição no tempo de vida. Eles também podem ajudar a compreender melhor os processos que ocorrem em algumas transições particulares dos íons terras raras. Diferentes teorias e métodos, tais como Judd-Ofelt (conforme visto na seção 2.3), McCumber e Füchtbauer-Ladenburg (que serão detalhadas mais adiante, no Capítulo 3), permitem a caracterização dessas transições e o estudo de seções de choque de emissão, um parâmetro chave no estudo de amplificação laser.

2.4.4 Supressão de Luminescência

Supressão de luminescência (também conhecida como *quenching*), é a redução do tempo de vida de luminescência (portanto uma redução na eficiência quântica de luminescência, η) do estado eletrônico de um íon, que geralmente é causada pelo aumento da concentração deste íon e/ou devido a presença de impurezas na matriz hospedeira, como por exemplo, radicais livres OH^- . Este efeito ocorre através de algum processo precedente de transferência de energia entre íons, e tem implicações importantes para performance de dispositivos luminescentes, visto que resulta em perdas de luminescência [25].

Uma relação empírica comumente usada para descrever a supressão em vidros e cristais, é escrita através dos valores dos tempos de vida obtidos experimentalmente, e é dada por [25]:

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{\tau_o}{1 + (N/Q)^p}, \quad (2.20)$$

onde τ_o é o tempo de vida no limite da menor concentração, Q é a concentração de supressão de luminescência (ou seja, a concentração onde o tempo de vida experimental cai à metade), N é a concentração de íons, e p é um parâmetro ajustável que está relacionado com o número de íons envolvidos no processo de interação. Por exemplo, para o íon de neodímio, $p \approx 2$. Esta análise assume que os íons terras raras estejam uniformemente distribuídos por todo o vidro. Com relação ao parâmetro Q , tem sido reportado, que para vidros fosfatos dopados com Nd^{3+} verifica-se uma variação linear em função da largura de banda de emissão [7]. Isto é fisicamente razoável com base na teoria de transferência de energia dipolar de Förster-Dexter [81, 82], que será discutida mais adiante, desde que a taxa de supressão de concentração está relacionada à superposição espectral entre os dois íons de Nd adjacentes. Portanto, maiores taxas de supressão de concentração (menor Q) são esperadas para vidros com maior largura de banda de emissão [7]. Na Tabela 2.3 estão apresentados os valores do fator Q para alguns vidros dopados com Nd^{3+} .

Tabela 2.3: Fator de supressão de concentração, Q , para alguns vidros dopados com Nd^{3+} . O valor de Q entre parênteses é a variação encontrada para o tipo de vidro mencionado. Dados das referências [25, 36].

Vidro	Q (10^{20} íons/cm³)
Ed-2 (Silicato)	3,9 (3,9-6,0)
LHG-7 (Fosfato)	6,9 (3,9-8,6)
LG-812 (Fluorofosfato)	4,0 (3,0-4,0)
Fluorozirconato	4,2
Fluorozirconato	3,8-5,3

2.5 Processos de Transferência de Energia: Tratamento Microscópico

Como já deve ter sido notado com a discussão exposta até aqui, processos de transferência de energia entre íons dopantes e íons e impurezas são de grande importância tanto do ponto de vista da física básica quanto aplicada, já que eles podem ser favoráveis ou desfavoráveis à performance de um sistema, e também podem nos dar informações sobre as interações entre íons. Por exemplo, eles podem ser favoráveis num sistema co-dopado onde se deseja uma alta eficiência de bombeamento por meio de transferência de energia [4] e desfavoráveis quando levam a diminuição da população do nível laser superior, ou mesmo a popular o nível laser inferior (dificultando a inversão de população) [75]. Logo o entendimento dos princípios que governam as operações laser dos cristais ou vidros dopados com íons TR dependem do conhecimento dos processos complexos das interações entre eles. Portanto, um estudo dos processos de transferência de energia é de fundamental importância. Dessa forma, o estudo desses processos é imprescindível na caracterização de novos materiais, e consequentemente em qualquer tentativa de desenvolvimento de dispositivos ópticos. Nesta subseção abordaremos as teorias utilizadas para descrever quantitativamente tais mecanismos de TE. Neste âmbito tem sido propostos modelos para descrever as probabilidades de transferência de energia. Basicamente dois mecanismos de transferência de energia serão considerados neste trabalho: a transferência estática e a assistida por migração de energia [36]. Para esta última, alguns modelos têm sido apresentados como veremos a seguir.

Os modelos teóricos começam com um tratamento microscópico, que corresponde a uma interação entre dois íons. Assim, a finalidade é determinar os parâmetros microscópicos de interação que serão parte importante na caracterização das propriedades de luminescência dos meios ativos lasers. Uma vez que estes meios sofrem influências pelos processos de transferência de energia de excitação para níveis aceitadores localizados em diferentes sítios da rede.

2.5.1 Transferência de Energia Não Radiativa Ressonante - Transferência Estática

Quem primeiro formulou as equações de taxa para o processo de transferência não radiativa de energia devido à interação dipolo-dipolo elétrico por um único passo, ou como é conhecido na literatura, transferência de energia estática, foi Theodor Förster [81]. Em homenagem ao seu desenvolvedor, esse processo é conhecido na literatura por FRET do inglês *Förster Resonance Energy Transfer*. E posteriormente tal teoria foi estendida por Dexter [82] para incluir as interações multipolares de ordens mais altas. Por isso normalmente se referem a transferência de energia não radiativa estática como um processo de Förster-Dexter (FD).

Através deste modelo, quando se tem o caso de dois íons dentro da matriz hospedeira, a sensibilização da luminescência de um íon dopante denominado doador (D), é seguida da transferência de energia para um íon dopante chamado aceitador (A) (onde D e A podem ser da mesma espécie ou não). Ou seja, o doador, quando excitado, transfere sua energia para o aceitador, devido ao potencial de interação entre ambos. Dessa forma, se os íons doador e aceitador apresentarem níveis de energia de excitação praticamente idênticos, sendo então considerados níveis ressonantes, é possível que a energia do D seja transferida ao A sem a necessidade de emissão de fótons. Nesse caso, a probabilidade de ocorrer uma transferência de energia entre um doador e um aceitador é dada por [83]:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}}{r^6}, \quad (2.21)$$

onde C_{DA} é a constante de transferência que descreve a interação entre os íons envolvidos e r é a distância de separação entre doador e aceitador que pode ser estimada pela expressão $r = (3/4\pi N_t)^{1/3}$, no qual considera-se o volume médio ocupado por um íon na matriz como aquele de uma esfera de raio igual a distância média até o íon mais próximo. O subscrito DA indica transferência doador-aceitador. Contudo, quando esse processo envolve transferência entre íons iguais, como migração de energia, o subscrito é representado por DD (doador-doador). Neste âmbito, na literatura se usa bastante os chamados parâmetros microscópicos de transferência de energia, C_{DD} e C_{DA} , para caracterizar as interações doador-doador e doador-aceitador, respectivamente.

O parâmetro C_{DA} , cuja dimensão é cm^6/s , pode ser obtido pela seguinte razão [83]:

$$C_{DA} = \frac{R_C^6}{\tau_D}, \quad (2.22)$$

onde R_C é o raio crítico de interação, também conhecido como raio de Förster, e está relacionado com uma distância crítica onde a eficiência da transferência de energia do íon doador para o íon aceitador é de 50%, e os outros 50% são na forma de decaimento luminescente. E τ_D é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador e é dado por:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nr}, \quad (2.23)$$

onde τ_{rad} é o tempo de vida radiativo do doador e W_{nr} é a taxa de decaimento não radiativo.

Contudo, Dexter [82] mostrou que esta teoria deveria ser estendida a fim de incluir as outras ordens de grandeza da interação multipolar. A probabilidade de transferência de energia para uma interação multipolar elétrica pode ser escrita por:

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_C}{r} \right)^s. \quad (2.24)$$

Sendo s um número inteiro positivo no qual para interações de dipolo-dipolo $s = 6$, para interações do tipo dipolo-quadrupolo $s = 8$ e para interações do tipo quadrupolo-

quadrupolo $s = 10$. É interessante notar que no caso de uma transferência de energia radiativa, a probabilidade de transferência é inversamente proporcional à r^2 , já no caso da transferência não radiativa do tipo dipolo-dipolo a probabilidade é inversamente proporcional à r^6 . Isso mostra que a transferência não radiativa é fortemente dependente da distância entre doador e aceitador, ocorrendo com mais intensidade quando esta distância é relativamente pequena.

Este fato pode ser explicado considerando que durante o processo de transferência de energia, a transição que envolve o íon doador irá criar um momento de dipolo (μ_D), oscilando na mesma frequência da transição. A partir da teoria de dipolo elétrico, sabe-se que esse momento gera, a uma distância r , um campo elétrico não radiativo, $E_D(t, r)$ (como no caso de um dipolo eletrostático), cuja magnitude é dada por: $\mu_D / 4\pi\epsilon_0 r^3$, onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do meio. Sob estas condições, pode ocorrer a transferência de energia não radiativa resultante da interação entre este campo elétrico do íon doador com o momento de dipolo oscilante do íon aceitador (μ_A). Dessa forma, a energia de interação (F) entre o íon doador e aceitador é proporcional à $|E_D \cdot \mu_A|$, ou seja, $F \propto \frac{|\mu_D \cdot \mu_A|}{r^3}$ [84]. Portanto, uma vez que $W_{DA} \propto F^2$, a transferência de energia não radiativa do tipo dipolo-dipolo é inversamente proporcional à r^6 . É claro que a interação entre o íon D e o A acontece se a frequência de oscilação do μ_D é praticamente ressonante com o do μ_A . Isto significa que deve haver uma boa sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador, conforme pode ser visto logo adiante nas Equações (2.27) e (2.28).

Förster e Dexter também mostraram expressões para o cálculo do raio crítico de interação, também conhecido como raio de Förster R_C , que é o intervalo crítico para a transferência de energia não radiativa via dipolo-dipolo. Para tal utilizaram o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador. Dessa forma a relação pode ser escrita como [70]:

$$R_C^6 = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{hc}{n} \right)^4 \int \frac{F_{em}^D(E) \sigma_{abs}^X(E)}{E^4} dE. \quad (2.25)$$

Em que $X = D$ ou A , para transferência entre doador-doador ou doador-aceitador respectivamente, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do material, $\sigma_{abs}^X(E)$ é

a seção de choque de absorção da espécie X em energia de fóton E, $F_{em}^D(E)$ é o espectro de emissão normalizado do doador.

Agora considerando que a seção de choque de emissão, σ_{em} , a partir do espectro de emissão normalizada e a taxa de emissão espontânea, utilizando as relações de Einstein [35, 70], tem-se que:

$$\begin{aligned}\sigma_{em}(\lambda) &= \frac{\lambda^2 A_{rad}}{8\pi n^2} g(\nu) \\ &= \frac{\lambda^4 A_{rad}}{8\pi c n^2} g(\lambda)\end{aligned}\quad (2.26)$$

Onde $g(\nu)$ é a probabilidade de emissão por unidade de frequência, e $g(\lambda)$ é o valor correspondente em unidade de comprimento de onda. E finalmente levando em consideração que $g(\nu)d\nu = F_{em}^D(E)dE$ e substituindo a Equação (2.26) na (2.25) e convertendo a integral em unidades de comprimento de onda, tem-se que [70]:

$$R_C^6 = \frac{3c}{8\pi^4 n^2 A_{rad}} \int \sigma_{em}^D(\lambda) \sigma_{abs}^X(\lambda) d\lambda, \quad (2.27)$$

onde $A_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}}$ é a taxa de decaimento radiativo.

É comum encontrar na literatura as equações para C_{DD} e C_{DA} , mostrados anteriormente expressas da seguinte forma [72]:

$$C_{DX} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{em}^D(\lambda) \sigma_{abs}^X(\lambda) d\lambda. \quad (2.28)$$

No qual o índice pode ser $X = D$ para doador ou A ou aceitador.

Vale ressaltar que uma característica importante do cálculo da transferência de energia não radiativa é a proporcionalidade com a integral de sobreposição, sendo essencial para que a probabilidade de transferência de energia não radiativa seja não nula.

Essa teoria de transferência de energia não radiativa ressonante introduzida por Förster e Dexter foi aplicada aos íons de terras raras (3+) em cristais por Kushida em 1973 [85]. Em 1992, Payne e outros autores, [86] estimaram o raio crítico de interação dos processos de transferência de energia não radiativa ressonante entre vários íons de terras raras (3+) em cristais de LiYF_4 confirmando a aplicabilidade deste método.

Em muitos sistemas, as perfeitas condições de transferência de energia ressonante entre íons idênticos, fazem com que a transferência $D \rightarrow D$ não seja desprezível, sendo que em alguns casos a probabilidade desse tipo de transferência é maior de que as transferências $D \rightarrow A$, desse modo, a energia de excitação é capaz de migrar entre os doadores antes de ser transferida para um aceitador. Se os íons D e A estão distribuídos aleatoriamente na matriz e os processos de migração são desprezíveis em comparação com a transferência de energia entre doador e aceitador, então o modelo que deve ser usado é aquele que foi descrito logo anteriormente (Förster-Dexter). No entanto, se migração de energia ocorre de maneira importante entre doadores o problema é mais complexo, e diferentes abordagens têm sido desenvolvidas para analisar esta situação, mas cada uma se aplica a certas condições específicas como veremos abaixo.

2.5.2 Transferência de Energia não-Radiativa: Transferência com Muitos Passos (Multistep Process)

Como mencionado quando a migração de energia ocorre de maneira importante entre doadores, existem dois modelos distintos denominados modelo de Yokota-Tanimoto (YT) [87, 88] e modelo de Burshtein (B) que descrevem essas transferências de energia.

No primeiro modelo, Yokota-Tanimoto, a migração da excitação do doador é considerada como um processo contínuo de difusão no qual se assume, para uma interação dipolo-dipolo, que a difusão é uma perturbação da transferência de energia direta do doador para o aceitador, tal que é válida nos sistemas que apresentam $C_{DA} > C_{DD}$, ou seja, uma interação entre D-A forte com uma difusão fraca. A expressão da taxa de transferência de energia neste caso obtida por Yokota-Tanimoto é dada da seguinte forma [70, 89]:

$$W_{mig}^{YT} = 0,676 \left(\frac{8\pi^2}{3} \right)^4 \sqrt{2C_{DA}(C_{DD})^3} N_D N_A, \quad (2.29)$$

onde C_{DA} e C_{DD} são dados pela Equação (2.27), N_D e N_A são as concentrações de doadores e aceptadores, respectivamente.

No segundo método denominado modelo de Burshtein [90, 91], a migração de energia é tratada como saltos entre os íons doadores ou também conhecido como “*hopping model*”, onde se supõe que a energia de excitação pula de um doador para outro até ocorrer interação com um aceptador, ou seja, a população do estado excitado é redistribuída aleatoriamente ao longo dos doadores, a uma taxa τ_{oB}^{-1} , onde τ_{oB} é um tempo de salto característico. Isto aumenta a taxa de relaxação cruzada uma vez que as excitações que estavam inicialmente isoladas recebem periodicamente uma nova chance de encontrar potenciais parceiros de supressão de luminescência.

Neste contexto, a solução do comportamento da luminescência do doador na presença do aceptador foi obtida por Burshtein e é válida para sistemas que apresentam $C_{DA} < C_{DD}$, ou seja, este modelo se aplica quando a transferência de energia $D \rightarrow D$ é dominante. A seguinte expressão é obtida para a taxa de transferência de energia [70, 89]:

$$W_{mig}^B = \pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{5/2} \sqrt{C_{DA}C_{DD}} N_D N_A. \quad (2.30)$$

Em muitos sistemas, as perfeitas condições de transferência de energia ressonante entre íons idênticos, ou seja, para íons com pequenos deslocamentos Stokes (tais como aqueles encontrados nas séries dos íons terras raras), há geralmente uma forte interação doador-doador devido à sobreposição ressonante dos espectros de absorção e emissão. Isso faz com que a transferência $D \rightarrow D$ não seja desprezível, sendo que em alguns casos a probabilidade desse tipo de transferência pode ser maior do que as transferências $D \rightarrow A$. Desse modo a energia de excitação é capaz de migrar entre os doadores antes de ser transferida para um aceptador. Assim, é frequente que ocorra o caso em que $C_{DD} > C_{DA}$. Em tais casos, cada salto é susceptível de produzir um ambiente onde a nova taxa de supressão na luminescência é completamente não correlacionada com o anterior. Burshtein mostrou que neste limite a supressão torna-se exponencial sobre praticamente toda a sua extensão.

O maior problema no estudo de transferência de energia é a distinção entre os dois tipos de transferências: estática (FD) e dinâmica (YT ou B). A dependência temporal da luminescência de íons terras raras tem sido bastante investigada no intuito de estudar os processos de transferência de energia. Esta dependência temporal tem sido bem descrita através da seguinte equação [70]:

$$I_F(t) = I_F(0) \exp \left[- (W_{rad} + W_{mf})t - \delta^{FD} \sqrt{t} - W_{mig}^X t \right], \quad (2.31)$$

em que, W_{rad} e W_{mf} são as taxas de decaimentos radiativo e multifonônico, que são intrínsecas de qualquer sistema e portanto independe da concentração de dopante, o processo de relaxação cruzada sem migração (também conhecido como decaimento desordenado estático) é descrita pela função de decaimento clássico segundo o modelo de Förster-Dexter representado na equação por $\exp(-\delta^{FD} \sqrt{t})$ enquanto que $\exp(W_{mig}^X t)$ é responsável pela relaxação cruzada e/ou conversão ascendente de energia que é reforçada pela migração de excitação. Dessa forma δ^{FD} e W_{mig}^X são os parâmetros que dependentes da concentração de dopante. Por isso vários autores fazem o uso desta equação para determinar os microparâmetros relacionados com os processos de transferência de energia [70, 92, 93].

Na Equação (2.31), W_{mig}^X é a taxa de transferência de energia na presença de migração de energia, no qual X refere-se ao modelo de Yokota-Tanimoto ou Burshtein; e δ^{FD} pode ser expressa da seguinte forma [70]:

$$\delta^{FD} = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A \sqrt{C_{DA}}. \quad (2.32)$$

Como podemos notar, o decaimento da luminescência é fortemente dependente dos parâmetros microscópicos de transferência de energia C_{DD} e C_{DA} , sendo geralmente não exponencial num tempo muito curto, ou seja, para t pequeno a migração não tem muita importância. Já para t mais longos a função $I_F(t)$ decai exponencialmente com uma taxa determinada pela migração.

Neste contexto através do tempo de decaimento da intensidade de luminescência é possível extrair informações sobre os processos de transferência de energia não

radiativa entre os íons dopantes. Dessa forma quando as concentrações de íons doadores e aceitadores aumentam, a migração de excitação pode ser tratada de três modos diferentes. O primeiro caso refere-se a uma grande separação entre D-D, onde a migração de excitação é desprezível, o que é válido para amostras altamente diluídas (ou seja, para baixas concentrações). O segundo caso que pode ser chamado de migração limitada, no qual tem-se uma diminuição na separação entre D-D, portanto aqui a transferência de energia entre doador e aceitador e a difusão entre doadores ocorrem aproximadamente na mesma ordem de grandeza. E o terceiro caso que se refere a uma alta concentração de doadores, sendo que a taxa de migração pode ser mais rápida do que o decaimento espontâneo do doador ou do que a taxa de transferência de energia entre doador e aceitador, neste caso tem-se uma rápida difusão de migração.

Capítulo 3

Sintetização das Amostras e Técnicas de Caracterização

Neste capítulo iniciaremos a abordagem falando um pouco dos métodos usados para a preparação e fabricação da matriz vítrea escolhida para nossos estudos. Logo em seguida, serão descritas as técnicas de caracterização, tais como os métodos usados na determinação das seções de choque de absorção e emissão, bem como a descrição e os detalhes do experimento utilizado nas medidas de absorção do estado excitado. Posteriormente será descrita a técnica de lente térmica e a configuração experimental utilizada. Também discutiremos como se realiza o cálculo da eficiência quântica de luminescência usando a técnica de lente térmica através de dois métodos diferentes, sendo um o método da amostra referência e o outro o método do tempo de vida normalizado. E por último detalharemos a técnica de varredura superficial de microluminescência.

3.1 Sintetização das Amostras

Para a fabricação de vidros ópticos é de essencial importância a qualidade da matéria prima utilizada e o processo no qual serão preparadas as amostras, para dessa forma obter-se um produto final satisfatório. No processo de preparação das amostras é preciso um controle rigoroso da temperatura e do tempo de fusão, bem como também na escolha dos componentes químicos que serão utilizados. Para tal, foram selecionados compostos químicos com alto teor de pureza (99,99%) e uma grande precisão na pesagem dos mesmos, utilizando uma balança eletrônica de 0,0001g de precisão.

As amostras vítreas utilizadas neste trabalho dopadas com íons emissores terras raras possuem como base o fosfato na formação da matriz vítrea hospedeira. Tal amostra vítrea, denominada PAN, possui a seguinte composição química: $40\text{P}_2\text{O}_5$. $20\text{Al}_2\text{O}_3$. $40\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mol%). Na matriz PAN, o pentóxido de fósforo (P_2O_5) é usado como formador de vidro, ou seja, é o responsável pela formação da rede tridimensional estendida aleatória; e devido ao seu alto caráter higroscópico não é recomendado ser

utilizado sozinho e sim incorporado junto com outros óxidos. Assim o Na_2CO_3 é adicionado na formação da matriz vítrea, aumentando sua fluidez, expansão e solubilidade, tratando-se assim, do fundente mais utilizado devido ao seu baixo custo em comparação aos outros, como por exemplo, os óxidos de lítio e potássio. Quando levado a altas temperaturas o gás carbônico (CO_2) se desprende do Na_2CO_3 e é liberado na atmosfera, resultando em Na_2O na mistura. Já o Al_2O_3 , além de oferecer ao vidro durabilidade química e mecânica, diminui a higroscopicidade do vidro, aumentando assim a resistência deste ao ataque da água. Sua limitação é seu ponto de fusão muito alto (acima de 2000°C), fazendo com que seja introduzido na mistura em quantidades menores que os demais compostos.

Os compostos químicos em forma de pó depois de pesados foram misturados até que se obtivesse uma mistura homogênea. Em seguida foram fundidos em fornos de carvão de silício, utilizando cadinhos de porcelana, a uma temperatura de 1250°C , em atmosfera ambiente durante uma hora. O material fundido foi vertido rapidamente sobre uma chapa de metal a temperatura ambiente e prensada por outra da mesma espécie sob a mesma temperatura, obtendo-se assim finas placas de vidro.

Para a realização da dopagem, a matriz vítrea obtida foi então triturada e refundida juntamente com a quantidade de dopante desejada. Para a dopagem usou-se, separadamente, concentrações crescentes de íons terras raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} . As concentrações variaram entre 0,5 à 5,0 (em peso%¹). Todas as amostras foram cortadas e polidas até que se obtivesse uma superfície adequada para medidas ópticas. A Figura 3.1 mostra uma foto das amostras vítreas PAN dopadas com Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} , após o polimento óptico.



Figura 3.1: Amostras vítreas da matriz PAN dopadas com Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} , respectivamente.

¹ Daqui para frente usaremos a notação em inglês “wt%” para representar peso%, a pois mesma é frequentemente encontrada na literatura.

Vale ressaltar que além da matriz vítrea PAN, cujo formador é o óxido de fósforo, também foram propostas outras matrizes vítreas a base de boro e telúrio. No entanto, não se conseguiu obter um produto final satisfatório para caracterizações ópticas. Dessa forma, nós trabalhamos somente com a matriz PAN, uma vez que a mesma apresentou boas qualidades ópticas, como alta transparência, durabilidade e resistência ao ataque à água. Maiores detalhes do processo utilizado na preparação e fabricação da matriz vítrea PAN se encontram na referência [94].

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Espectroscopia Óptica: Absorção Óptica, Luminescência e Seção de Choque de Absorção e Emissão.

Para aperfeiçoar e otimizar lasers e amplificadores ópticos integrados é necessário conhecer as propriedades espectroscópicas dos íons ativos na matriz hospedeira. Dessa forma, é de crucial importância determinar a seção de choque de absorção no comprimento de onda de bombeio óptico, seção de choque de emissão no comprimento de onda de emissão laser ou de amplificação óptica, tempo de vida experimental e radiativo, entre outros, para que seja possível quantificar parâmetros do projeto desses dispositivos. A medição do espectro de absorção e o conhecimento dos níveis de energia permitem determinar os comprimentos de onda de bombeio possíveis e úteis.

A partir dos espectros de luminescência pode-se estimar quais os comprimentos de onda em que o sistema, eventualmente, emitirá radiação laser, e quais as bandas espectrais úteis para amplificação óptica de sinais.

Foram considerados os vidros PAN dopados com os elementos ativos Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} . Assim efetuou-se medições no vidro com diferentes concentrações destes íons terras raras, e obteve-se as seções de choque de absorção, o tempo de vida de luminescência e os espectros de emissão.

Utilizando os resultados das medições das seções de choque de absorção e os valores das energias dos subníveis Stark retirados da literatura, é possível calcular a seção de choque de emissão, usando a teoria de McCumber ou as relações de

Fuchtbauer-Ladenburg. A aplicação da teoria de Judd-Ofelt a este conjunto de valores permitiu, ainda, calcular os parâmetros de Judd-Ofelt e a probabilidade de transição radiativa para os vidros dopados com íons emissores de Nd^{3+} e Er^{3+} .

3.2.1.1 Absorção Óptica e Seção de choque de Absorção

A espectroscopia por absorção óptica dá-se quando ocorrem transições entre níveis eletrônicos de um determinado material, após este ser atingido por ondas de uma determinada fonte de radiação eletromagnética. Contudo, para que ocorram tais transições, a energia do fóton ($h\nu$) deve corresponder à diferença de energia entre dois estados eletrônicos em questão. No processo de absorção os elétrons são levados do seu estado fundamental, para estados ditos excitados (de maior energia). Após um tempo (chamado tempo de vida), esta energia absorvida pode ser liberada através de dois mecanismos básicos: na forma de emissão radiativa ou não radiativa. A emissão radiativa ocorre quando um sistema absorve radiação eletromagnética e após algum tempo (geralmente da ordem de μs ou ms) reemite esta radiação, também de natureza eletromagnética. Já o processo de emissão não radiativa acontece quando um sistema absorve radiação e esta então é emitida, por exemplo, na forma de energia térmica, gerando calor.

Quando um determinado material é exposto a uma radiação eletromagnética, ele absorve parte desta energia transferindo-a para os átomos, moléculas e/ou íons que o compõe. Dessa forma, através desta absorção é possível caracterizá-los.

Através do espectro de absorção óptica pode-se identificar os agentes modificadores existentes em uma matriz, que são responsáveis pelas bandas de absorção bem como, em alguns casos, pela coloração da matéria. Com as medidas de absorção óptica pode-se determinar a absorbância (ou densidade óptica), onde esta apresenta o decréscimo da intensidade de fótons ao atravessar o material analisado.

Dessa forma, os espectros de absorção relacionam a densidade óptica (DO) com o comprimento de onda λ (nm). A densidade óptica é definida como [69]:

$$DO = \log \frac{I_0}{I}, \quad (3.1)$$

onde I/I_0 é relação entre a intensidade do feixe incidente e transmitido pela amostra.

O decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar um determinado material de espessura l é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, como mostra equação abaixo conhecida como Lei de Lambert-Beer [69]:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (3.2)$$

na qual I_0 é a intensidade incidente, I é a intensidade transmitida pela amostra, que decai exponencialmente após atravessar a amostra de comprimento l e α é o coeficiente de absorção óptica (no caso em que o espalhamento é desprezível), em unidades de cm^{-1} para o comprimento de onda λ do feixe

Enquanto a absorção ocorre a partir do estado fundamental do íon absorvente em questão, que é o caso de TR, a seção de choque de absorção (σ_{abs}) é calculada a partir dos valores do coeficiente absorção (α) de acordo com a relação [69]:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N}, \quad (3.3)$$

σ_{abs} é expressa em cm^2 e N é o número de íons ativos por unidade de volume (em cm^{-3}). Portanto, através dos espectros de absorção óptica obtidos experimentalmente e conhecendo a concentração dos íons terras raras em íons/ cm^3 e a espessura das amostras determina-se a seção de choque de absorção, σ_{abs} .

Para as medidas dos espectros de absorção óptica (necessárias para o cálculo das seções de choque de absorção) nas amostras vítreas dopadas com íons emissores terras raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} estudadas neste trabalho, foi utilizado um espectrômetro Perkin - Elmer Lambda 1050. Os espectros de absorção óptica foram adquiridos à temperatura ambiente (exceto para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd^{3+} no qual também obteve-se um espectro a baixa temperatura, $\sim 12\text{K}$), varrendo a região do visível e infravermelho, ou seja, comprimentos de ondas que variam entre 350 e 2500 nm dependendo do íon terra rara analisado. A medida em baixa temperatura para a amostra dopada com 2,0 wt% de Nd^{3+} foi realizada mantendo a amostra resfriada com He líquido sob vácuo em um criostato.

3.2.1.2 Coeficiente de Absorção Óptica (α)

A maneira mais simples e convencional de se determinar a absorção ou a transmissão de um determinado material é fazer com que um feixe de luz atravesse o meio material, medindo-se a intensidade do feixe antes e após o mesmo passar pela amostra. Em meios de baixa absorção, a transmissão de luz decresce com o caminho óptico, seguindo a lei de Lambert-Beer de acordo com a Equação (3.1). No entanto, esta lei não leva em consideração a fração refletida nas superfícies da amostra, nem a fração de energia espalhada pelo meio ou pelas superfícies. Na prática, portanto, é necessário levar em consideração essas frações para se obter o coeficiente de absorção do meio.

O cálculo da potência absorvida pela amostra levando em consideração as múltiplas reflexões nas superfícies da amostra pode ser dada pela seguinte expressão [70]:

$$P_{abs} = P_{in} = \frac{(1-R)[1-e^{-\alpha l}]}{[1-R \cdot e^{-\alpha l}]}, \quad (3.4)$$

onde, P_{in} é a potência incidente, α é o coeficiente de absorção óptica e R a refletância da superfície que, para incidência normal em uma amostra imersa no ar é dada por $R = [(n-1)/(n+1)]^2$, sendo n o índice de refração da amostra. Para materiais cujos índices de refração são pequenos (< 2), a expressão pode ser aproximada à seguinte:

$$P_{abs} = P_{in}(1-R)[1-e^{-\alpha l}]. \quad (3.5)$$

Em que o termo $(1-R)$ se refere às perdas por reflexão nas superfícies. No caso de baixas absorções, podemos fazer a seguinte consideração: $[1-e^{-\alpha l}] \cong \alpha l$. Assim a expressão para a potência absorvida resulta em sua forma mais conhecida:

$$\frac{P_{abs}}{(1-R)} = P_{in} \alpha l. \quad (3.6)$$

É possível utilizar a equação acima mesmo para amostras cuja absorção não seja baixa (quer pelo coeficiente de absorção, ou pela espessura da amostra), contanto que se

substitua o valor de l , pelo valor da espessura efetiva da amostra (l_{eff}) que é normalizado pelo coeficiente de absorção, e é dado por [95]:

$$l_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha l}}{\alpha}, \quad (3.7)$$

Analogamente à potência absorvida, podemos deduzir a potência transmitida através da amostra. O resultado para índices de refração pequenos (< 2), é:

$$P_{trans} = P_{in} (1 - R)^2 e^{-\alpha l}. \quad (3.8)$$

Essa expressão é na verdade a própria lei de Lambert-Beer, porém acrescida com o fator de correção devido a reflexão nas superfícies das amostras $(1 - R)^2$. Isso significa que:

$$\frac{I}{I_o} = (1 - R)^2 e^{-\alpha l}. \quad (3.9)$$

As equações acima podem também ser usadas para amostras líquidas, porém deve-se salientar que, nesse caso, a refletância (R) corresponde a superfície entre o ar e a cubeta, onde o material está inserido.

3.2.1.3 Luminescência e Seção de Choque de Emissão

A luminescência é o fenômeno que ocorre quando um determinado material absorve uma dada energia proveniente de algum tipo de fonte excitadora, como por exemplo, a radiação, e em seguida emite uma radiação com um comprimento de onda que pode ser igual ou diferente do absorvido.

Os espectros de luminescência que serão mostrados neste trabalho foram realizados utilizando fontes de excitação de um laser de diodo ou um laser de Ti-Safira sintonizável. Os sinais luminescentes foram modulados por um *chopper*, e focalizados dentro de um monocromador e coletados utilizando uma fotomultiplicadora e/ou um detector InGaAs; o sinal foi intensificado por um amplificador *lock-in*, e processado por

um computador. Para eliminar a luz proveniente do laser de excitação foi posicionado um filtro específico para cada comprimento de onda, na frente do monocromador. O laser de excitação utilizado foi posicionado de maneira a incidir na borda das amostras para minimizar a reabsorção de emissão. Estas medidas foram realizadas no laboratório CIMAP (Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et La Photonique), na França, sob a supervisão do Professor Richad Moncorgé.

Outro parâmetro importante para se determinar no caso de materiais utilizados em dispositivos ópticos diz respeito a secção de choque de emissão. Vários métodos podem ser utilizados para determinar a secção de choque de emissão. Eles estão listados em particular por Payne [96], e cada um tem vantagens e desvantagens. Os dois principais são:

- O método de McCumber, também conhecido como método da reciprocidade [54].
- O método de Füchtbauer-Ladenburg [55, 97].

Os dois métodos espectroscópicos são bastante comuns e requerem um conhecimento da estrutura de energia dos íons emissores, bem como medidas dos espectros de absorção e emissão, como será visto abaixo.

3.2.1.3.1 O Método McCumber

McCumber [54] desenvolveu uma das generalizações mais aceitas das equações de Einstein para a determinação da secção de choque de emissão de uma determinada transição. Como as equações de Einstein permitem uma relação das taxas de absorção e emissão de uma transição, basta conhecer a secção de choque de absorção (σ_{abs}) e utilizar a expressão desenvolvida por McCumber para obter a secção de choque de emissão (σ_{em}). A expressão então é dada por [54, 98]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_f}{Z_e} e^{\frac{E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda}}{KT}} = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_f}{Z_e} e^{\frac{hc}{KT} \left(\frac{1}{\lambda_{ZL}} - \frac{1}{\lambda} \right)}, \quad (3.10)$$

onde é feita uma razão entre as funções de partição, Z_f e Z_e dos multipletos do estado fundamental (f) e do estado excitado (e), T é a temperatura absoluta da amostra em λ_{ZL} , que representa o comprimento de onda da transição entre os primeiros subníveis Stark

dos estados fundamental e excitado, na qual ZL significa “linha zero”, logo E_{ZL} corresponde à energia da linha zero, que é a diferença de energia entre os níveis mais baixos dos níveis Stark de cada multipletto e pode ser calculada pela média dos comprimentos de onda no máximo dos picos de absorção e emissão.

E quanto às funções de partição, de acordo com a lei de população Boltzmann [35], aplicadas aos níveis Stark dos estados fundamental e excitado podem ser expressas como:

$$Z_f = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad \text{e} \quad Z_e = \sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (3.11)$$

Com g_i e g_j representando as degenerescências dos subníveis, onde supõe-se que i seja um subnível Stark de um estado mais baixo (estado fundamental), e j um subnível Stark de um estado excitado. E_i é a diferença de energia entre o nível i e o nível Stark mais baixo do multipletto fundamental (f); e E_j a diferença de energia entre o nível j e o nível Stark mais baixo do multipletto excitado (e).

Dessa maneira de acordo com a equação dada por McCumber (Equação (3.10)), é possível construir o espectro de seção de choque de emissão a partir do espectro da seção de choque de absorção obtido pela medida de absorção feita experimentalmente, desde que se conheça a posição precisa dos níveis Stark. Dessa forma, este método exige o conhecimento detalhado das posições dos subníveis Stark dos dois multipletos. Neste caso, uma forma de minimizar o alargamento das linhas espectrais em materiais vítreos, é obter um espectro de absorção à baixa temperatura. Porém, no caso de matrizes vítreas, mesmo a baixas temperaturas, as subdivisões dos níveis Stark não são evidentes nos espectros de absorção e emissão devido a maior largura de linha quando comparadas com um cristal. Portanto, este método dá resultados precisos, porém para sistemas vítreos deve-se tomar um pouco de atenção, uma vez que para estes não se pode determinar com exatidão os subníveis Stark, e sendo assim os resultados podem ser um pouco imprecisos.

Além do método de McCumber, o estudo das seções de choque de emissão entre dois multipletos excitados, também pode ser feito através do método de Füchtbauer-Ladenburg. Este método baseia-se no pressuposto de que os níveis de Stark de cada multipletto são igualmente populados, mesmo que não tenha sido totalmente verificados nos espectros obtidos à temperatura ambiente.

3.2.1.3.2 Método Füchtbauer-Ladenburg

Para calcular a seção de choque de emissão de uma determinada transição através do método de Füchtbauer-Ladenburg, é necessário ter conhecimento do espectro de emissão, $I(\lambda)$, do íon terra rara imerso na matriz hospedeira, o índice de refração n da matriz, o tempo de vida radiativo do nível emissor, τ_{rad} , e a taxa de ramificação, β , da transição em questão. A seção de choque de emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$, é calculada para cada transição a partir da seguinte relação [99]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} g(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \langle \lambda_{em} \rangle I(\lambda) d\lambda}, \quad (3.12)$$

onde $g(\lambda)$ é a função de forma do espectro de luminescência normalizado calculado a partir da intensidade, $I(\lambda)$, normalizada em 1 (onde $I(\lambda)$ é dada em intensidade de luz pelo comprimento de onda), β é a razão de ramificação relacionada com a transição em questão, calculada usando a teoria Judd-Ofelt, τ_{rad} é o tempo de vida radiativo do nível do emissor, n é o índice de refração do material, c é a velocidade da luz no vácuo, e $\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \langle \lambda_{em} \rangle I(\lambda) d\lambda$ representa a área sob os picos de cada transição ponderada no comprimento de onda de emissão e calculada entre λ_1 e λ_2 . E $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da emissão e é calculado utilizando a seguinte equação:

$$\langle \lambda_{em} \rangle = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \lambda I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} I(\lambda) d\lambda}, \quad (3.13)$$

sendo $I(\lambda)$ a intensidade do espectro de emissão da amostra obtido experimentalmente.

A Equação (3.12) é obtida com a ajuda da expressão que relaciona os coeficientes de Einstein, A_{ji} e B_{ij} , entre os subníveis j do estado excitado e i do estado fundamental, como segue [69]:

$$\frac{A_{ji}}{B_{ji}} = \frac{8\pi^3 h}{\lambda^3}. \quad (3.14)$$

No entanto, neste método, duas aproximações devem ser levadas em consideração para manter um olhar crítico sobre os valores:

- A razão de ramificação e o tempo de vida radiativo que entram em consideração na equação são calculados a partir da teoria Judd-Ofelt, e neste caso deve-se considerar os limites de tal cálculo.
- Em alguns sistemas dopados com terras raras pode ocorrer uma sobreposição entre o espectro de absorção e o espectro de emissão, permitindo fenômenos de reabsorção do estado fundamental após a emissão. Este fato ocorre frequentemente em sistemas típicos de três níveis, tal como para o caso do Er^{3+} em torno de 1530 nm. Dessa forma, este fenômeno pode induzir erros no cálculo da seção de choque de emissão pelo método de Füchtbauer-Ladenburg.

3.2.2 Absorção do Estado Excitado

Depois de estudar as seções de choque que caracterizam as transições radiativas envolvendo o nível fundamental do íon dopante como um nível inicial (absorção do estado fundamental), ou como nível terminal (emissão induzida pelo multipletto fundamental), agora estamos interessados na seção de choque do estado excitado.

Nos materiais laser, a absorção nos estados excitados de íon dopante é, em alguns casos, um fator capaz de impedir a oscilação laser. Em outros casos (aqueles de lasers operando com conversão ascendente de energia sobre o princípio de absorção sequencial de dois fótons ou de avalanche de fótons), o fenômeno de absorção do estado excitado constitui numa condição essencial para a emissão laser.

O princípio da medida de absorção do estado excitado consiste em registrar a transmissão de um feixe luminoso (feixe de prova) através de uma amostra dopada com íon emissor terra rara, na presença e na ausência de um outro feixe (feixe de excitação), cujo papel é promover a excitação da população do estado fundamental para um nível metaestável (com tempo de vida suficientemente longo), e então completar os intervalos

de energias para que ocorram absorções a partir deste nível, utilizando o feixe de prova (que pode ser uma lâmpada).

Na ausência do feixe de excitação, ou seja, considerando que somente a lâmpada esteja ligada e portanto, a modulação introduzida no sinal pelo laser é nula, somente o nível fundamental do íon ativo está populado e N_I , que é a densidade de íons por unidade de volume localizado no nível fundamental é igual à N_{TOTAL} , que representa a densidade de íon total (concentração do dopante em íons/cm³). O sinal medido no detector então irá corresponder apenas a absorção provenientes do feixe de prova e é descrito a partir da lei de Lambert-Beer. Dessa forma a intensidade somente do feixe de prova transmitido após atravessar a amostra num dado comprimento de onda, λ , é dada por:

$$I_{sem}(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\sigma_{abs}(\lambda)N_I l} = I_0(\lambda)e^{-\sigma_{abs}(\lambda)N_{TOTAL} l}, \quad (3.15)$$

onde $I_{sem}(\lambda)$, é a intensidade do feixe de prova transmitido *sem* a presença do laser de excitação, $I_0(\lambda)$ é a intensidade incidente corrigida pelas perdas devido a reflexão de Fresnel nas faces da amostra, $\sigma_{abs}(\lambda)$ é a seção de choque de absorção do estado fundamental do íon dopante e l é a espessura da amostra.

Na presença do feixe de excitação, vários estados excitados podem ser populados (preenchidos) e chamados então de N_i , que representa a densidade volumétrica de íons ativos no i -ésimo nível. Neste caso, a soma das diferentes densidades N_i em todos os níveis populados é obviamente, igual à densidade total N_{TOTAL} , e a intensidade transmitida pela amostra se exprime pela equação:

$$I_{com}(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\sigma_{abs}(\lambda)N_I l + \sum_i (\sigma_{em,i}(\lambda) - \sigma_{aee,i}(\lambda))N_i l}, \quad (3.16)$$

onde $I_{com}(\lambda)$, é a intensidade do feixe de prova transmitido *com* a presença do laser de excitação, $\sigma_{em,i}(\lambda)$ e $\sigma_{aee,i}(\lambda)$ são respectivamente as seções de choque de emissão e de absorção estado excitado do i -ésimo nível excitado. A soma ocorre ao longo de todos os níveis excitados populados.

Para o caso do íon terra rara neodímio, Nd^{3+} , o que se tem é que somente o nível $^4F_{3/2}$ é notavelmente populado, os demais níveis perdem energia através de processos não radiativos por estarem muito próximos uns dos outros. A Figura 3.2 mostra o

princípio da absorção do estado excitado pela técnica dos feixes de prova e excitação para o caso do Nd^{3+} .

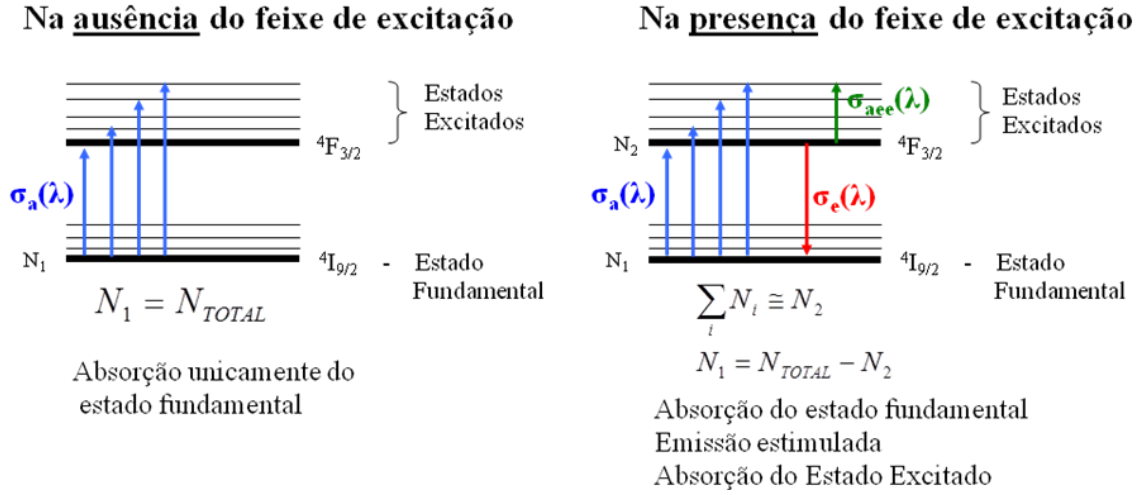


Figura 3.2: Princípios dos processos de absorção do estado excitado para o caso do íon Nd^{3+} . Na ausência do laser de excitação, tem-se unicamente absorção do estado fundamental, $\sigma_{abs}(\lambda)$. Quando se tem a presença do laser de excitação, ocorre absorção do estado fundamental, $\sigma_{abs}(\lambda)$, bem como emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$, e também o processo de absorção do estado excitado, $\sigma_{ae}(\lambda)$.

Coforme observado na Figura 3.2, nota-se que na ausência do feixe de excitação tem-se somente absorção do estado fundamental, neste caso a população relativa ao estado fundamental (N_1) é igual a população total (N_{TOTAL}). Em contrapartida, na presença do feixe de excitação tem-se tanto a absorção do estado fundamental, quanto emissão e absorção do estado excitado. Neste caso, a população do estado fundamental é: $N_1 = N_{TOTAL} - N_2$, e como para o caso do Nd^{3+} o nível $4F_{3/2}$ (com densidade de população é igual a N_2) é o metaestável de onde ocorre todas as emissões e as absorções do estado excitado. tem-se que: $\sum_i N_i \cong N_2$, ou seja, a população relativa a todos i -ésimos estados excitados para o Nd^{3+} são considerados somente como sendo a população do nível $4F_{3/2}$, cuja população é igual a N_2 .

Nestas condições considerando que somente o nível $4F_{3/2}$ é efetivamente populado e considerando a densidade de íons neste nível igual a N_2 , a relação da Equação (3.16), pode ser simplificada da seguinte maneira:

$$I_{com}(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sigma_{abs}(\lambda)N_1 l + (\sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{ae}(\lambda))N_2 l}, \quad (3.17)$$

onde $\sigma_{em}(\lambda)$ e $\sigma_{aee}(\lambda)$ são respectivamente as seções de choque de emissão e de absorção do estado excitado do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} .

Dessa forma, usando a relação vista anteriormente na Figura 3.2 onde: $N_1 = N_{TOTAL} - N_2$, uma vez que para o Nd^{3+} , tem-se somente um nível emissor, tem-se as seguintes equações para a intensidade, I , *sem* e *com* o laser de excitação:

$$I_{sem}(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\sigma_{abs}(\lambda)N_{TOTAL}l}, \quad (3.18) \text{ (a)}$$

$$I_{com}(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\sigma_{abs}(\lambda)[N_{TOTAL}-N_2]l + (\sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda))N_2l}. \quad (3.18) \text{ (b)}$$

E fazendo a divisão de uma equação pela outra, encontra-se que:

$$\frac{I_{com}(\lambda)}{I_{sem}(\lambda)} = e^{-(\sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda))N_2l}, \quad (3.19)$$

de onde aplicando o logaritmo de ambos os lados, se pode deduzir a relação:

$$\sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda) = \frac{1}{N_2l} \ln \left(\frac{I_{com}(\lambda)}{I_{sem}(\lambda)} \right). \quad (3.20)$$

Por isso no experimento o que se deve fazer é avaliar o valor do quociente $\frac{I_{com}(\lambda)}{I_{sem}(\lambda)}$ em função do comprimento de onda para deduzir o espectro da seção de choque de absorção do estado excitado no nível $^4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} , usando para isto a condição de conhecer antecipadamente a seção de choque de absorção do estado fundamental $\sigma_{abs}(\lambda)$ (calculada através dos espectros de absorção óptica medidos experimentalmente) e a seção de choque de emissão $\sigma_{em}(\lambda)$ (calculada pelos métodos de McCumber ou Füchtbauer-Ladenburg já descritos anteriormente).

3.2.2.1 Montagem Experimental

A montagem experimental para as medidas de absorção do estado excitado é baseada sobre a dupla modulação dos feixes de prova e excitação e sobre a utilização de

dois amplificadores *lock-in* de detecção sincronizados em série: o primeiro detector *lock-in*, DS_1 , é calibrado com uma largura de banda suficientemente larga sobre a frequência de modulação da lâmpada de prova (onde a frequência para o feixe de prova, ν_{prova} , é de aproximadamente 1 KHz) e portanto mede apenas o sinal nesta frequência; e o segundo detector *lock-in*, DS_2 , é calibrado sobre a frequência do feixe de excitação, cuja frequência de modulação, $\nu_{excitação}$, é de 10 Hz. O feixe de bombeio introduz uma pequena modulação no sinal que seria medido apenas na presença do feixe de prova (que o nosso caso é uma lâmpada) e para que essa modulação passe para o segundo *lock-in*, a constante de tempo do primeiro amplificador deve ser baixa, enquanto a constante de tempo do segundo *lock-in* pode ser longa, para reduzir efeitos de ruído presentes no sinal duplamente modulado.

Dessa forma o experimento considera dois feixes, um que é utilizado como feixe de prova com frequência maior ($\sim 1\text{KHz}$) e um outro feixe utilizado para excitar a amostra com uma frequência bem menor ($\sim 10\text{Hz}$). Estes dois feixes são posicionados colinearmente sobre a amostra, e o que se detecta é a intensidade de transmissão do feixe de prova na amostra na ausência, $I_{sem}(\lambda)$, e na presença, $I_{com}(\lambda)$, do feixe de excitação.

O esquema da montagem do experimento de absorção do estado excitado é mostrado na Figura 3.3. A amostra é atravessada pelos dois feixes que são colocados de forma colimada: um feixe de excitação proveniente de um laser (no caso deste trabalho, utilizou-se um laser de Ti-Safira operando em 800nm para excitar o Nd^{3+}) e o feixe de prova proveniente de uma lâmpada halogênea com o filamento de tungstênio (Lamp). O feixe da lâmpada ao sair da mesma é limitado por um diafragma (D_1) com alguns milímetros de diâmetro de modo que é completamente modulado por um *chopper* mecânico (Ch_1), a uma frequência alta na ordem de kHz, que servirá como frequência de referência para o amplificador *lock-in* (DS_1). O feixe de prova é então focalizado na amostra com a ajuda de uma lente (L_1). O feixe de excitação é focalizado na amostra pela lente L e injetado longitudinalmente na amostra por um pequeno espelho (M_2). Ao atravessar e sair da amostra, a luz de prova é coletada por uma lente (L_2) e então focalizada dentro do monocromador. As reflexões do feixe de prova sobre as faces da amostra são colhidas por um anteparo para evitar que penetrem no monocromador. Após passar pela amostra o feixe do laser de excitação é bloqueado por uma pequena placa de metal antes que ele atravesse a lente L_1 , assim este feixe ao sair da amostra, não atinge o filamento da lâmpada (uma vez que a potência de excitação é muita alta)

evitando danificá-la ou causar uma modulação indesejada no feixe de prova. A placa também tem função de bloquear a entrada de alguma luz refletida proveniente do laser no monocromador.

Os diafragmas D_2 e D_3 , que são na verdade dois *pinholes*, são colocados nos lados da amostra, desempenham papéis diferentes. O D_2 com diâmetro de 1 mm, serve para impedir que o feixe inteiro proveniente da lâmpada seja focalizado sobre a amostra desnecessariamente. E o D_3 , de $\sim 0,5$ mm, tem um papel mais importante que serve tanto para garantir uma boa cobertura do dois feixes, excitação e prova, e evitar que grande parte da emissão da amostra não seja refocalizada junto com o feixe de prova sob a fenda de entrada do monocromador. Geralmente antes da fenda de entrada do monocromador é colocado um filtro passa alto (F), a fim de barrar os resíduos da luz de proveniente do laser de excitação ou para evitar a detecção de fótons que correspondem à segunda ordem na fenda de saída do monocromador.

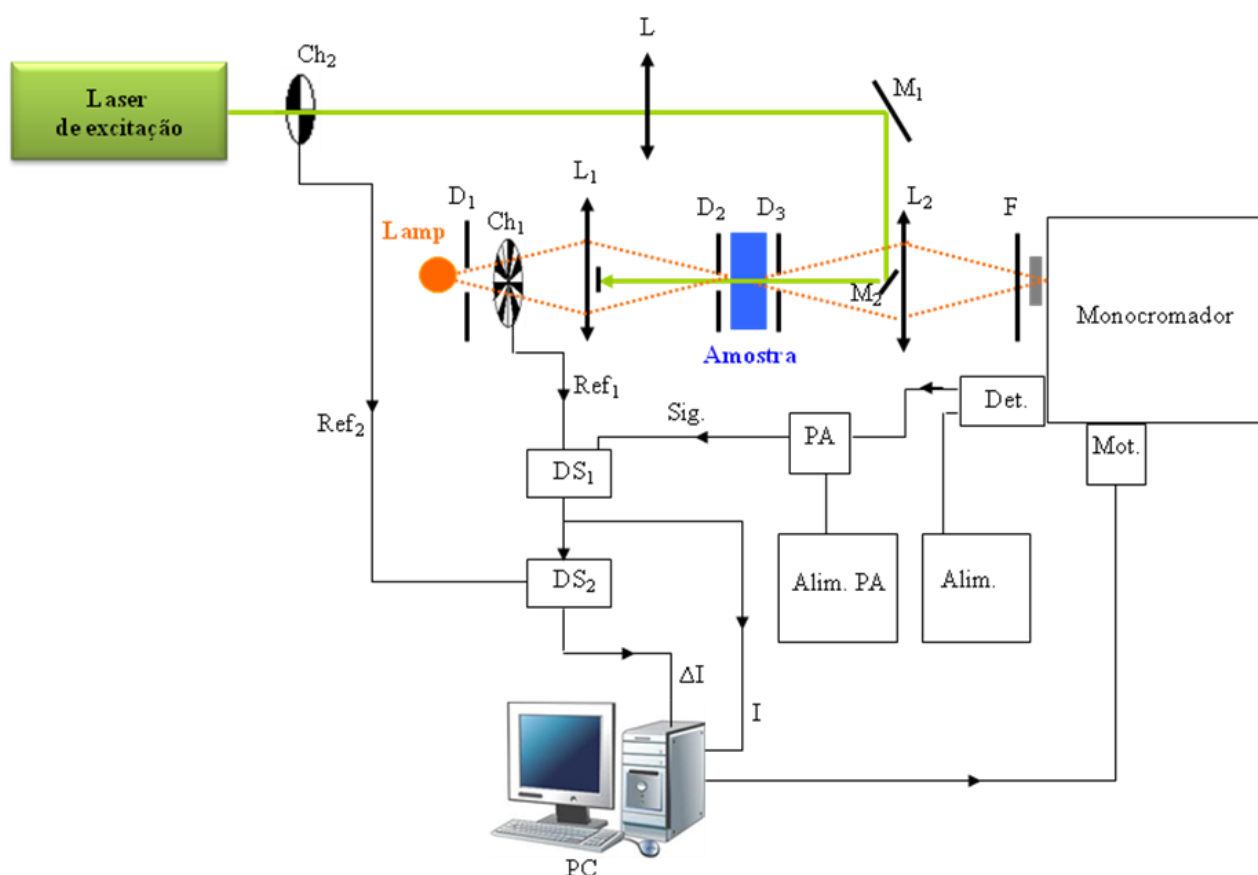


Figura 3.3: Esquema de montagem do aparato experimental para as medidas de absorção do estado excitado. No qual L_i representa as lentes, M_i são os espelhos, D_i são os diafragmas, DS_1 e DS_2 , são dois amplificadores *lock-in*, Ch_i são os *choppers*, PA é o pré-amplificador, PC é o computador e ΔI e I são as intensidades que saem dos detectores DS_2 e DS_1 , respectivamente

Deve-se ressaltar ainda que o alinhamento dos componentes presentes na montagem experimental é muito crítico para o sucesso do experimento. Uma boa superposição entre os dois feixes, de excitação e de prova é indispensável e o detector utilizado deve apresentar uma curva de resposta linear de intensidade versus tensão, uma vez que o sinal medido no segundo *lock-in* constitui-se uma pequena variação podendo constituir um aumento ou uma redução no nível do sinal. Além disso, a fonte de alimentação da lâmpada deve ser de corrente contínua para não introduzir uma modulação adicional no filamento de tungstênio.

O sinal proveniente do pré-amplificador (PA) é enviado para a entrada do amplificador *lock-in* (DS) para filtrar a frequência (na mesma frequência de modulação do feixe de prova), e ampliá-la. Um computador (PC) permite ler e armazenar a tensão de saída do amplificador e controla os dois *lock-in*. Para um dado valor de comprimento de onda, o programa de aquisição registra, após uma média, as tensões proporcionais às intensidades transmitidas pela amostra na presença (I_{com}) e na ausência (I_{sem}) do feixe de excitação

A Figura 3.4 mostra a forma do sinal, na saída do detector, que resulta da dupla modulação dos feixes. Ao sair do amplificador *lock-in* (DS₁) o sinal tem a forma de uma ranhura de período $T_{excitação}$ e sua amplitude varia entre I_{com} e I_{sem} . Ele é enviado a outro amplificador *lock-in*, DS₂, e o sinal obtido na saída deste *lock-in* é uma tensão contínua proporcional a diferença ($I_{com} - I_{sem}$).

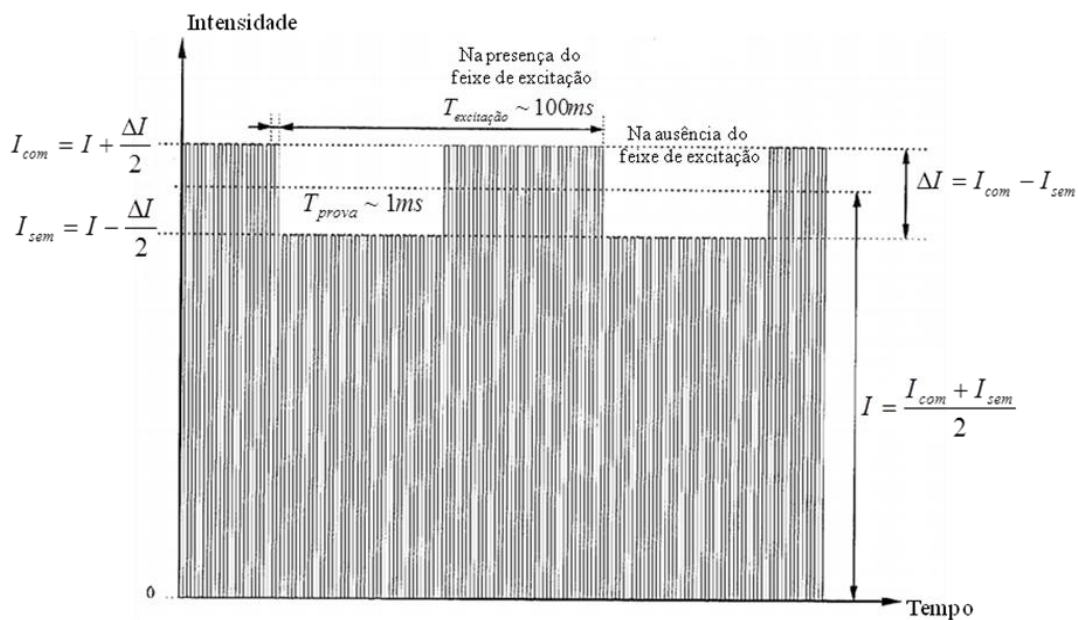


Figura 3.4: Forma do sinal na saída do detector [100].

O coeficiente de proporcionalidade, A , depende entre outros, da calibração utilizada sobre DS_2 e da constante de tempo de DS_1 . Um programa controla o avanço passo a passo do motor do monocromador e permite a aquisição da média das intensidades $I = \frac{I_{com} - I_{sem}}{2}$, ao sair do DS_1 e sua diferença a um fator de proporcionalidade, $\Delta I = A(I_{com} - I_{sem}) = A\Delta I$, ao sair de DS_2 . A diferença $(I_{com} - I_{sem})$ é geralmente baixa em relação à I_{com} e I_{sem} . Assim tem-se:

$$I_{com} = I + \frac{\Delta I}{2} \quad \text{e} \quad I_{sem} = I - \frac{\Delta I}{2} \quad (3.21)$$

Dessa maneira:

$$\begin{aligned} \ln \frac{I_{com}}{I_{sem}} &= \ln \left(\frac{I + \frac{\Delta I}{2}}{I - \frac{\Delta I}{2}} \right) = \ln \left[\left(1 + \frac{\Delta I}{2I} \right) \left(1 + \frac{\Delta I}{2I} + \frac{\Delta I^2}{4I^2} + \frac{\Delta I^3}{8I^3} + \dots \right) \right] \\ &= \ln \left[1 + \frac{\Delta I}{2I} + \frac{\Delta I^2}{4I^2} + \frac{\Delta I^3}{8I^3} + \dots \right] \\ &\cong \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta I^2}{2I^2} + \frac{\Delta I^3}{4I^3} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta I^2}{2I^2} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^3 + \dots \\ &= \frac{\Delta I}{I} + \frac{1}{12} \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^3 + \dots \end{aligned} \quad (3.22)$$

Ou:

$$\ln \frac{I_{com}}{I_{sem}} = \frac{\Delta I}{I} \left(1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^2 + \dots \right). \quad (3.23)$$

O erro relativo entre $\frac{\Delta I}{I}$ e $\ln \frac{I_{com}}{I_{sem}}$ é de segunda ordem, então completamente desprezível dentro das condições experimentais, onde $\left| \frac{\Delta I}{I} \right|$ é inferior a 20%. Para

$\frac{\Delta I}{I} = \pm 0,2$, $\frac{1}{12} \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^2$ é igual $3,3 \times 10^{-3}$, o que é muito menor que a imprecisão experimental.

As relações: $\sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda) = \frac{1}{N_2 I} \ln \left(\frac{I_{com}(\lambda)}{I_{sem}(\lambda)} \right)$ e

$\ln \frac{I_{com}}{I_{sem}} = \frac{\Delta I}{I} \left(1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^2 + \dots \right)$ nos permite escrever que:

$$\sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda) = \frac{1}{AN_2 I} \frac{\Delta I_{com}(\lambda)}{I_{sem}(\lambda)}. \quad (3.24)$$

A frequência, ν_{prova} igual a 1 KHz, constitui um ajuste melhor entre a necessidade de limitar as variações térmicas da amostra utilizando uma frequência de modulação elevada e a restrição de um período suficiente longo diante do tempo de vida do nível metaestável $^4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} , que é da ordem de 300 μs .

A escolha do diafragma D_3 de 0,5 mm permite tanto obter um sinal I relativamente grande quanto uma taxa de população do nível $^4F_{3/2}$ suficientemente elevada. A utilização de um furo menor (melhor focalização) conduz a uma melhor razão entre $\frac{\Delta I}{I}$, porém com inconveniente, o sinal detectado é muito ruidoso.

3.2.3 A Técnica de Lente Térmica (LT)

O efeito de Lente Térmica foi descoberto em 1965, nos laboratórios da “Bell Telephone” (E.U.A), por um grupo de pesquisadores, dentre estes os brasileiros Sérgio P. S. Porto e Rogério C. Cerqueira Leite [17, 101]. Ao tentar estudar os espectros Raman de líquidos inseridos dentro da cavidade de um laser de HeNe, observaram que a intensidade do feixe de laser variava na ordem de segundos. Ao atingir o estado estacionário, notaram que o diâmetro final do feixe depois de atravessar a amostra era maior do que aquele antes da indução do referido efeito. Isto os levou a hipótese de um fenômeno térmico relacionado ao coeficiente de temperatura do índice de refração, que por sua vez altera o caminho óptico percorrido pelo laser. Devido à semelhança entre o

fenômeno observado e uma lente esférica, convencionou-se chamar o efeito de Lente Térmica (LT).

Um pouco mais tarde, na década de 70, Whinnery e Hu [102] mostraram que o efeito de LT poderia ser obtido fora da cavidade do laser, o que tornaria a realização do experimento mais simples tanto no ponto de vista teórico quanto experimental. Neste estudo eles derivaram uma expressão para a variação de intensidade no campo distante de um feixe gaussiano passando por um meio tipo lente. A partir daí ao longo das últimas décadas as configurações experimentais de lente térmica foram sendo modificadas e aperfeiçoadas, tanto com o intuito de aumentar a sensibilidade da técnica quanto em procurar torná-la mais flexível do ponto de vista espectroscópico [17, 18, 20, 102, 103]. Os modelos de Gordon *et al.* [17] e Hu *et al.* [102] foram baseados na aproximação de que a lente gerada tem um perfil de índice de refração parabólico, $\Delta n(r)$, e igualmente a distribuição de temperatura, $\Delta T(r)$, tal que a LT pode ser tratada como uma lente fina sem nenhuma aberração; por isto este modelo ficou conhecido como “modelo parabólico”. Embora esta aproximação descreva bem qualitativamente as características da LT, quantitativamente ela apresenta diferenças razoáveis em comparação com o modelo atualmente mais usado, e que foi apresentado no início da década de 80 por Sheldon *et al.* [20]. Em seu modelo Sheldon *et al.* [20] calculou o perfil do laser no campo distante, considerando o caráter não parabólico da frente de onda introduzido pelo efeito de LT. Por isso hoje se conhece tal abordagem como “modelo aberrante”. A partir do modelo de Sheldon muitos outros modelos surgiram com o intuito de otimizar a sensibilidade da técnica para a detecção de absorções pequenas [104, 105]. Em 1992, Shen *et al.* [18] apresentaram um modelo quantitativo para um arranjo experimental com dois feixes (excitação e prova), mostrando que a configuração denominada no modo descasado, onde o feixe de prova é maior que o de excitação, é a mais sensível. Este arranjo é atualmente o mais utilizado. Ele é composto de dois feixes lasers, um denominado feixe de excitação, que é usado para gerar a lente térmica, e outro de menor potência para provar a lente, denominado feixe de prova. Estes são arranjos de modo a obter-se dois feixes lasers sobrepostos na amostra, sendo o diâmetro do feixe de prova maior do que o de excitação, daí vem o significado do termo descasado. Esta é a configuração utilizada no desenvolvimento deste trabalho, e está apresentada na Figura 3.5.

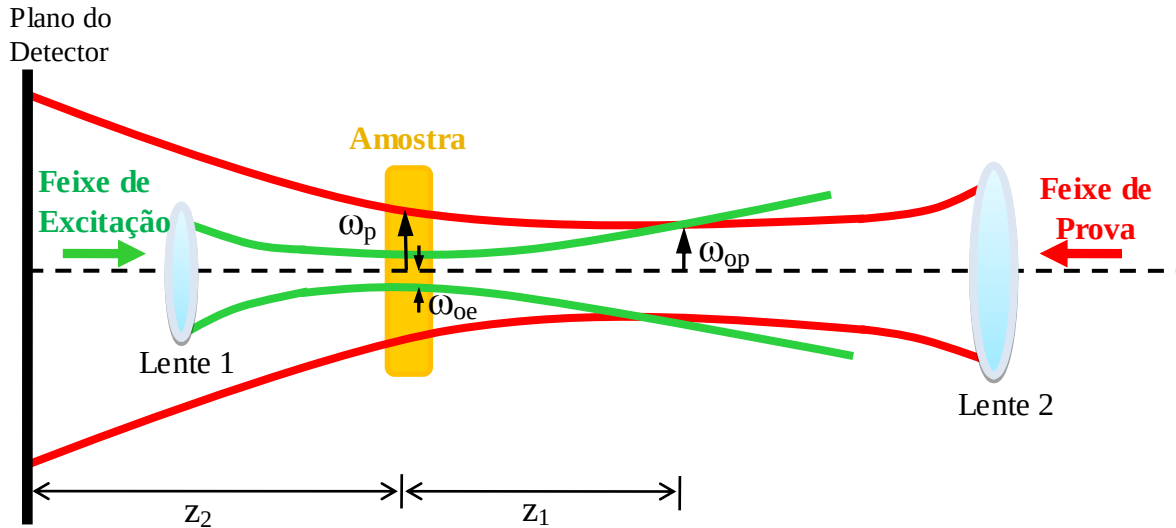


Figura 3.5: Representação dos feixes de lasers para o experimento de LT com feixe duplo no modo descasado. Onde ω_{1p} e ω_{oe} são os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra respectivamente; ω_{op} é o raio do laser de prova em sua cintura; z_1 é a distância da cintura do feixe de prova até o centro da amostra e z_2 é a distância entre o centro da amostra e o detector.

A Figura 3.5 mostra a disposição dos lasers para a configuração da técnica de lente térmica de dois feixes em modo descasado e a relação entre os raios dos lasers no interior da amostra, onde: ω_p é o raio do laser de prova na amostra, ω_{op} é o raio do laser de prova em sua cintura, ω_{oe} é o raio do laser de excitação em sua cintura. Nesta configuração a amostra é colocada na cintura do feixe de excitação onde a intensidade é máxima.

Portanto, a energia proveniente de um feixe laser (gaussiano) incidente sobre a amostra, será absorvida pela mesma. Parte desta energia será convertida em calor via processos de decaimento não radiativo. Daí surgirá uma distribuição radial de temperatura na amostra semelhante ao perfil gaussiano da intensidade do laser (Figura 3.6). Este perfil de temperatura (que é proporcional à potência absorvida) poderá induzir uma variação no índice de refração que terá o mesmo perfil de variação da temperatura. Logo o que se tem é uma mudança no índice de refração da amostra. Essa distribuição no índice de refração faz com que a amostra passe a agir como uma lente para o próprio feixe que a gerou, afetando assim a intensidade do mesmo. Como a amostra passa a ter características de uma lente, este efeito é então denominado de Lente Térmica, LT.

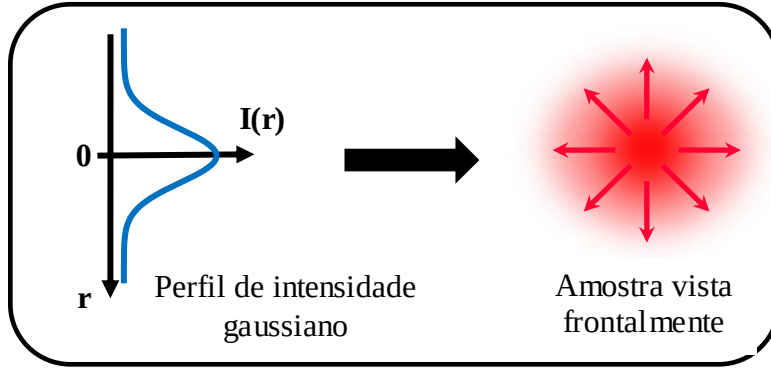


Figura 3.6: Esquemática da distribuição radial da temperatura na amostra semelhante ao perfil da intensidade do laser, que possui perfil gaussiano. As setas indicam a distribuição radial da temperatura, a qual é mais concentrada no centro.

Para um feixe gaussiano, como o da figura acima, define-se o parâmetro confocal do feixe como:

$$z_c = \frac{\pi \omega_o^2}{\lambda}, \quad (3.25)$$

no qual λ é o comprimento de onda do feixe laser que está sendo utilizado. Esse parâmetro corresponde à região em torno da cintura do feixe, para a qual o diâmetro do feixe é aproximadamente constante, sendo ω_o o raio da cintura do feixe. A relação entre o raio do feixe, $\omega(z)$, e a posição z é determinada como [84]:

$$\omega(z)^2 = \omega_o^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.26)$$

A Figura 3.7 mostra a distribuição da temperatura em função da razão entre a distância radial, r , e a cintura do feixe de excitação, ω_e , no qual t_c é o tempo característico de formação da LT. Através da Figura 3.7 pode-se observar que à medida que se aumenta o tempo de exposição do feixe de excitação na amostra obtém-se um aumento na variação da temperatura (ΔT). Assim o calor se difunde radialmente de forma que no centro do feixe a variação de temperatura é maior que na borda. Este comportamento é visto até o ponto em que se obtenha um estado estacionário, ou seja, atingi-se um valor máximo de ΔT . Em outras palavras, a temperatura aumenta

inicialmente com o tempo, tendendo ao estado estacionário para $t \gg t_c$. Fato este que acontece quando a taxa de geração de calor, dentro da amostra, é igual à sua taxa de resfriamento.

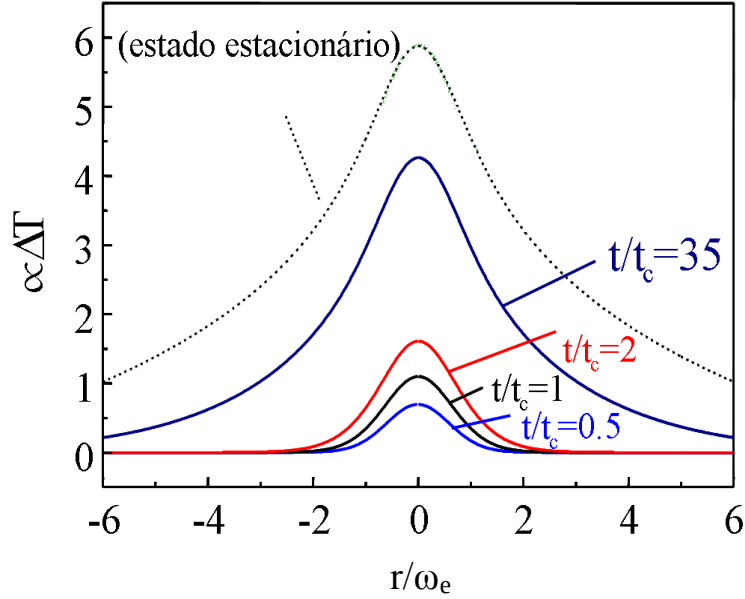


Figura 3.7: Distribuição radial da temperatura em função do raio da amostra (r) em relação à cintura do feixe de excitação (ω_e) para diferentes tempos de exposição, sendo t_c o tempo característico de formação da LTe e ΔT a variação da temperatura [74].

O desenvolvimento da lente térmica ocorre tipicamente em intervalos de tempo da ordem de milissegundos, que é o período necessário para que o equilíbrio térmico, entre a geração de calor e sua difusão, seja alcançado. Porém quando outro feixe com o mesmo perfil do anterior, denominado feixe de prova, passar através da amostra, a variação do caminho óptico para cada raio que o compõe irá causar uma distorção na sua frente de onda, e o mesmo apresentará convergência ou divergência. Caso a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) induzida pelo laser seja menor que zero ($ds/dT < 0$), haverá a formação de uma lente divergente, enquanto que se $ds/dT > 0$, haverá a formação de uma lente convergente, como aparece ilustrado na Figura 3.8.

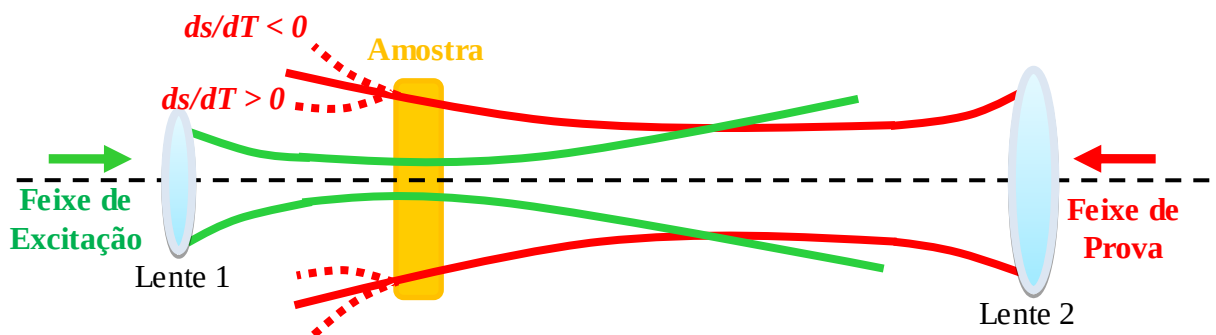


Figura 3.8: Desenho ilustrativo da formação da lente térmica no caso em que a variação caminho óptico com a temperatura (ds/dT) no comprimento de onda do laser de prova é maior que zero, ou seja, a lente formada é convergente, e quando o mesmo é menor que zero, ou seja, a lente formada é divergente.

Portanto, utilizando a técnica de LT e considerando o processo de interação da luz proveniente do laser com a amostra, torna-se possível determinar as propriedades ópticas e térmicas do material analisado. Dentre estas propriedades destacam-se a difusividade térmica (D) (e por meio desta a condutividade térmica, K), a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), e no caso de amostras que luminescem a eficiência quântica de luminescência (η). A difusividade térmica indica como o calor se difunde através de um material. Isto depende, por um lado, da condutividade térmica (K) ou da velocidade de condução da energia térmica no interior do material e, por outro lado, do calor específico (c_p) ou da quantidade de energia térmica necessária para aumentar a temperatura de determinado volume do material. Dessa forma tanto a difusividade quanto a condutividade térmica medem essencialmente o tempo de termalização do material, e estas propriedades são bastante dependentes das variáveis microestruturais e composicionais, bem como das condições térmicas de fabricação do material. Por outro lado, o ds/dT descreve a distorção do feixe de prova induzido termicamente quando este passa pelo meio material. A eficiência quântica de luminescência é uma das mais importantes propriedades ópticas de materiais luminescentes, uma vez que através desta é possível detectar o quanto da energia incidente no material está sendo emitida em forma de luz [72], e será melhor discutida mais adiante.

3.2.3.1 Modelo Teórico para Lente Térmica de Dois Feixes no Modo Descasado

Como já mencionado, os primeiros modelos de LT foram estudados por Leite e Gordon, e posteriormente por Whinnery e Hu. Porém, Sheldon *et. al.* [20] propôs um novo modelo de lente térmica, denominado de aberrante, fundamentado na teoria de difração de Fresnel e considerando a LT formada pela amostra com sendo de natureza aberrante. Neste modelo considera-se que ao atravessar a amostra o campo elétrico do feixe de laser pode ser tratado como se sofresse difração, e com isso podendo ser estudado pela teoria de difração de Fresnel. Dessa forma o modelo aberrante fornece uma descrição teórica mais realista do que o modelo parabólico, principalmente por descrever o sinal de LT no detector e prevê os anéis de interferência induzidos durante a formação da lente térmica. Mais tarde este modelo foi aperfeiçoado por J. Shen *et. al.* [18, 103], propondo a LT de feixe duplo no modo descasado. Shen baseou-se em sua observação experimental na qual o sinal de lente térmica no detector cresce com o aumento do raio do laser de prova em relação ao raio do laser de excitação na amostra [106]. Em seu modelo ele considerou a amostra localizada em uma posição denominada z_l , geralmente dada por $\sqrt{3}z_c$ (posição esta localizada em relação à cintura do feixe de prova), local em que se encontrou um maior sinal de LT. Na Figura 3.5 é mostrada a distância da cintura do feixe de prova até o centro da amostra, z_l . Dessa forma, o modelo de Shen considera a incidência de dois lasers com diâmetros diferentes sobre a amostra, substituindo então o modelo de Sheldon.

O desenvolvimento teórico do modelo aberrante segue os seguintes passos básicos:

1. Determinar a variação da temperatura na amostra $\Delta T(r,t)$, induzido pelo laser de excitação, através da equação de difusão de calor em um meio isotrópico.
2. Determinar a mudança no índice de refração devido à variação de temperatura (dn/dT), para o caso de líquidos, ou do caminho óptico ds/dT , para sólidos.
3. Determinar a intensidade de campo elétrico do feixe de prova no plano do detector através da teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff.

As demonstrações dos itens citados acima encontram-se detalhados na referência [94]. Em seu modelo Shen [18] apresenta uma expressão para a intensidade no centro

do feixe de prova no campo distante utilizando a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, considerando todas as aberrações ópticas observadas no efeito. Assim, trata-se de um método conveniente tanto para medidas resolvidas no tempo quanto no estado estacionário. Dessa forma, a variação na intensidade no centro do feixe de prova no campo distante causado pela lente térmica, captada pelo detector, pode ser escrita da seguinte forma [18, 107]:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.27)$$

A Equação (3.27) descreve a variação temporal do sinal de LT no detector, e sua demonstração encontra-se no apêndice da referência [94]. Sendo que $I(t)$ é o sinal transiente, $I(0)$ o sinal quando t ou θ for zero, no qual θ é a diferença de fase induzida no feixe de prova após o mesmo ter atravessado a amostra, $t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D}$ é a constante de

tempo característico de formação da lente térmica, ω_{oe} é o raio da cintura do feixe de excitação (no qual a amostra é posicionada), D a difusividade térmica. Os parâmetros m e V são dependentes da montagem experimental da técnica e são dados por $m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{oe}} \right)^2$

e $V = \frac{z_1}{z_c}$, quando $z_2 \gg z_c$, com ω_{1p} sendo o raio do feixe de prova na posição da

amostra, z_1 a distância entre a cintura do feixe de prova até a posição da amostra, ou seja, distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova (forma “descasada”),

$z_c = \frac{\pi \omega_o^2}{\lambda_p}$ é a distância confocal do feixe de prova, λ_p o comprimento de onda do laser

de prova e z_2 a distância da amostra até o detector que fará a leitura do sinal transiente.

O parâmetro θ que aparece na Equação (3.27) é proporcional a diferença de fase induzida pela lente térmica e é expresso por [18, 107]:

$$\theta = - \frac{P_e \alpha l_{eff}}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi, \quad (3.28)$$

onde P_e a potência de excitação do laser, α o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do laser de excitação, K é a condutividade térmica dada por: $K = D\rho c_p$, no qual ρ é a densidade e c_p o calor específico da amostra. ds/dT é a variação do caminho óptico com a temperatura, φ é a fração da energia absorvida pela amostra transformada em calor, e l_{eff} é o comprimento efetivo da amostra normalizado pelo coeficiente de absorção, já mostrado anteriormente na Equação (3.7).

A Equação (3.28) normalmente também é escrita em função da potência absorvida, $P_{abs} = P_e \alpha l_{eff}$, dessa forma tem-se que:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_e \alpha l_{eff}} = \frac{1}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi = C \varphi. \quad (3.29)$$

Sendo que: $C = (K \lambda_p)^{-1} (ds/dT)$ é uma constante que depende do comprimento de onda do feixe de prova.

A Figura 3.9 mostra uma simulação do sinal de lente térmica tanto para o caso da formação de uma lente convergente (Figura 3.9 (a)), tanto para a lente divergente (Figura 3.9 (b)). O sinal de lente térmica depende principalmente do material que se está utilizando, bem como do valor da potência de excitação.

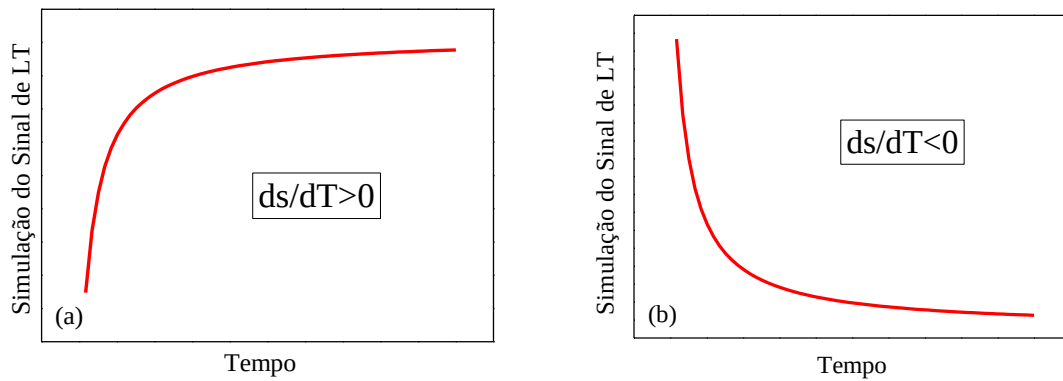


Figura 3.9: Simulação do sinal de lente térmica: **(a)** convergente e **(b)** divergente.

Vale ressaltar que para este modelo de lente térmica no modo descasado, é necessário levar em conta as seguintes considerações [18]:

i) A espessura da amostra deve ser pequena comparada à distância confocal do feixe de prova para assegurar a constância do diâmetro do feixe dentro da amostra;

- ii) As dimensões da amostra devem ser grandes comparadas ao raio do feixe de excitação ω_{oe} , no intuito de evitar efeitos de borda;
- iii) A potência absorvida pela amostra é baixa e nenhum efeito de convecção é induzido;
- iv) O coeficiente da variação do caminho óptico em função da temperatura, ds/dT , mantém-se constante dentro da variação de temperatura sofrida pela amostra;
- v) A potência do laser de prova deve ser bem menor do que a do laser de excitação, evitando-se assim a formação de uma lente térmica adicional.

Para o experimento de lente térmica é de extrema importância conhecer os valores do coeficiente de absorção (α) das amostras analisadas que aparece na Equação (3.28). Desta forma para determinamos os valores de α das amostras estudadas neste trabalho utilizamos o método mostrado anteriormente na seção 3.2.1.2.

3.2.3.2 Montagem Experimental da Lente Térmica

Na Figura 3.10 está esquematizada a montagem experimental da LT. Nos experimentos realizados neste trabalho foi usado como fonte de excitação um laser de diodo (operando em 405 nm) e um laser de Ti-Safira sintonizável (operando em 980 nm). E como laser de prova foi usado um laser de HeNe operando em 632 nm com uma potência de aproximadamente 0,5 mW.

O feixe de excitação é inicialmente focalizado por duas lentes convergentes, L_1 e L_2 ($f = 5$ cm) para que fosse colimado, e entre estas é posicionado o *chopper* (modulador óptico mecânico). Antes de incidir na amostra o feixe do laser passa através de uma terceira lente convergente L_3 . Esta lente também é usada para fazer um ajuste fino nas direções vertical e horizontal, garantindo que o laser de excitação sobreponha o de prova, maximizando o sinal de LT. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação onde a intensidade é máxima e ligeiramente deslocada em relação à cintura do feixe de prova, como ilustrado na Figura 3.5. O tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação é controlado através de um *chopper*, que trabalha em uma frequência tomada de acordo com o tempo de resposta das amostras analisadas. O feixe de excitação após passar pela amostra é captado por um detector D_2 , que é usado como

mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados à partir do início da formação da lente térmica. Porém, a referência pode também ser obtida diretamente do *chopper*.

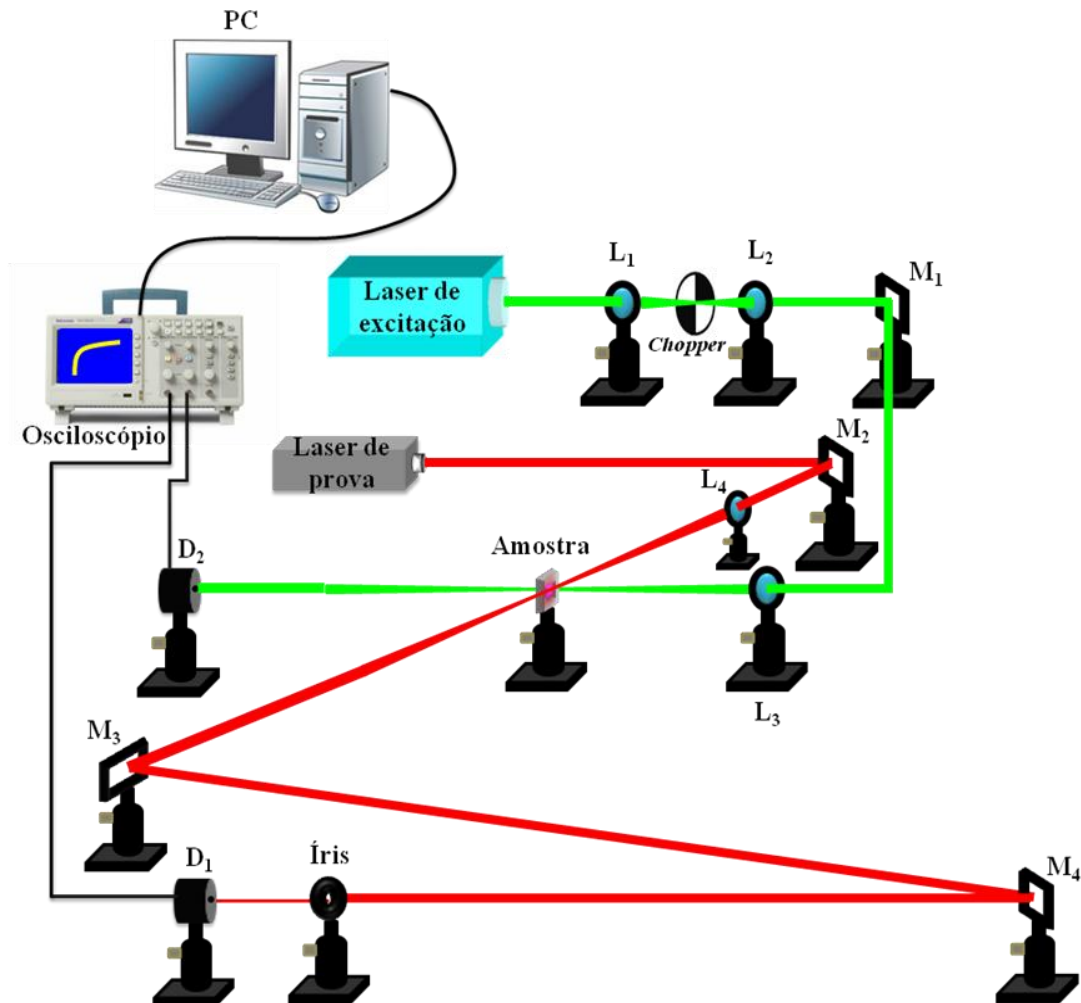


Figura 3.10: Esquemática da montagem do aparato experimental de LT. O laser de prova é um HeNe, L_i são as lentes, M_i são os espelhos, D_i os detectores e PC o computador para de análise de dados.

O feixe do laser de prova (HeNe), mostrado na Figura 3.10 é focalizado através de uma lente convergente L_4 , a qual tipicamente tem o foco maior que a lente L_3 que é posicionada de forma que os feixes (excitação e prova) se encontrem na forma descasada (Figura 3.5). O alinhamento destes feixes é feito de forma que eles se cruzem em um pequeno ângulo de aproximadamente 2° . Após passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho (de aproximadamente 2m) antes de chegar ao detector D_1 , garantindo assim a condição de detecção no campo distante proposta no modelo teórico de LT ($z_2 \gg z_c$). Para tal utilizam-se os espelhos M_3 e M_4 . Uma íris é colocada bem à frente do detector D_1 fazendo com que apenas o centro do feixe de

prova seja monitorado. O sinal de LT fornecido pelo feixe de prova é captado, através de um osciloscópio, e fornecido ao computador para então se fazer a análise dos dados. No nosso experimento as lentes L_3 e L_4 e a amostra foram posicionadas sobre um trilho óptico garantindo assim uma maior liberdade para ajuste dos mesmos.

Vale ressaltar que uma característica básica e indispensável no experimento de lente térmica é a determinação dos parâmetros m e V (já citados na teoria descrita anteriormente), que serão calculados mais adiante. É importante lembrar que esses parâmetros são únicos para cada montagem e que qualquer alteração da mesma estes devem ser recalculados.

3.2.3.3 Determinação dos Parâmetros Experimentais para LT

Para determinar os parâmetros m e V para a configuração descasada no experimento de lente térmica, inicialmente foi encontrado o raio da cintura dos feixes de prova e excitação (ω_{oe} e ω_{op}), através de um medidor de cintura de feixe. O método para medir as cinturas dos feixes se encontra no apêndice A. A Tabela 3.1 mostra os valores de ω_{oe} e ω_{op} para todos os lasers utilizados neste trabalho.

Dessa forma para as medidas de LT que foram realizadas no vidro PAN dopado com Er^{3+} foi utilizado o comprimento de onda de excitação de 980 nm proveniente de um laser Ti-Safira sintonizável, cujo valor da cintura de feixe está dado na Tabela 3.1. Como feixe de prova foi utilizado um laser HeNe, no qual os valores dos diâmetros na posição da amostra (ω_p) e na sua cintura do feixe (ω_{op}) também estão apresentados na Tabela 3.1. Para o feixe de excitação foi utilizada uma lente de 10 cm e para o laser de prova o foco da lente usada foi de 12,5 cm. Para o *chopper* usou-se uma frequência de aproximadamente 2 Hz. O valor dessa frequência está relacionado com o tempo de formação característico da LT, dado pelo t_c . E como foi visto anteriormente o t_c depende do valor da difusividade térmica do material e da cintura do feixe de excitação.

Por outro lado para as medidas de LT realizadas nos pontos quânticos coloidais de CdSe/ZnS, foi utilizado como fonte de excitação um laser de diodo operando em 405 nm. Neste caso, mesmo se tratando de um laser de diodo o perfil do feixe foi Gaussiano. O foco da lente usada para o laser de excitação foi de 20 cm e para o laser de prova (novamente usou-se um laser de HeNe) foi de 30 cm. Dessa forma os valores das

cinturas dos feixes, bem como dos parâmetros geométricos utilizados para nas medidas realizadas neste trabalho, estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores dos parâmetros geométricos utilizados no experimento de LT para a amostra vítrea PAN dopada com Er^{3+} e para os pontos quânticos CdSe/ZnS. O laser de HeNe foi mantido fixo como laser de prova. λ_{exc} é o comprimento de onda do laser de excitação, ω_{oe} e ω_{op} é a cintura de feixe do laser de excitação e prova, respectivamente, e ω_p é a cintura de feixe na posição da amostra.

Amostras	λ_{exc} (nm)	z_1 (cm)	ω_{oe} (μm)	ω_{op} (μm)	ω_p (μm)	$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{oe}} \right)^2$	$V = \frac{Z_1}{Z_c}$
Vidro PAN:Er³⁺	980	3,5	46,5	48,5	153,4	10,9	3
PQs CdSe/ZnS	405	4,16	35,5	91,6	183,0	26,5	1,73

Portanto, resumindo, para a realização do experimento de LT deve-se adotar os seguintes passos:

1. Determinar as cinturas de feixe dos lasers de excitação e de prova (ω_{oe} e ω_{op}), e o raio do laser de prova na posição da amostra (ω_p), bem como a posição da amostra ao feixe de prova (z_1), e a partir daí calcular os parâmetros m e V . Caso o parâmetros V seja muito distinto de 1,73 o que se deve fazer é mover a lente do feixe de prova e recalcular o mesmo.
2. Alinhar ambos os feixes (de prova e excitação), de maneira que estes se cruzem em um ângulo de aproximadamente 2° , e sempre garantir que um sobreponha o outro ao atravessarem a amostra.
3. Posicionar a amostra na cintura do feixe de excitação.
4. Fazer com que o feixe de prova seja centralizado ao chegar ao detector, garantindo que o mesmo esteja a aproximadamente 2 m de distância após incidir a amostra, concordando dessa forma com a teoria de campo distante. Para a maximização do sinal foi utilizado um multímetro acoplado ao detector.

3.2.3.4 Eficiência Quântica de Luminescência (η)

A eficiência quântica de luminescência (η) é considerada uma das mais importantes dentre as várias propriedades ópticas de materiais luminescentes. Por

exemplo, em lasers de estado sólido, o meio ativo usualmente trata-se de um vidro ou cristal dopados com íons terras-raras. Para garantir um bom rendimento estes lasers necessitam apresentar uma alta taxa de emissão de radiação, ou seja, tanto a luz absorvida quanto o η precisa ser máximos. Outro exemplo a ser citado é estudo da eficiência quântica de luminescência em PQs coloidais do tipo núcleo/casca para aplicações que incluem a geração de etiquetas fluorescentes na ciência biomédica, diodos, lasers e dispositivos optoeletrônicos e fotônicos [108-112]. Dessa forma a determinação do valor da eficiência quântica de luminescência para materiais que luminescem torna-se de grande importância [113, 114].

Geralmente η é definida como a razão entre a taxa de emissão radiativa e a taxa total de emissão de um dado nível:

$$\eta = \frac{W_{rad}}{W_{total}} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}. \quad (3.30)$$

Sendo W_{rad} , a taxa de decaimento radiativo, W_{total} a taxa de decaimento total, τ_{exp} é o tempo de vida que se obtém experimentalmente e τ_{rad} o tempo de vida radiativo.

A taxa de decaimento total $W_{total} = 1/\tau_{exp}$, pode ser expressa como uma soma de várias contribuições ($W_{total} = W_{rad} + W_{mf} + W_{TE} + \dots$), onde W_{rad} representa a taxa de decaimento radiativo, W_{mf} representa o processo de decaimento via multifônons, W_{TE} o processo de transferência de energia.

Para determinamos os valores de η apresentados neste trabalho através da técnica de lente térmica, nós utilizamos dois métodos diferentes: o método da amostra referência (ou seja, uma amostra não dopada que não apresenta luminescência) e o método do tempo de vida normalizado, que serão detalhados a seguir.

3.2.3.4.1 Método da Amostra Referência

No caso de amostras luminescentes, em geral após a absorção da radiação em um determinado comprimento de onda, ocorre uma emissão posterior de parte desta radiação em outros comprimentos de onda. Dessa forma, a energia da radiação emitida como luz não contribuirá para a formação da LT. No entanto, sempre haverá uma fração

da energia absorvida que será convertida em calor. Portanto, para amostras luminescentes, uma parte da energia absorvida pelo laser de excitação (hc/λ_{exc}) é convertida em calor enquanto outra parte é convertida em luminescência, gerando um fóton com energia média de $hc/⟨\lambda_{em}⟩$ [115]. Neste caso, a fração da energia absorvida convertida em calor (φ) considerando apenas um nível emissor é dada por [115]:

$$\varphi = \left[1 - \eta \left(\frac{\lambda_{exc}}{⟨\lambda_{em}⟩} \right) \right], \quad (3.31)$$

onde λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação e $⟨\lambda_{em}⟩$ é o comprimento de onda de emissão médio e η a eficiência quântica de luminescência. Normalmente a diferença de energia entre a excitação e a emissão é transferida para o sistema via emissão de fônons gerando calor. Na literatura o termo $\frac{h \langle \nu_{em} \rangle}{h \nu_{exc}} = \frac{\lambda_{exc}}{⟨\lambda_{em}⟩}$, que é a razão entre a energia

média emitida e a energia de excitação, é conhecido como defeito quântico. Se considerarmos um sistema de quatro níveis conforme ilustrado na Figura 3.11, para as amostras que não luminescem tem-se que quando toda a energia de excitação é transformada em calor, $\varphi = 1$. Para as amostras que luminescem passa-se a considerar o defeito quântico de forma que $\varphi = 1 - \frac{\lambda_{exc}}{⟨\lambda_{em}⟩}$. Por outro lado, se nem todos os elétrons

que chegam ao nível emissor (ex) decaem radiativamente é necessário considerar também a eficiência quântica de luminescência, dessa forma a fração da energia absorvida pela amostra e transformada em calor é expressa por $\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{⟨\lambda_{em}⟩}$.

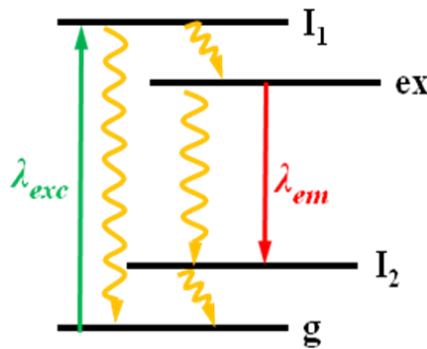


Figura 3.11: Sistema de quatro níveis mostrando o defeito quântico. Onde g é o estado fundamental, I₁ e I₂ são os estados intermediários e ex o estado excitado.

Portanto para determinar φ e consequentemente η , através do método da amostra referência, deve-se obter o valor do parâmetro Θ (definido através da Equação (3.29)) tanto para amostra referência (Θ_{ref}), onde $\varphi = 1$, quanto para a amostra dopada (Θ_{dop}). Então dividindo Θ_{dop} da amostra dopada pelo valor do Θ_{ref} medido pela amostra de referência (não dopada), e levando-se em conta que para o caso de amostras com baixas concentrações de dopantes o produto $\frac{1}{K\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)$ é similar ao da amostra não dopada (matriz hospedeira), tem-se que [6, 116]:

$$\frac{\Theta_{dop}}{\Theta_{ref}} = \frac{\varphi_{dop}}{\varphi_{ref}} = 1 - \eta \left(\frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right). \quad (3.32)$$

Assim a eficiência quântica finalmente pode ser calculada através da expressão [6, 116]:

$$\eta = \left(1 - \frac{\Theta_{dop}}{\Theta_{ref}} \right) \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_{exc}}, \quad (3.33)$$

sendo $\langle \lambda_{em} \rangle$ dado pela Equação (3.3).

Caso os valores de K e ds/dT forem conhecidos não há necessidade de medir a LT para a amostra referência, basta calcular o Θ_{ref} teoricamente. Mas no caso de não se conhece ds/dT , o melhor a ser feito é realizar a medida de LT na amostra referência.

3.2.3.4.2 Método Do Tempo de Vida Normalizado (Normalized Lifetimes (NL))

Este método para determinação de η foi originalmente proposto por Quimby e Yen [117] num experimento de fotoacústica. E posteriormente utilizado por Jacinto *et. al.* através da técnica de lente térmica [118].

Devido ao efeito de supressão de concentração², η e τ_{exp} (tempo de vida experimental) são fortemente dependentes da concentração de íons na matriz hospedeira. Portanto, levando em conta que $\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$ e que τ_{rad} (tempo de vida

² Supressão de concentração (do inglês “concentration quenching”) é o termo usando para supressão de luminescência devido à concentração, ou seja, à interação entre íons do mesmo tipo.

radiativo) independe da concentração de íons dopantes, podemos escrever uma relação para as eficiências quânticas de duas concentrações N e R numa mesma matriz, partindo da Equação (3.30), da seguinte forma:

$$\eta_N = \eta_R \frac{\tau_N}{\tau_R} = \eta_R \Gamma(N_t), \quad (3.34)$$

onde $\Gamma(N_t) = \tau_N/\tau_R$ é a razão dos tempos de vida experimentais das duas concentrações diferentes, N e R, respectivamente.

Relembrando que o sinal de LT normalizado pela potência absorvida é dado por $\Theta = C(1 - \eta \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{exc})$, onde η é a eficiência quântica de luminescência, que é dependente da concentração, e $C = (\lambda_p K)^{-1} ds/dT$, então tem-se que:

$$\Theta = C[1 - (\eta_R \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{exc}) \Gamma(N_t)]. \quad (3.35)$$

Portanto, se C for independente da concentração de dopante, pode-se fazer uso de um conjunto de concentrações de íons numa mesma matriz, e então tomar uma delas como referência para normalização dos tempos de vida experimental (no caso essa referência estou chamando de η_R). Aqui neste trabalho foi escolhida como referência a amostra com menor concentração. A partir do gráfico de Θ versus $\Gamma(N_t)$ pode-se obter η_R e a constante C . De η_R e $\Gamma(N_t)$ por meio da Equação (3.35), obtemos a dependência de η com a concentração; e com a constante C podemos calcular ds/dT , desde que K seja conhecido.

3.2.4 A Técnica de Varredura de Microluminescência

A técnica de varredura superficial de microluminescência (MSST – *Microluminescence Surface Scan Technique*) foi desenvolvida por A. do Monte e co-autores com o intuito de investigar as propriedades de difusão de fótons em materiais [119]. Tal técnica baseia-se na análise óptica de uma região luminescente ampliada e tem mostrado ser útil para o estudo do mecanismo de transporte de fótons em materiais

luminescentes [120-122]. Esta técnica é de grande importância já que os processos de difusão estão diretamente relacionados com a transferência de energia de fótons.

A dispersão de luz em meios materiais tem atraído muita atenção, principalmente devido à ampla gama de aplicações que estão envolvidas, tais como no melhoramento de imagens ópticas [119, 123-126]. Do ponto de vista prático, o interesse tem sido focado na difusão de fótons como um sensor para analisar e estudar a estrutura e a dinâmica em diferentes meios materiais tais como sistemas cristalinos e meios biológicos. A difusão de fótons em meios biológicos é tradicionalmente estudada através da técnica de imagem de absorção óptica ou imagem da distribuição da fonte de luminescência [124]. No entanto, com a técnica de varredura da microluminescência, consegue-se obter dados da difusão de fótons também num meio cristalino.

A concepção baseia-se na exploração óptica ampliada de pequena área luminescente (micrométricas). Além da aplicação da técnica para estudar a difusão de portadores em materiais semicondutores [127], a técnica também vem sendo utilizada para estudo da difusão de fótons em matrizes cristalinas e/ou vítreas dopados com íons emissores terras raras [120-122].

Dentro da aproximação da teoria de transporte, o espalhamento da luz pode ser descrito através de um livre percurso médio de transporte (L), que determina a distância média que o fóton viaja por todo o sistema antes que ele seja absorvido ou extinto. A informação que pode ser extraída a partir desta aproximação, obviamente, depende da precisão com a qual se pode modelar a difusão de fótons através de múltiplos espalhamentos. Assim a maneira mais simples é escrever uma equação para a difusão de fótons. As limitações desta aproximação são bem conhecidas, e a descrição apenas torna-se precisa quando se considera uma grande distância da fonte, uma escala de tempo mais longa, e uma absorção relativamente fraca [119].

Através da técnica de MSST é possível medir o comprimento efetivo (L_D) de difusão dos fótons entre os íons inseridos na matriz hospedeira. O aparato experimental da técnica da varredura de microluminescência é mostrado na Figura 3.12. Para as medidas experimentais de microluminescência foi utilizado um laser de diodo cw (da *Laser Line*) com emissão em 532 nm para as amostras dopadas com íons de neodímio e um laser de Ar^+ operado em 457 nm para as amostras dopadas com praseodímio, com potência máxima de aproximadamente 5 mW. Duas lentes são usadas para garantir que o feixe de luz permaneça colimado. O laser então é focalizado por uma lente objetiva, e incide perpendicular à superfície da amostra vítrea dopada com íons emissores. Ou seja,

o feixe do laser é focalizado perpendicularmente em um micro ponto na superfície da amostra excitando os elétrons a estados de energia mais elevados. Depois de exceder os tempos de vida característicos, os elétrons podem retornar ao estado fundamental emitindo fótons, que se difundem para fora da pequena região iluminada pelo laser e criam uma grande área luminescente na amostra. Essa luminescência é coletada pela mesma objetiva que foi usada para focalizar o laser na amostra. Um prisma é usado para refletir a luz emitida que retorna da amostra, bem como a luz refletida do laser de excitação. A luz do laser e a luminescência permanecem juntas até que o laser seja obstruído por um filtro óptico.

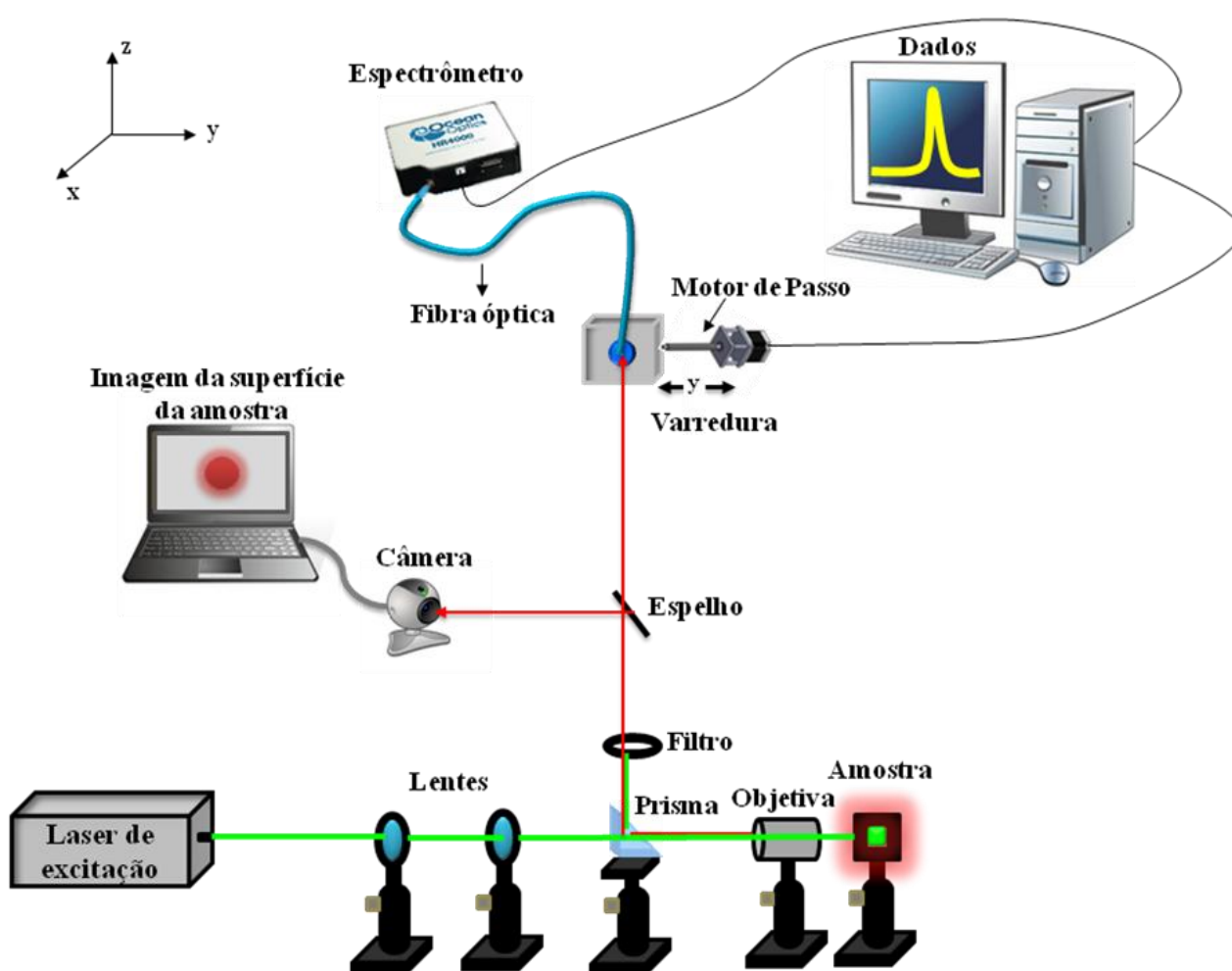


Figura 3.12: Técnica da Varredura Superficial da Microluminescência. As retas verdes simbolizam o caminho percorrido pelo laser enquanto as retas vermelhas a luminescência provida da amostra estudada.

No plano de imagem da objetiva é posicionado tanto o motor de passo, o qual está acoplado a uma fibra óptica com o núcleo de 50 μm , quanto uma câmera CCD. Um

espelho retrátil permite que a luz chegue à câmera ou à fibra óptica. A câmera é acoplada a um monitor o que permite checar se a imagem da superfície da amostra, de fato, está focalizada. O motor de passo, que está conectado ao computador, faz a varredura com a fibra óptica da luminescência da amostra. A fibra óptica está conectada a um espectrômetro óptico (Ocean Optics, modelo HR4000). Um software específico desenvolvido usando a linguagem de programação LabView é usado na aquisição de dados, registrando tanto a posição do motor de passo quanto a intensidade de luz que chega ao detector.

3.2.4.1 Medidas de Varredura de Microluminescência

Para a realização das medidas de microluminescência foi usado o aparato experimental mostrado na Figura 3.12, e a obtenção destas medidas foram feitas à temperatura ambiente. O perfil transversal do feixe do laser de diodo é mostrado na Figura 3.13, para o comprimento de onda de 532 nm, após ser focalizado sobre a amostra pela objetiva.

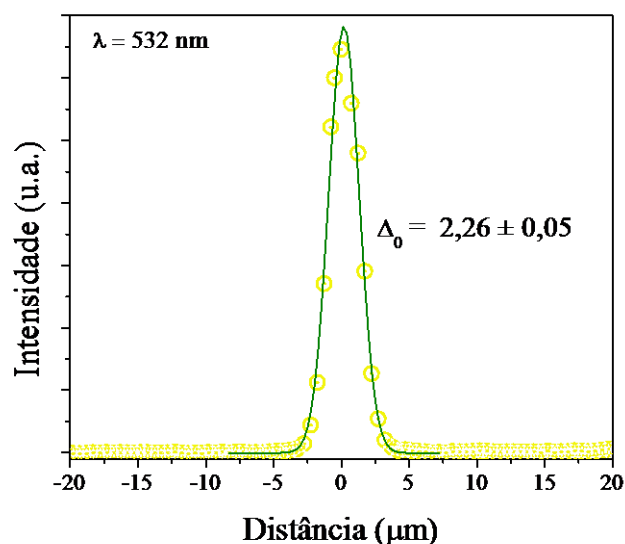


Figura 3.13: Perfil espacial do laser operando em 532 nm usado nas medidas de fotoluminescência. Os dados são ajustados usando uma função gaussiana (linha sólida), onde Δ_0 corresponde à largura a meia altura da emissão do laser e o valor obtido é $(2,26 \pm 0,05) \mu\text{m}$.

A Figura 3.13 mostra exatamente o que acontece nas medidas de varredura superficial. O laser é focalizado em um ponto da amostra, excitando uma área com diâmetro aproximado de $2\text{ }\mu\text{m}$ e a energia de excitação vai se difundir, seja por transferência ou migração. Dessa forma, à medida que essa energia vai se propagando pela amostra parte dela pode “cair” em sítios aceitadores, que depois de absorvê-la pode reemiti-la. O que é medido pela técnica é a luminescência emitida pela amostra, resolvida espacialmente. Como pode ser visto na Figura 3.14 uma área de aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m}^2$ foi excitada, tomando como referência o ponto de excitação do laser na amostra. Depois foi medida a luminescência do vidro dopado com Nd^{3+} afastados da área do diâmetro de focalização do laser com distâncias da ordem de $100\text{ }\mu\text{m}$. Pode-se perceber que a região de excitação no qual o laser incide (linha sólida) é mais estreita do que a luminescência do vidro PAN (em círculos), o que caracteriza o efeito de difusividade de fótons. Dessa forma, o interesse dessa técnica é medir e estudar variações nessa distância, até os limites da amostra onde seria ainda possível medir a luminescência. Em outras palavras o intuito é medir a intensidade da luz gerada para diferentes distâncias referentes à fonte de excitação na amostra, em diferentes comprimentos de onda.

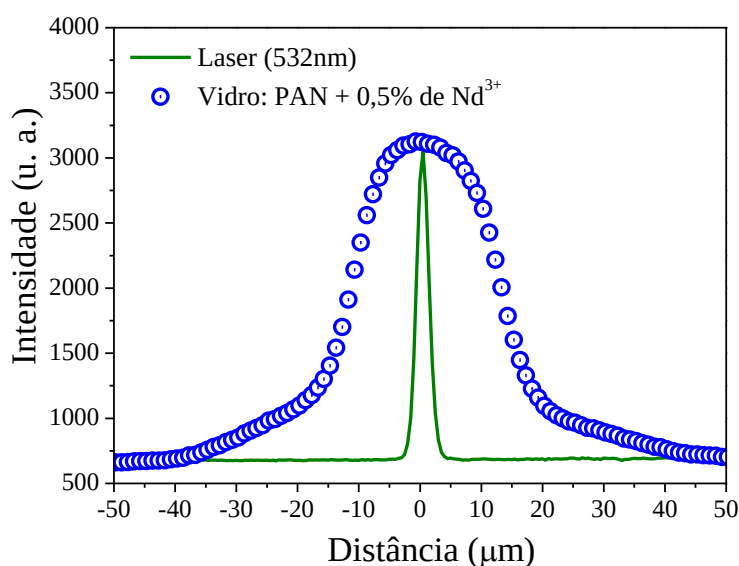


Figura 3.14: Laser e luminescência resolvidos espacialmente da amostra de vidro PAN dopada com 3,5% em peso de Nd^{3+} .

Na técnica de microluminescência, a luz incidente excita os íons terras-raras dentro de uma pequena área da superfície da amostra e a energia migra para fora desta

área por processos de difusão de fótons. O transporte dos fótons pode ser quantificado em termos da densidade de fótons local, n , no interior da amostra. Assim usando a abordagem de acordo com a teoria de difusão, depois de certo tempo, equivalente ao tempo de vida do estado excitado do íon emissor, a energia de excitação será distribuída sobre a amostra de acordo com a seguinte equação [119, 122]:

$$L_D^2 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn(r)}{dr} \right) - n(r) = G_0 \delta(r). \quad (3.36)$$

Na equação acima se assume que a difusão seja de estado estacionário (ou seja, o tempo tende a infinito, por isso utiliza-se lasers cw), onde $n(r)$ é a função de densidade de fótons, ou a densidade de energia de luz dentro da amostra. G_0 é uma constante relacionada com a intensidade do laser de excitação, $L_D = \sqrt{2D\tau}$ é o comprimento de difusão efetivo, que descreve a distância média que o fóton viaja antes de ser extinto, D é a constante de difusão, τ é o tempo de decaimento de luminescência do íon emissor. Uma vez que o comprimento de difusão é muito maior do que o diâmetro do ponto, usa-se uma função delta, $\delta(r)$, para descrever o local de excitação laser. Sendo r a distância radial medida à partir do centro do feixe de excitação. Assim, a solução analítica da equação anterior é dada pela função modificada de Bessel de ordem zero de segundo tipo, dada por [119, 122]:

$$n(r) = aK_0 \left(\frac{r}{L_D} \right). \quad (3.37)$$

Onde a é uma constante e K_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero. A intensidade da luminescência observada é tomada como proporcional à densidade local de fótons, que por sua vez é proporcional a concentração local de íons excitados. Desse modo, a densidade local de fótons (n) pode ser lida diretamente a partir da curva de luminescência, conforme Figura 3.14. Assim, como a propagação de fótons dentro da amostra segue a solução da equação de difusão, a Equação (3.37) pode ser usada para ajustar a inclinação da curva de luminescência obtida experimentalmente e determinar L_D . Dessa maneira a solução assintótica da Equação (3.37) é dada por:

$$n(r) = n_0 \frac{1}{\sqrt{r/L_D}} e^{-r/L_D}, \quad (r \rightarrow \infty) \quad (3.38)$$

Para uma melhor visualização a Figura 3.15 mostra um ajuste realizado com a Equação (3.38) para os dados obtidos experimentalmente na varredura de microluminescência para o vidro PAN dopado com 3,5 wt% de Nd^{3+} .

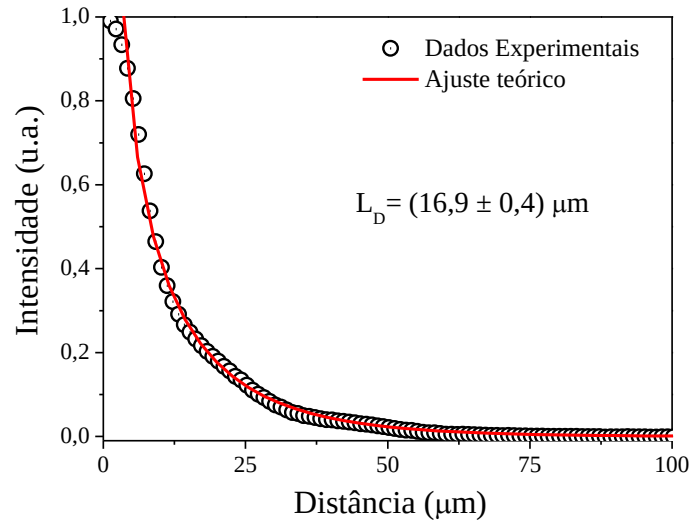


Figura 3.15: Ajuste teórico usando a equação da difusão para amostra vítrea PAN dopada com 3,5% de Nd^{3+} .

A Figura 3.15 mostra o decaimento radial da amostra PAN dopada com 3,5% de Nd^{3+} (curva em círculos abertos) e o ajuste teórico dos dados experimentais (curva sólida) de acordo com a Equação (3.38). Dessa maneira o bom ajuste com os dados experimentais mostra que a configuração experimental da microluminescência é de grande ajuda para a compreensão dos processos envolvidos na difusão de fótons em meios materiais.

Capítulo 4

Resultados e Discussão: Vidro PAN: Nd³⁺

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais, bem como a discussão feita para a matriz vítrea fosfato PAN dopada com diferentes concentrações do íon emissor terra rara Nd³⁺. Dessa forma, serão inicialmente discutidos os espectros de absorção e luminescência, e os resultados obtidos pelos cálculos de Judd-Ofelt. Posteriormente serão discutidos os valores da eficiência quântica de luminescência calculados por diferentes métodos, dentre eles o método utilizando o tempo de vida normalizado (*Normalized Lifetimes* (NL)), e os resultados de absorção do estado excitado e cálculo dos microparâmetros relacionados com os processos de transferência de energia. E por fim serão mostrados os resultados obtidos através da técnica de varredura de microluminescência.

4.1 Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt

Para os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt para os íons de Nd³⁺, faz-se necessário o uso e conhecimento dos espectros de absorção óptica e suas transições correspondentes, bem como os valores do índice de refração, densidade e das concentrações em íons/cm³ de Nd³⁺ da matriz vítrea.

Dessa maneira, inicialmente obteve-se os valores do índice de refração (n) para o vidro PAN, através do experimento de interferometria de Michelson-Morley. Afim de minimizar os erros, mediu-se o valor de n para diferentes amostras vítreas PAN, dopadas com diferentes concentrações de íons terras raras e verificou-se que estes não apresentaram variações em relação as diferentes concentrações de íons terras raras tratadas. Por isso, fez-se uma média deste valor, obtendo então $n = 1,505 \pm 0,003$. Já as medidas de densidade foram realizadas com base no princípio de Arquimedes, e o valor médio determinado foi de 2,8 g/cm³. Maiores detalhes dos experimentos usados para obtenção do índice de refração e a densidade do vidro PAN encontram-se na referência

[94]. Assim, uma vez conhecendo a densidade do vidro foram determinadas as concentrações de íons de Nd³⁺ inseridos na matriz em íons/cm³.

A partir deste ponto, sugere-se que o diagrama dos níveis de energia para o íon terra rara Nd³⁺ apresentado na Figura 2.7 da seção 2.1.1 seja considerado para melhor compreensão das transições eletrônicas indicadas nos espectros que serão discutidos a seguir.

A caracterização óptica dessas amostras foi realizada a partir da obtenção da seção de choque de absorção (σ_{abs}) do vidro PAN dopado com diferentes concentrações de Nd³⁺. No entanto antes de determinarmos σ_{abs} , obtivemos o espectro do coeficiente de absorção óptica do material, utilizando as expressões mostradas anteriormente da densidade óptica e da lei de Lambert-Beer (Equações (3.1) e (3.2)). A Figura 4.1 (a) mostra o espectro do coeficiente de absorção óptica (α) da matriz vítrea PAN dopada com concentrações de Nd³⁺ variando entre 0,5 e 5,0 (wt%), juntamente com as respectivas transições a partir do nível fundamental ⁴I_{9/2}.

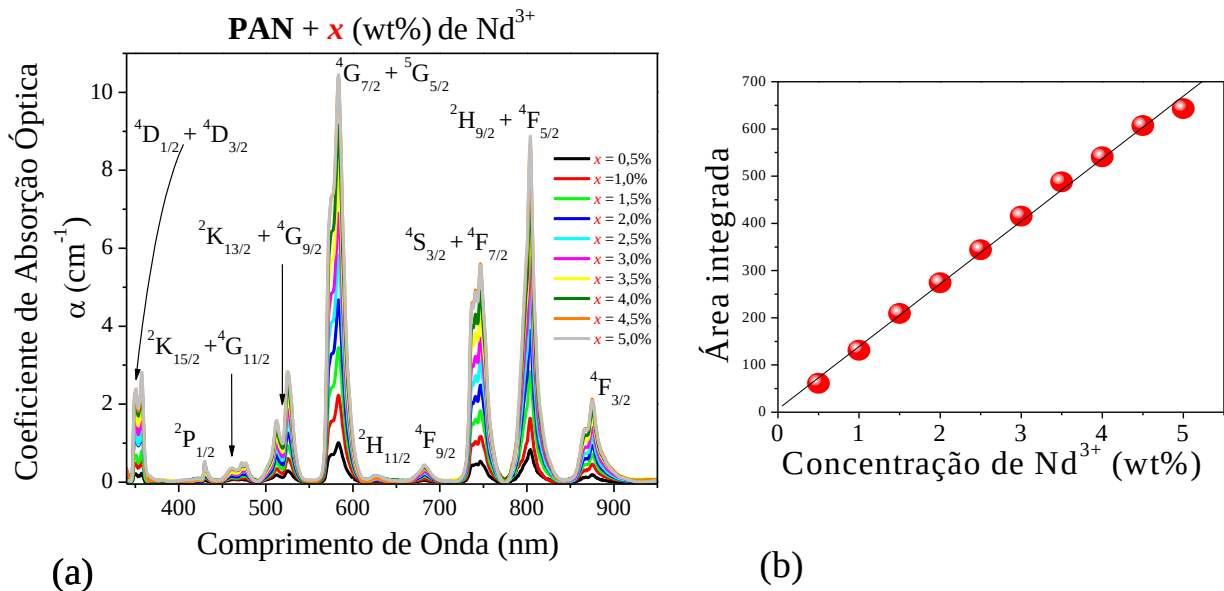


Figura 4.1: (a) Coeficiente de absorção óptica para a matriz vítrea PAN, dopada com concentrações crescentes do íon Nd³⁺ referentes às transições do estado fundamental (⁴I_{9/2}) para os estados excitados. (b) área integrada de todo o espectro de absorção óptica em função da concentração de Nd³⁺.

Como se observa na Figura 4.1 (a), a borda de absorção do vidro PAN está em torno de 350 nm. Em torno de 805 nm, que é a banda particularmente interessante para o bombeio com lasers de diodo de alta potência e baixo custo, o coeficiente de absorção

para a mais alta concentração (5,0 % de Nd³⁺) é de 8,87 cm⁻¹, enquanto que para a amostra menos concentrada (0,5% de Nd³⁺), $\alpha = 0,83 \text{ cm}^{-1}$. Como se pode notar, não houve alteração na forma e aspecto dos espectros com relação à variação de dopante, exceto àquelas com baixas concentrações, no qual as curvas apresentaram-se mais ruidosas. Dessa forma, a Figura 4.1 (b) mostra o comportamento linear da área integrada de todo o espectro de absorção óptica em função da concentração de Nd³⁺, indicando uma distribuição homogênea dos íons de Nd³⁺ na matriz vítrea PAN, mesmo para concentrações maiores.

A transição óptica $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ em torno de 875 nm vista na Figura 4.1 (a), mostra dois picos de absorção, aos quais são atribuídos aos seus dois subníveis Stark. A transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$, em torno de 805 nm apresenta uma largura a meia altura de ~12 nm, o qual é quase 12 vezes mais larga do que amostras de YAG:Nd³⁺, na mesma região do espectro [128]. Essa característica é desejável em aplicações envolvendo bombeio com laser de diodo, uma vez que uma banda de absorção mais larga nesta região evita a necessidade de um controle rigoroso de temperatura da junção do laser de diodo, para que mantenha o comprimento de onda de bombeio inalterado [129]. A transição conhecida como hipersensitiva para o Nd³⁺ ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$) em torno de 580 nm, a maior em sensibilidade, no que diz respeito ao ambiente em torno do qual o íon de Nd³⁺ está inserido (conforme discutiremos com mais detalhes logo adiante), apresenta uma largura a meia altura de 19,5 nm. Esta banda de absorção característica em materiais envolvendo o íon de Nd³⁺ apresenta alta intensidade de absorção, fato este que permite que essas amostras possam ser excitadas eficientemente com lâmpadas de Hg e Xe, e até mesmo laser de diodo [130]. Outra aplicação que também vem se destacando é o fato da absorção em torno de 580 nm favorecer aplicação em lasers bombeados por energia solar [5, 131-133]. Desse modo, a ideia de converter diretamente a radiação solar de banda larga em radiação laser coerente, tem ganhado uma importância cada vez maior nos últimos anos, principalmente no que diz respeito às aplicações espaciais, satélites de energia solar, bem como no uso de defesa contra mísseis balísticos [134-136]. Assim, em comparação com os lasers alimentados eletricamente, o laser solar é muito mais simples e mais viável, devido à eliminação completa da geração de energia elétrica e condicionamento de equipamentos.

A Figura 4.2, mostra o espectro da densidade óptica em unidades arbitrárias obtido à baixa temperatura (~12K), para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺.

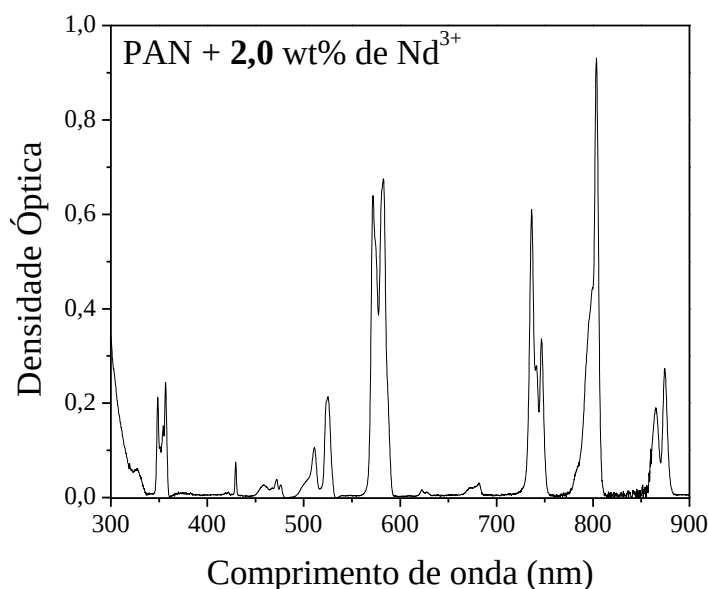


Figura 4.2: Espectro de densidade óptica para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺, obtido à baixa temperatura (~12K).

Na Figura 4.2 pode-se observar que mesmo a baixas temperaturas o espectro de absorção não aparece com uma grande diferença de resolução em comparação com o espectro obtido a temperatura ambiente. Isso se deve ao alargamento das linhas de absorção proporcionado pelo campo cristalino da matriz vítrea que mesmo a baixas temperaturas impedem de visualizar todos os desdobramentos Stark.

De posse dos espectros de absorção óptica em unidades de coeficiente de absorção (cm⁻¹) (Figura 4.1(a)), e conhecendo o valor da concentração de Nd³⁺ em íons/cm³, é possível descrever a dependência da seção de choque de absorção desses íons terras raras em função do comprimento de onda, utilizando a Equação (3.3). A Figura 4.3 mostra o espectro da seção de choque de absorção para a amostra dopada com 2,0% em peso de Nd³⁺. Aqui apresentamos somente o espectro para a concentração de 2,0 wt%, pois como é sabido o valor da seção choque é constante, e independente da concentração de dopante. Sendo assim para as demais amostras vítreas PAN dopadas com diferentes concentrações de Nd³⁺ o valor da seção de choque foi basicamente o mesmo (com uma variação de ~5 %), conforme pode ser observado na Tabela 4.1.

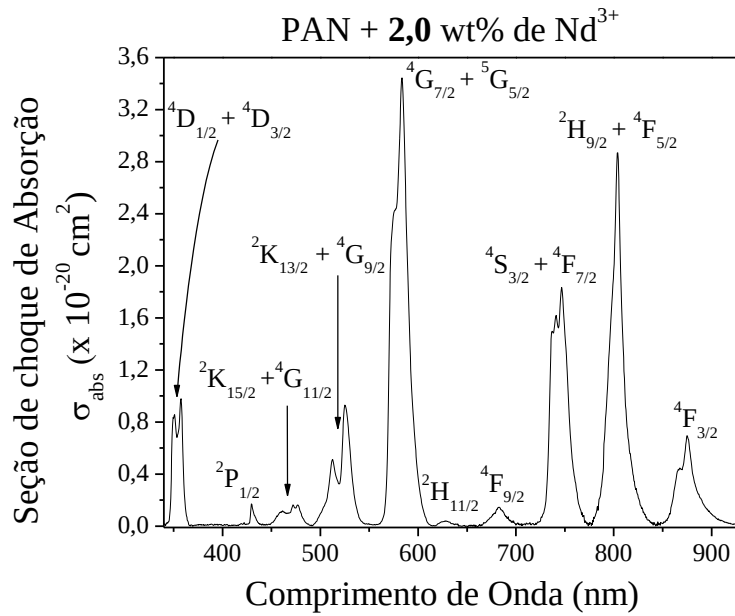


Figura 4.3: Seção de choque de absorção para a amostra PAN dopada com 2,0% de Nd³⁺.

Uma vez obtidos os espectros da seção de choque de absorção determinou-se os valores das áreas sob cada banda da seção de choque de absorção calculados através da

integral, $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$, para todas as concentrações de Nd³⁺³. Estes valores encontram-se

listados na Tabela 4.1, e foram utilizados para obter os parâmetros de intensidade de Judd Ofelt (Ω_t). No caso do Nd³⁺, há vários níveis de energia que se encontram muito próximos, como por exemplo, ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ e ${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2}$, por isso são tratados como sendo um único nível. Portanto, nesses casos onde as transições de absorção aparecem sobrepostas, o elemento de matriz reduzida ($U^{(t)}$) utilizado foi tomado como sendo a soma dos correspondentes elementos de matriz reduzida para cada transição em questão.

³ Aqui calculou-se a integral da seção de choque de absorção para todas as concentração de Nd³⁺ para que pudéssemos fazer posteriormente uma comparação com os valores encontrados dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt em função da concentração.

Tabela 4.1: Valores das áreas sob cada banda da seção de choque de absorção para todas as concentrações de Nd³⁺, dados em 10⁻²⁰ cm².

		$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \text{ (x10}^{-20} \text{ cm}^2\text{)}$									
		Concentração de Nd ³⁺ em wt %									
Transição	λ (nm)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
⁴ I _{9/2} → ^{2S+1} L _J											
⁴ F _{3/2}	876	15,662	16,565	16,797	16,765	16,897	17,005	18,377	17,322	17,028	16,977
² H _{9/2} + ⁴ F _{5/2}	804	43,310	43,448	44,496	46,346	45,682	46,284	48,045	46,034	46,451	44,148
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	746,5	34,373	34,468	36,927	37,936	37,510	37,183	39,203	37,906	38,191	35,997
⁴ F _{9/2}	682,5	2,355	2,657	2,867	2,590	2,463	2,576	2,652	2,696	2,564	2,492
² H _{11/2}	627	0,644	0,771	0,759	0,624	0,594	0,605	0,628	0,608	0,603	0,701
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	583,5	63,648	63,038	63,226	64,251	64,564	64,149	64,751	64,613	65,520	63,145
³ K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	525,5	14,888	16,043	16,010	16,219	16,184	16,056	16,665	16,007	16,048	15,570
² G _{9/2} + ² G _{11/2}	471,5	3,050	3,049	3,075	3,026	3,013	3,066	3,078	3,066	3,094	3,420
² P _{1/2}	430	1,004	1,267	1,109	1,231	1,197	1,076	1,054	1,231	1,274	1,236
⁴ D _{3/2} + ⁴ D _{1/2}	357	7,476	8,413	7,880	9,062	8,567	8,652	8,845	8,956	8,548	9,014

Para o cálculo dos valores dos parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_t , bem como os valores das forças das transições dipolares magnética, $S_{JJ'}^{DM}$, e elétrica, $S_{JJ'}^{DE}$, usou-se os valores dos operadores de matriz reduzida, $U^{(t)}$, obtidos da literatura, que se encontram listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Elementos de matriz reduzidos para as transições do Nd³⁺ [58, 59].

Transição	λ (nm)	U ⁽²⁾	U ⁽⁴⁾	U ⁽⁶⁾
⁴ I _{9/2} → ^{2S+1} L _J				
⁴ F _{3/2}	876	0	0,2293	0,0548
² H _{9/2} + ⁴ F _{5/2}	804	0,0102	0,2451	0,51271
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	746,5	0,001	0,045	0,6598
⁴ F _{9/2}	682,5	0,0009	0,0092	0,0417
² H _{11/2}	627	0,0001	0,0027	0,0104
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	583,5	0,9736	0,5941	0,0673
³ K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	525,5	0,0665	0,2182	0,1271
² G _{9/2} + ² G _{11/2}	471,5	0,001	0,0442	0,0364
² P _{1/2}	430	0	0,0367	0
⁴ D _{3/2} + ⁴ D _{1/2}	357	0	0,2527	0,0445

Para o caso do íon terra rara neodímio, as linhas de transições de dipolo magnético, $S_{JJ'}^{DM}$, para os níveis mencionados na Tabela 4.2 são todas iguais a zero. Este fato é fácil de ser verificado pelas regras de seleção para dipolo magnético citadas anteriormente. Através delas vimos que $\Delta L = 0, \Delta S = 0$ e $\Delta J = 0, \pm 1$, o que implica $S_{JJ'}^{DM} \neq 0$. Mas, tomando a primeira transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, por exemplo, podemos ver que $\Delta L \neq 0$, uma vez que para $^4I_{9/2}$ ($L = 6$) e para $^4F_{3/2}$ ($L = 3$). Assim, da mesma forma, se considerarmos as demais transições citadas na Tabela 4.2 veremos que para todas elas ocorre o mesmo, $\Delta L \neq 0$, logo $S_{JJ'}^{DM}$ é igual à zero para todas as transições consideradas.

Neste contexto, tendo determinado as seções de choque de absorção e o índice de refração, calculou-se os valores das linhas de força das transições de dipolo elétrico medidas $S_{JJ'}^{DE}$, através da Equação (2.12) (estes valores encontram-se listados logo mais adiante na Tabela 4.4). Assim, a partir destes, finalmente foram determinados os referidos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt que estão apresentados na Figura 4.4 (a). Também são apresentados os valores dos parâmetros de qualidade espectroscópica, $X = \Omega_4 / \Omega_6$ (Figura 4.4 (b)).

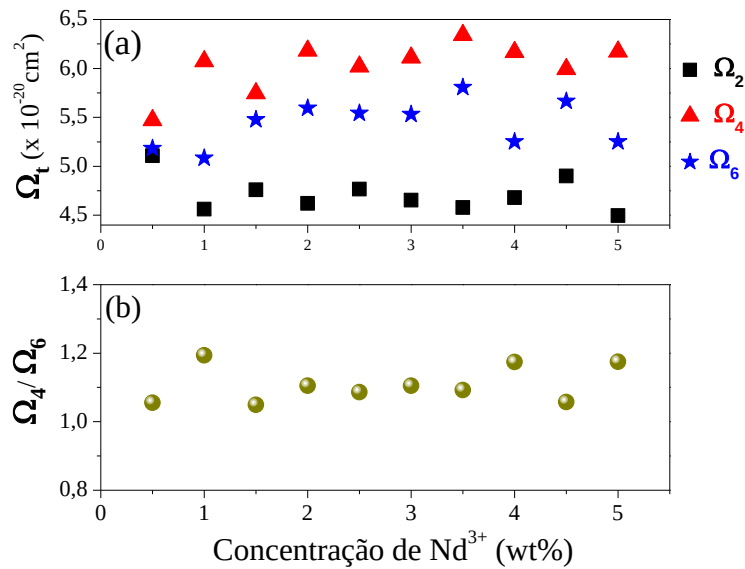


Figura 4.4: (a) Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 e (b) os valores dos parâmetros de qualidade espectroscópica $X = \Omega_4 / \Omega_6$ para as amostras vítreas PAN dopadas com íons de Nd³⁺.

Na Figura 4.4 (a) pode-se observar que para a mais baixa concentração (0,5% em peso de íons de Nd³⁺) os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt, são ligeiramente

diferentes das demais concentrações. Isso se deve à aquisição de dados no experimento de absorção óptica, em que, quanto menor a concentração mais ruidoso apresenta-se o espectro de absorção, conseqüentemente maior erro na determinação de sua área. Mesmo assim, pode ser constatado que os valores de Ω_t permanecem praticamente constantes em função da concentração, com uma variação de aproximadamente 10 %. Este fato é bastante coerente uma vez que variações significativas dos valores de Ω_t só são esperadas quando se tem uma mudança na composição química ao redor do íon lantanídeo. E como a matriz vítrea utilizada foi a mesma, e somente o que se fez foi variar em pequenas proporções a concentração de Nd³⁺, Binnemans *et. al.*[67] argumentam que o método de Judd-Ofelt não é suficientemente sensível para detectar pequenas variações de mudanças na concentração do íon terra rara, pois as variações nos valores de Ω_t estariam dentro do erro experimental (de até 10 - 20%).

A Tabela 4.3 apresenta os valores médios de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , e a razão Ω_4/Ω_6 para o vidro PAN dopado com Nd³⁺, bem como para diferentes matrizes vítreas reportadas da literatura, afim de uma comparação.

Tabela 4.3: Parâmetros de Judd-Ofelt para o Nd³⁺ em diferentes sistemas vítreos [137, 138].

Sistema Vítreo	Ω_2 (x 10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (x 10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_6 (x 10 ⁻²⁰ cm ²)	$\frac{\Omega_4}{\Omega_6}$
PAN	4,7	6,0	5,4	1,1
Fosfatos	2,9 – 6,7	3,3 – 6,0	3,8 – 6,8	0,9 - 1,1
Silicatos	2,4 – 7,0	1,7 – 5,1	1,8 – 5,9	0,95
Teluritos	3,0 – 5,7	2,9 – 5,1	3,4 - 5,0	0,76
Fluorofosfatos	1,8 – 2,0	3,6 – 3,8	4,1 – 4,4 5,0	0,82

De acordo com Jorgensen e Reisfeld [65], o parâmetro Ω_2 é uma medida que revela a dependência da covalência entre íons terras raras e ânions ligantes e à centrossimetria do ambiente local ao redor do íon. Dessa maneira, quanto menor o valor de Ω_2 mais centrossimétrico é o sítio onde o íon está localizado e mais iônica são suas ligações químicas com outros ligantes, como os vidros fluoretos e os cristais, que apresentam valores de Ω_2 menores devido ao caráter iônico de suas ligações, por exemplo o vidro fluorofosfato que tem $\Omega_2 = 1,86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e o cristal LaF₃ onde $\Omega_2 = 0,35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [139]. Ao passo que para materiais com ligações altamente covalentes tem-se valores mais elevados para Ω_2 , como por exemplo os vidros calcogenetos onde $\Omega_2 = 9,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [140]. A razão para tal comportamento surge de um grande número

de diferentes locais em vidros óxidos e menor simetria em torno de onde o íon terra rara está situado. Em cristais o número de locais diferentes é muito menor, fato que pode ser visto nos espectros de absorção e emissão no qual as linhas são mais estreitas [139]. Isto indica que os íons de Nd³⁺ imersos no vidro PAN, estudado neste trabalho, no qual o valor médio do parâmetro Ω_2 é igual à $4,7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, apresentam um caráter mais assimétrico e suas ligações são mais covalentes, quando comparados com outras matrizes vítreas, como, por exemplo, as fluorofosfatos e fluoretos [139].

O valor de Ω_2 também está relacionado com as transições hipersensitivas. Tais transições que têm sua intensidade dominada pelo parâmetro Ω_2 , obedecem as regras de seleção para dipolo elétrico. Essa contribuição, que pode mudar e influenciar significativamente com o meio local em torno do íon, está associada ao maior valor do tensor elemento matriz unitária ($U^{(2)}$), conforme visto na Tabela 4.2. A linha de absorção do Nd³⁺ centrada em cerca de 580 nm e correspondente à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ é uma transição hipersensitiva uma vez que obedece às regras de seleção e possui o maior valor para $U^{(2)}$. Sua intensidade é aumentada em matrizes altamente polarizáveis, isto é, que apresentam fortes ligações covalentes e alto índice de refração [140]. Porém, como visto, para o nosso vidro PAN tem-se uma situação intermediária, pois o valor de Ω_2 não é tão elevado como o caso de vidros calcogenetos (caráter altamente covalente) e nem tão baixo como o caso de cristais (caráter altamente iônico), dessa forma podemos ver que a banda centrada em cerca de 580 nm (transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$) apresenta intensidade comparável com aquela em torno de 805 nm (níveis $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$) (Figura 4.3).

De acordo com Jacobs e Weber [141], a intensidade de emissão do neodímio pode ser caracterizada exclusivamente pelos parâmetros Ω_4 e Ω_6 . Assim, é comum a utilização do chamado parâmetro de qualidade espectroscópica, comumente denominado X , que é igual à razão (Ω_4/Ω_6). Esta razão está relacionada com as transições do Nd³⁺ correspondentes a 880 nm e 1059 nm. Dessa forma, quando o valor de X é muito menor que a unidade, mais intensa é a transição laser $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (correspondente à emissão em 880nm) e quando seu valor apresenta-se maior que a unidade é a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (1059 nm) que prevalece. O valor médio obtido deste parâmetro no sistema vítreo investigado neste trabalho é 1,1, o que se encontra dentro da faixa de valores para vidros fosfatos reportados na literatura, que costumam variar entre 0,9 à 1,1 [142]. Existe também uma relação entre esse parâmetro de qualidade espectroscópica e a razão de ramificação, que será discutido logo mais adiante.

A fim de uma comparação, a Tabela 4.4 mostra os valores das linhas de força de transição dipolar elétrica medidas (S_{med}^{DE}) que foram obtidas através dos espectros de absorção óptica, e as linhas de força de transição dipolar elétrica calculada utilizando os parâmetros de Judd-Ofelt (S_{cal}^{DE}) usando as equações (2.8) e (2.12), respectivamente, bem como o erro dado também em 10^{-20} cm^2 .

Tabela 4.4: Comparação das linhas de força das transições de dipolo elétrico medidas (S_{med}^{DE}) e calculadas (S_{cal}^{DE}) utilizando o método de Judd-Ofelt, ambas em 10^{-20} cm^2 , bem como o erro (δ_S), para as amostras vítreas PAN dopadas com concentrações crescentes de Nd³⁺,

		Concentração de Nd ³⁺ em wt %									
		0,5		1,0		1,5		2,0		2,5	
Transição	λ	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}
⁴ I _{9/2} → ^{2S+1} L _J	(nm)	(x10 ⁻²⁰ cm ²)		(x10 ⁻²⁰ cm ²)		(x10 ⁻²⁰ cm ²)		(x10 ⁻²⁰ cm ²)		(x10 ⁻²⁰ cm ²)	
⁴ F _{3/2}	876	1,538	1,387	1,671	1,467	1,617	1,488	1,724	1,485	1,684	1,497
² H _{9/2} + ⁴ F _{5/2}	804	4,049	4,180	4,142	4,193	4,264	4,295	4,430	4,473	4,366	4,411
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	746,5	3,671	3,573	3,633	3,583	3,876	3,838	3,974	3,943	3,934	3,899
⁴ F _{9/2}	682,5	0,271	0,302	0,272	0,302	0,285	0,326	0,294	0,294	0,291	0,280
² H _{11/2}	627	0,069	0,797	0,069	0,095	0,073	0,094	0,075	0,077	0,0744	0,073
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	583,5	8,466	8,464	8,390	8,383	8,415	8,408	8,547	8,545	8,591	8,586
³ K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	525,5	2,185	2,198	2,274	2,369	2,266	2,364	2,367	2,395	2,335	2,389
² G _{9/2} + ² G _{11/2}	471,5	0,435	0,501	0,458	0,501	0,458	0,506	0,481	0,497	0,473	0,495
² P _{1/2}	430	0,201	0,181	0,223	0,229	0,211	0,200	0,227	0,222	0,221	0,216
⁴ D _{3/2} + ⁴ D _{1/2}	357	1,613	1,625	1,760	1,829	1,695	1,713	1,810	1,969	1,768	1,862
		δ _S = 0,09		δ _S = 0,09		δ _S = 0,07		δ _S = 0,10		δ _S = 0,08	
		3,0		3,5		4,0		4,5		5,0	
Transição	λ	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}	S _{cal} ^{DE}	S _{med} ^{DE}
⁴ I _{9/2} → ^{2S+1} L _J	(nm)	(x10 ⁻²⁰ cm ²)		(x10 ⁻²⁰ cm ²)		(x10 ⁻²⁰ cm ²)		(x10 ⁻²⁰ cm ²)		(x10 ⁻²⁰ cm ²)	
⁴ F _{3/2}	876	1,704	1,506	1,772	1,628	1,719	1,534	1,684	1,508	1,703	1,504
² H _{9/2} + ⁴ F _{5/2}	804	4,380	4,467	4,577	4,637	4,415	4,443	4,423	4,483	4,251	4,261
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	746,5	3,928	3,865	4,121	4,075	3,958	3,940	4,013	3,969	3,747	3,742
⁴ F _{9/2}	682,5	0,291	0,293	0,304	0,301	0,293	0,306	0,296	0,303	0,279	0,283
² H _{11/2}	627	0,074	0,075	0,078	0,078	0,075	0,0752	0,076	0,075	0,0717	0,087
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	583,5	8,533	8,531	8,614	8,611	8,593	8,593	8,715	8,713	8,397	8,398
³ K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	525,5	2,346	2,371	2,426	2,461	2,364	2,364	2,353	2,369	2,313	2,299
² G _{9/2} + ² G _{11/2}	471,5	0,476	0,503	0,496	0,505	0,479	0,503	0,476	0,508	0,468	0,561
² P _{1/2}	430	0,224	0,194	0,233	0,190	0,226	0,222	0,219	0,230	0,226	0,223
⁴ D _{3/2} + ⁴ D _{1/2}	357	1,790	1,881	1,860	1,922	1,806	1,946	1,766	1,858	1,793	1,959
		δ _S = 0,09		δ _S = 0,07		δ _S = 0,09		δ _S = 0,08		δ _S = 0,10	

Os valores encontrados para S_{med}^{DE} e S_{cal}^{DE} , juntamente com os pequenos valores encontrados para o erro para diferentes concentrações de Nd³⁺ mostradas na Tabela 4.4, indicam boa concordância entre as linhas de força experimental e calculadas o que confirma a validade da aplicação da teoria de Judd-Ofelt ao sistema vítreo investigado.

Assim, tendo calculado as linhas de força das transições de dipolo elétrico, bem como determinado os parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_t , na próxima seção abordaremos os espectros de luminescência, os tempos de vida medidos experimentalmente, e também as propriedades radiativas, tais como razão de ramificação, tempo de vida radiativo e taxa de decaimento radiativo, das amostras vítreas PAN dopadas com Nd³⁺.

4.2 Luminescência e Tempo de Vida

Nesta seção, calcularemos e analisaremos as propriedades radiativas das amostras PAN dopadas com Nd³⁺. Para tal, a Figura 4.5 mostra o espectro de emissão para as amostras vítreas PAN dopadas com as concentrações de 0,5, 2,0 e 5,0 wt% de Nd³⁺.

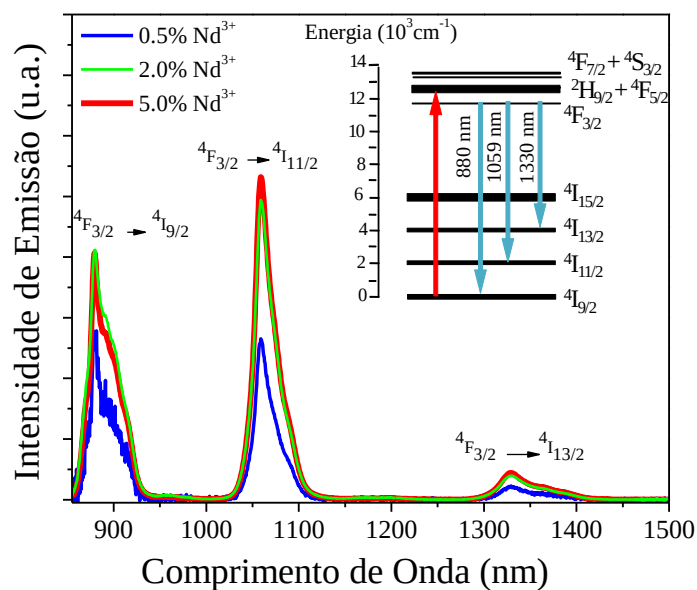


Figura 4.5: Espectro de emissão das amostras vítreas PAN dopadas com as concentrações de 0,5, 2,0 e 5,0 wt% de Nd³⁺, obtidos a temperatura ambiente (T=300K) com comprimento de onda de excitação de 800 nm. O detalhe mostra o diagrama de níveis de energia do Nd³⁺, indicando as transições à partir do nível $4F_{3/2}$.

Os espectros de emissão mostrados na Figura 4.5 foram obtidos a temperatura ambiente (300 K), usando como fonte de excitação um laser Ti-Safira operando em 800 nm (níveis $^4F_{5/2}$ e $^2H_{9/2}$). Os três picos de emissão estão centrados em 880, 1059 e 1330 nm, que correspondem às transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, respectivamente. A transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, esperada em torno de 1880 nm não foi observada devido a limitações do detector utilizado nas medidas. Porém, este fato não é de grande relevância, uma vez que através dos cálculos de Judd-Ofelt é fácil notar que os valores de $\beta_{JJ'}$, mostrados na Tabela 4.6, para esta transição são muito pequenos, ou seja, praticamente desprezível.

Já a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, correspondente a 1059 nm é de grande importância para sistemas dopados com Nd³⁺ devido suas aplicações em laser de alta potência e alta energia. Esta é provavelmente a transição mais bem caracterizada para vidros e cristais. Este sistema proporciona um funcionamento laser de quatro níveis, à temperatura ambiente, uma vez que o estado terminal ($^4I_{11/2}$) encontra-se acima do estado fundamental. Além disso, a energia de *gap* ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$), entre o nível terminal ($^4I_{11/2}$) e o nível fundamental ($^4I_{9/2}$) é suficientemente pequena para proporcionar uma elevada taxa de relaxação não radiativa e assim evitar uma acumulação de população no nível $^4I_{11/2}$.

Para estudo e cálculo dos parâmetros relacionados às propriedades radiativas das matrizes vítreas utilizou-se novamente os valores dos operadores de matriz reduzida, $U^{(t)}$, relativos às transições a partir do nível $^4F_{3/2}$, obtidos da literatura, que se encontram listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Elementos de matriz reduzidos para as transições do Nd³⁺ a partir do estado excitado $^4F_{3/2}$ [58, 59].

Transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^2S+1L_J$	λ (nm)	$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$
$^4I_{15/2}$	1880	0	0	0,0275
$^4I_{13/2}$	1330	0	0	0,2117
$^4I_{11/2}$	1059	0	0,1423	0,4070
$^4I_{9/2}$	880	0	0,2296	0,0536

De posse dos valores mostrados na Tabela 4.5 e dos parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_t (Figura 4.4 (a)), foram determinados as taxas das transições radiativas, $A_{JJ'}$, o tempo de vida radiativo, τ_{rad} , e as razões de ramificação, $\beta_{JJ'}$, bem como os valores das linhas força das transições de dipolo elétrico, $S_{JJ'}^{DE}$, utilizando as Equações (2.6), (2.14), (2.16) e (2.8), respectivamente. As razões de ramificação também foram calculadas a partir das áreas do espectro de emissão, obtidos experimentalmente, das amostras dopadas com 0,5, 2,0 e 5,0 wt% de Nd³⁺, conforme será discutido adiante. A Tabela 4.6 apresenta os valores calculados a partir da teoria de Judd-Ofelt para $S_{JJ'}^{DE}$, $A_{JJ'}$, $\beta_{JJ'}$, que correspondem às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, e τ_{rad} do nível ${}^4F_{3/2}$. As transições tratadas aqui, correspondentes às emissões do Nd³⁺, novamente possuem as probabilidades de transições devido a dipolo magnético iguais a zero, ($S_{JJ'}^{DM} = 0$), devido à regra de seleção que deve ser considerada.

Tabela 4.6: Linhas de força das transições dipolares elétricas, $S_{JJ'}^{DE}$, e propriedades radiativas ($A_{JJ'}$, $\beta_{JJ'}$, τ_{rad}) para o vidro PAN dopado com concentração crescente de Nd³⁺, obtidos através dos cálculos de Judd-Ofelt, relativas as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$.

	$S_{JJ'}^{DE} (x10^{-20} \text{cm}^2)$				$A_{JJ'} (x \text{s}^{-1})$				$\beta_{JJ'} (\%)$				τ_{rad} (μs)
	Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$				Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$				Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$				
Nd ³⁺ (wt%)	${}^4I_{15/2}$	${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{9/2}$	${}^4I_{15/2}$	${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{9/2}$	${}^4I_{15/2}$	${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{3/2}$
0,5	0,143	1,097	2,888	1,534	11,804	256,65	1338	1239	0,415	9,021	47,032	43,533	351,5
1,0	0,14	1,077	2,934	1,666	11,580	251,78	1359	1345	0,390	8,483	45,793	45,333	336,9
1,5	0,151	1,159	3,046	1,612	12,471	271,14	1411	1302	0,416	9,04	47,095	43,441	333,7
2,0	0,154	1,184	3,156	1,719	12,740	276,99	1462	1388	0,406	8,822	46,574	44,198	328,5
2,5	0,152	1,174	3,113	1,679	12,625	274,51	1442	1356	0,409	8,898	46,748	43,945	324,1
3,0	0,153	1,175	3,128	1,7	12,639	274,80	1449	1373	0,406	8,837	46,607	44,149	321,6
3,5	0,160	1,229	3,265	1,767	13,221	287,46	1513	1427	0,408	8,872	46,689	44,03	318,6
4,0	0,153	1,179	3,145	1,714	12,687	275,85	1457	1384	0,405	8,814	46,556	44,224	319,5
4,5	0,156	1,200	3,159	1,679	12,877	279,97	1460	1353	0,415	9,013	45,014	43,558	321,9
5,0	0,144	1,112	3,016	1,698	11,959	260,02	1397	1371	0,393	8,552	45,951	45,104	328,9

A partir da Tabela 4.6 pode-se notar que os valores de τ_{rad} do nível ${}^4F_{3/2}$, sofrem algumas variações em função da concentração de Nd³⁺. No entanto esta variação, que se deve principalmente a erros experimentais provenientes da aquisição

dos espectros de absorção óptica, é relativamente pequena em torno de 10 %, mantendo um valor médio de 328,5 μ s.

O parâmetro Ω_2 é independente na caracterização das propriedades de luminescência das transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_j$, isso porque os valores do operador de matriz reduzida $U^{(2)}$, devido as regras de seleção, são todos nulos para estas transições, conforme pode ser visto na Tabela 4.5. Assim, as intensidades de emissão do Nd³⁺, podem ser caracterizadas unicamente pelos parâmetros Ω_4 e Ω_6 , como mencionado anteriormente. Dessa forma pode-se relacionar os parâmetros de Judd-Ofelt e a razão de ramificação através do valor de qualidade espectroscópica, $X = \Omega_4/\Omega_6$. Quando se tem $X \gg 1$, o espectro de emissão apresentará uma forte emissão, correspondendo à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Já para $X \ll 1$, a forte emissão corresponde à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Para $1,0 < X < 1,2$ (que é o caso do vidro estudado aqui neste trabalho no qual obteve-se $X = 1,10$), pode-se considerar como faixa crítica, em que a intensidade de emissão para as duas transições ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) passam a ser praticamente iguais [143]. Este fato pode ser observado a partir do espectro de emissão mostrado na Figura 4.5, no qual para a menor concentração (0,5 wt% de Nd³⁺), onde se pode desconsiderar os processo de reabsorção, as intensidades das transições citadas se equiparam.

A fim de comparar com os resultados obtidos pelos cálculos realizados através da teoria de Judd-Ofelt, calculou-se a razão de ramificação experimental, β_{exp}^4 , para as três diferentes concentrações, utilizando os espectros de emissão mostrados na Figura 4.5. Dessa forma, a Figura 4.6 apresenta as razões de ramificação obtidas experimentalmente (β_{exp}) e razões de ramificação obtidas pelos cálculos de Judd-Ofelt (β_{JO}) para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ das amostras vítreas PAN dopadas com 0,5, 2,0 e 5,0 wt% de Nd³⁺.

$$^4 \beta_{exp} = \frac{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}{\sum_i \int I(\lambda) d\lambda}, \text{ no qual } \int \lambda I(\lambda) d\lambda \text{ é a integral sob a área do espectro de emissão calculada}$$

para cada transição e $\sum_i \int I(\lambda) d\lambda$ é a integral sob a área do espectro total de emissão.

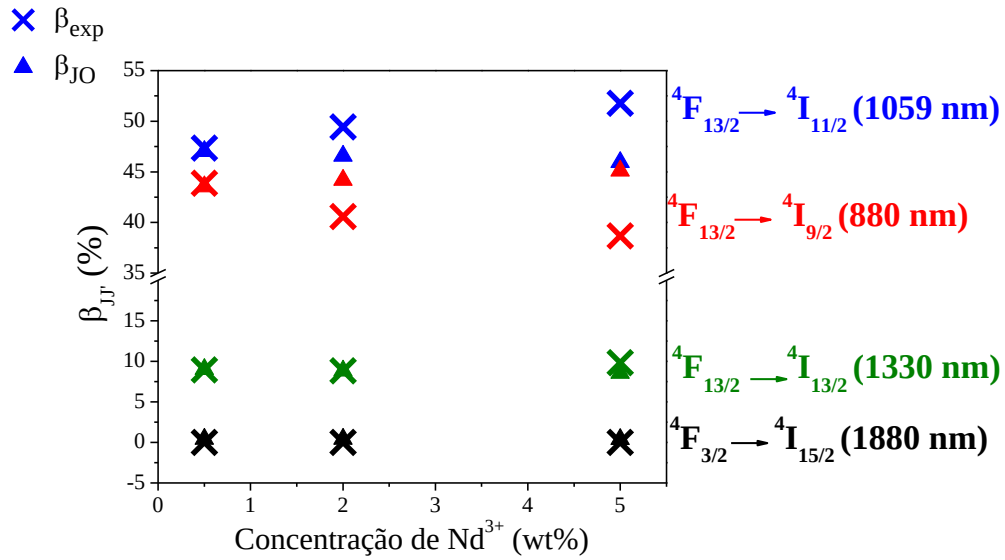


Figura 4.6: Razões de ramificação obtidas experimentalmente, β_{exp} (X) e razões de ramificação obtidas pelos cálculos de Judd-Ofelt, β_{JO} (▲), para as amostras vítreas PAN dopadas com 0,5, 2,0 e 5,0 wt% de Nd³⁺.

Na Figura 4.6 pode-se notar que as razões de ramificações calculadas pela teoria de Judd-Ofelt, β_{JO} , e a partir do espectro de emissão, β_{exp} , apresentam resultados um pouco diferentes, para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1059 nm) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (880 nm) das amostras mais dopadas, de 2,0 wt% e 5,0 wt% de Nd³⁺. Esta diferença nos valores pode ser atribuída a uma diminuição na probabilidade da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (portanto, menores valores para β_{exp} , conforme Figura 4.6), ocasionada pelo eficiente processo de reabsorção do estado fundamental ($^4I_{9/2}$) após a emissão. A teoria de Judd-Ofelt não leva em conta processos como este, daí a razão de se obter essas diferenças entre os dois métodos. Porém para baixas concentrações como é o caso da amostra dopada com 0,5 wt% de Nd³⁺, pode-se verificar que os resultados se encontram bem próximos, com um erro de apenas 2%. Isto porque para baixas concentrações a probabilidade de reabsorção é muito pequena.

As Figura 4.7 (a) e (b) mostram os valores dos tempos de vida radiativo, τ_{rad} , do nível $^4F_{3/2}$, e dos valores dos tempos de vida obtidos experimentalmente, τ_{exp} . Para determinarmos os valores de τ_{exp} do nível $^4F_{3/2}$, as medidas experimentais foram realizadas usando um laser de Ar⁺ operando em 514,5 nm modulado por um *chopper*, cuja frequência foi de aproximadamente 300 Hz.

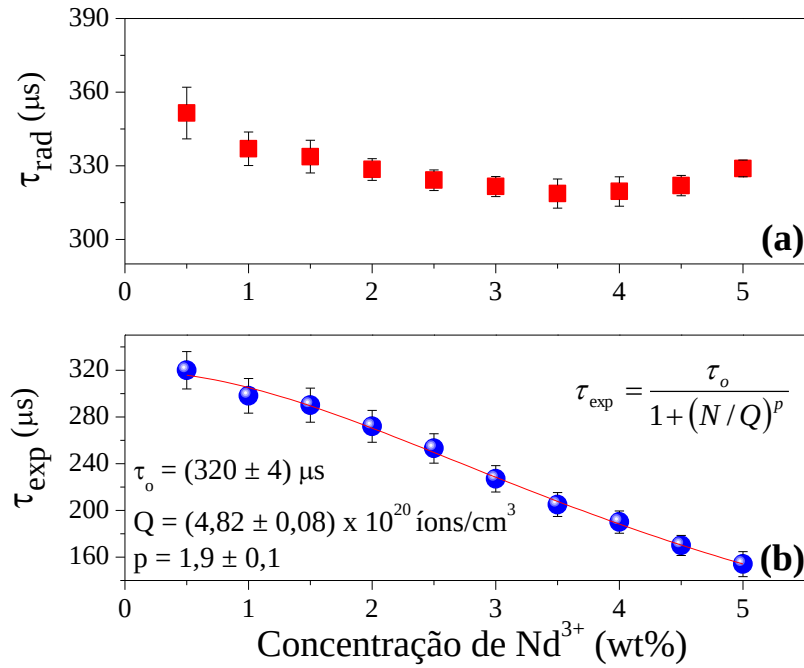


Figura 4.7: Dependência do tempo de vida radiativo, (a) τ_{rad} , bem como o tempo de vida total, (b) τ_{exp} (medido experimentalmente em 514 nm) a partir do nível $^4F_{3/2}$ em função da concentração de íons de Nd³⁺ inseridos na matriz vítrea PAN. A linha sólida em (b) representa o ajuste teórico realizado através da Equação (2.20)

Como pode ser observado na Figura 4.7 (a), o decaimento radiativo do estado $^4F_{3/2}$ é lento ($\sim 328 \mu s$) comparado com os tempos de vida de níveis com transições permitidas por regras de seleção. Isso se deve à proibição de transições de dipolo elétrico pelas regras de seleção: $\Delta J = 0, \pm 1$ e para o alto *gap* de energia que há entre o nível $^4F_{3/2}$ e os próximos níveis que estão abaixo.

Pode-se observar na Figura 4.7 (a) que para a amostra com menor concentração de Nd³⁺ (0,5 wt%) o valor do τ_{rad} é um pouco mais elevado em comparação aos outros valores, isto provavelmente deve-se ao fato do erro contido no espectro de absorção óptica medido, já mencionado anteriormente. Para as demais concentrações, pode-se observar uma leve queda nos valores em função da concentração, fato que pode ser explicado devido à interação entre íons de Nd³⁺, que tratam-se de processos não radiativos e que não são levados em conta na teoria de Judd-Ofelt; ou até mesmo pelo fato dos erros experimentais que se obtém na aquisição das medidas dos espectros de absorção óptica. Porém, deve-se notar que este decréscimo no valor de τ_{rad} é bem pequeno (em torno de 10 %), o que encontra-se dentro do erro esperado no cálculo de

Judd-Ofelt. Este fato é bom, uma vez que se espera que τ_{rad} não varie quando se trabalha com concentrações não muito altas de dopante.

Quanto aos valores de τ_{exp} medidos experimentalmente, é sabido que a concentração é inversamente proporcional à distância entre íons, quando inseridos dentro de um determinado volume material. Portanto, pode-se afirmar que quanto maior a concentração de íons no material, menor será a distância entre eles. Essa diminuição da distância entre os íons aumenta a probabilidade de interação entre eles. Essas possíveis interações podem causar transferência de energia, por exemplo, do tipo relaxação cruzada, que aumentam as taxas de transições não radiativas diminuindo assim as radiativas. Este comportamento pode ser observado na Figura 4.7 (b), em que o tempo de vida decresce com o aumento da concentração de íons de Nd³⁺ inseridos na matriz vítrea. A probabilidade de ocorrer os processos de relaxações cruzadas entre os níveis (⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2}) → (⁴I_{15/2}, ⁴I_{15/2}) e/ou (⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2}) → (⁴I_{13/2}, ⁴I_{15/2}) [144, 145] tornam-se maiores a medida que se tem um aumento na concentração de íons de Nd³⁺, e este processo constitui um meio de perda para o nível ⁴F_{3/2}, ocasionando o decréscimo em seu tempo de vida.

O processo de relaxação cruzada é um exemplo de processo de transferência de energia não radiativa via dipolo-dipolo. De acordo com a teoria Förster-Dexter [81, 82], a taxa de transferência de dipolo-dipolo diminui inversamente com a sexta potência da distância entre os centros de interação. Assim, as taxas médias para os processos de relaxação cruzada aumentam rapidamente à medida que a concentração de Nd³⁺ aumenta, resultando em redução na eficiência de luminescência, fenômeno este conhecido como supressão da luminescência.

A linha sólida mostrada na Figura 4.7 (b) representa o ajuste dos dados experimentais usando a equação empírica (2.20), no qual o valor obtido para concentração de supressão crítica, Q (ou seja, a concentração em que o tempo de vida decai para a metade do seu valor quando a concentração tende a zero) para o vidro PAN dopado com Nd³⁺ foi: $Q = (4,8 \pm 0,8) \times 10^{20}$ íon/cm³. De acordo com dados colhidos na literatura tem-se que a concentração de supressão para amostras vítreas fosfatos podem variar entre 3,9 a 8,6 x 10²⁰ íon/cm³ de neodímio [25]. Assim, o valor encontrado para o vidro da matriz PAN está em bom acordo com os valores da literatura. O valor encontrado para o τ_0 (tempo de vida no limite da menor concentração, no qual leva-se em consideração o tempo radiativo e a relaxação multifônnon da matriz) de 320 μ s, também está em bom acordo com vidros fosfatos encontrados na literatura [115]. Já o

parâmetro p indica o número de íons envolvidos no processo de supressão, que para o caso do íon de Nd³⁺ já é sabido que este valor é de aproximadamente 2 [25], o que se encontra em bom acordo com o valor encontrado de 1,94 através do ajuste dos dados da Figura 4.7 (b).

4.3 Eficiência Quântica de Luminescência

Há várias dificuldades envolvidas na determinação experimental da eficiência quântica. Dentre os métodos experimentais mais utilizados pode-se citar o método da esfera integradora cuja desvantagem é a imprecisão nos resultados obtidos e dificuldade para realização das medidas, uma vez que o experimento em questão é bastante complexo. Portanto para uma melhor confiabilidade dos resultados e também para uma questão de comparação, utilizamos dois métodos para calcular a eficiência quântica de luminescência, que foram a técnica de lente térmica usando uma amostra referência, que já foi realizado e se encontra na referência [144], e o método do tempo de vida normalizado (*Normalized Lifetime*), que será discutido à seguir.

Para calcular a eficiência quântica de luminescência do vidro PAN dopado com Nd³⁺ utilizando o método do tempo de vida normalizado, determinou-se os valores de $\langle\lambda_{em}\rangle$ através dos espectros de emissão no infravermelho. Para determinar os valores de η mediu-se Θ^5 e os tempos de vida para todas as concentrações num único comprimento de onda de excitação. Neste caso, foi tomado o cuidado de trabalhar num regime de potência onde não existissem efeitos não lineares, tais como conversão ascendente de energia e saturação da absorção [113, 146, 147]. Portanto, comportamentos lineares de θ (diferença de fase obtida no experimento de lente térmica) com P_e (potência de excitação) foram observados em todas as medidas.

Dessa maneira, de posse dos dados de lente térmica [144], e dos tempos de vida (Figura 4.7), obteve-se o gráfico de Θ versus $\Gamma(N_t)$ em função da concentração de Nd³⁺, que se encontra ilustrado na Figura 4.8. A concentração de dopante variou de 0,5 à 5,0 wt%. Como esperado pela equação $\Theta = C[1 - (\eta_R \langle\lambda_{em}^{-1}\rangle \lambda_{exc}) \Gamma(N_t)]$, os dados experimentais ajustam bem com uma linha reta, validando a suposição que C e $\langle\lambda_{em}\rangle$ são constantes (ou seja, independente da concentração).

⁵ Estes valores já foram obtidos pela técnica de lente térmica e encontram-se nas referências [94] e [144].

Embora a escolha da amostra referência seja arbitrária (aquela com tempo de vida τ_R e eficiência quântica η_R , onde R designa amostra “referência”), foi escolhida como referência a amostra com menor concentração. Consequentemente, a amostra com $\Gamma = 1$ tem maior η e menor Θ .

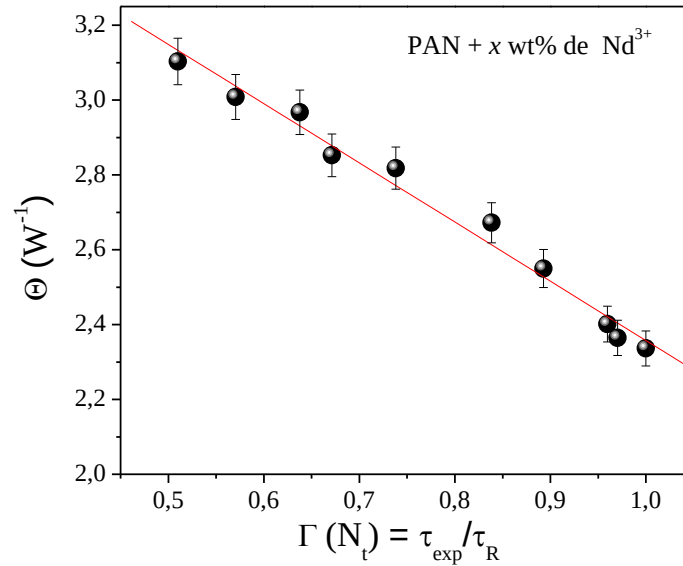


Figura 4.8: Gráfico dos valores de Θ obtidos pela lente térmica em função do razão entre os tempos de vida obtidos experimentalmente normalizados pelo tempo de vida da amostra menos concentrada (amostra referência), τ_R , para o vidro PAN dopado com Nd³⁺. A linha é o ajuste linear. O comprimento de onda de excitação foi de 514 nm.

Com a realização do ajuste linear dos dados experimentais da Figura 4.8 encontrou-se o valor de $C = 3,94 \text{ W}^{-1}$ e $\eta_R = 0,92$. O valor de η também pode ser determinado através da LT usando o valor encontrado de Θ , sem a necessidade de uma amostra referência, caso o fator C , ou seja, K e ds/dT forem conhecidos. No entanto, quando se trata de um material novo, onde C não é disponível na literatura, o método NL para determinar η é atrativo porque ele permite a determinação de η e também de ds/dT (por meio de C), à partir do ajuste linear dos dados experimentais de Θ versus Γ . Em contrapartida a principal desvantagem do método NL é a necessidade de um conjunto de diferentes concentrações de dopantes terras raras, com variação significativa nos tempos de vida.

Uma vez tendo determinado o valor de C através do ajuste dos dados da Figura 4.8, é possível determinar então ds/dT , uma vez que o valor de K para o vidro PAN já é conhecido e vale $(5,9 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ W/cmK}$ [144]. Dessa maneira, como

$C = (K\lambda_p)^{-1}(ds/dT)$, temos que $ds/dT = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valor este que encontra-se em bom acordo com aquele já determinado utilizando a técnica de lente térmica pelo método da amostra referência ($ds/dT = 1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [144].

Através dos valores de τ_{exp} e τ_{rad} ⁶ também foi possível determinar os valores da eficiência quântica de luminescência (η_{cal}) para as diferentes concentrações de Nd³⁺ imersos na matriz vítrea PAN, utilizando a expressão $\eta_{cal} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}$. Estes valores encontram-se na Figura 4.9, juntamente com os valores de η calculados utilizando outros dois métodos, através da técnica de lente térmica.

Dessa maneira, tendo calculado o valor da eficiência através da teoria de Judd, η_{cal} , e posteriormente através do método NL, η_{NL} , bem como pelo método da lente térmica por amostra referência, η_{LT} [144], é possível fazer uma comparação entre os mesmos, que estão apresentados na Figura 4.9. Através dos métodos que utilizamos neste trabalho e comparando-os com o método da lente térmica pela amostra referência, já realizado, podemos concluir que os resultados de η_{LT} , η_{NL} e η_{cal} corroboram muito bem entre si.

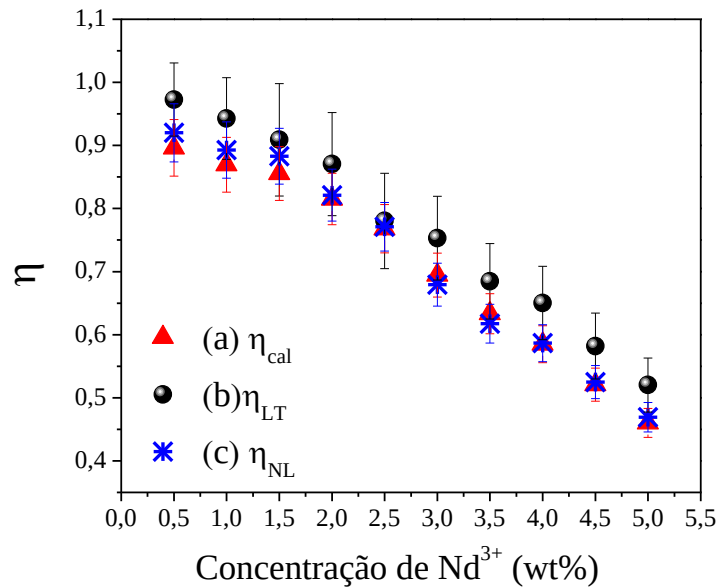


Figura 4.9: Valores das eficiências quântica de luminescência calculadas através dos cálculos de Judd-Ofelt (a) η_{cal} , do método de lente térmica usando a amostra referência (b) η_{LT} [144], e o método “normalized lifetime” (c) η_{NL} , para a amostra vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Nd³⁺.

⁶ Esses valores foram obtidos pelos cálculos de Judd-Ofelt e estão na Figura 4.7 (a).

Analisando a Figura 4.9, pode-se observar que à medida que se tem um aumento na concentração de neodímio, há um decréscimo na eficiência quântica (η), ou seja, para baixas concentrações o valor de η se aproxima da unidade. Normalmente espera-se que a eficiência quântica seja favorecida ao aumentar a concentração de íons em um meio hospedeiro, pelo fato de aumentar a concentração do agente absorvedor/emissor provocando, desta forma, uma forte emissão na transição radiativa. Porém, existe o fato da ocorrência de transições não radiativas ou decaimentos não radiativos que são atribuídos às interações entre íons muito próximos, que inibem as transições radiativas. Uma das possíveis interações ocorre geralmente na forma de relaxação cruzada, na qual um íon de neodímio que se encontra inicialmente no estado $^4F_{3/2}$, transfere parte de sua energia para outro íon que se encontra no estado fundamental [11]. Este processo de transferência de energia é amplificado com o aumento da concentração de íons de neodímio na amostra, o que diminui a eficiência quântica para altas concentrações de dopantes.

Conhecendo os valores de eficiência quântica de luminescência e dos tempos de vida da matriz PAN dopada com neodímio é possível calcular a taxa de decaimento não radiativo para estas amostras. Sabe-se que a taxa de decaimento total, W_{total} , a partir do nível $^4F_{3/2}$ é dada por [7, 148]:

$$W_{total} = W_{rad} + W_{nr}. \quad (4.1)$$

No qual W_{rad} é a taxa de decaimento radiativo e W_{nr} é a taxa de decaimento não radiativo. Experimentalmente, W_{total} é determinada através das medidas de tempo de vida de luminescência da amostra, após esta ter sido excitada. Dessa forma tem-se que:

$$W_{total} = \frac{1}{\tau_{exp}}; \quad (4.2)$$

sendo τ_{exp} o tempo de vida medido experimentalmente. A taxa de decaimento radiativo, W_{rad} , é dada por: $W_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}}$, onde o τ_{rad} é o tempo de vida radiativo que encontramos através do método de Judd-Ofelt. Dessa forma podemos escrever que:

$$W_{nr} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}}. \quad (4.3)$$

A taxa de decaimento não radiativo total determinada acima é decorrente da soma da contribuição devido a todos os possíveis processos não radiativos que podem ocorrer: $W_{nr} = W_{mf} + W_{CAE} + W_{Nd} + W_{OH} + W_{imp}$, onde W_{mf} se refere ao processo de relaxação multifônon, W_{CAE} é a perda por conversão ascendente de energia, W_{Nd} é transferência de energia entre os íons terras raras, geralmente atribuído a processos de relaxação cruzada. Estes três primeiros termos são perdas intrínsecas da amostra, os quais dependem da estrutura e composição do vidro, bem como da quantidade de dopante (íons de terra rara) que é inserido na mesma. Os outros dois termos representam perdas não radiativas devido a impurezas que entram durante o preparo e processamento do vidro, especificamente interação do íon com grupos de hidroxila OH^- (W_{OH}), bem como impurezas como metais de transição e/ou íons terras raras (W_{imp}). No entanto, vale ressaltar que o termo W_{mf} não depende da concentração de íons terras raras inserido na matriz. Já os termos W_{OH} e W_{imp} , relacionados com as impurezas que podem surgir na fabricação do vidro, a princípio não estão relacionados com a quantidade de íons terras raras contidos na matriz. Por outro lado, estudos tem mostrado que a perda por processos não radiativos através dos radicais OH^- , por exemplo, pode ser intensificada quando se aumenta a concentração de dopante [79].

Para uma explicação da diminuição do tempo de vida de luminescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em função da concentração de Nd³⁺, levaremos em conta a taxa de decaimento não radiativo, W_{nr} . Portanto, conhecendo os tempos de vida experimental e radiativo determinamos a taxa de decaimento não radiativo das amostras tratadas aqui. A Figura 4.10 apresenta os valores de W_{nr} em função do quadrado da concentração de Nd³⁺ que foram obtidos utilizando a Equação (4.3), para as amostras da matriz PAN dopada com concentrações crescentes de Nd³⁺.

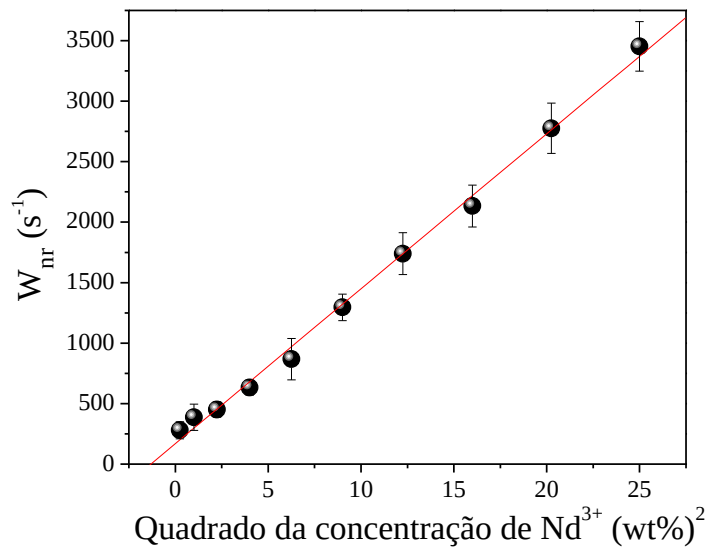


Figura 4.10: Taxa de decaimento não radiativo em função da concentração ao quadrado de neodímio para a matriz PAN. A linha sólida representa um ajuste linear.

Observando a Figura 4.10 pode-se notar que há um aumento na taxa de decaimento não radiativa, W_{nr} (de 280 à 3450 s^{-1}), em função do aumento na concentração de Nd^{3+} , e que W_{nr} apresenta uma dependência quadrática em função da concentração de Nd^{3+} como mostrado na Figura 4.10. Esta característica, no entanto, pode ser analisada utilizando o modelo de Förster-Dexter [81, 82], que atribui o mecanismo de transferência de energia dominante às interações dipolo-dipolo e é proporcional ao inverso da sexta potência da distância que separa dois íons de Nd^{3+} (conforme Equação (2.21)) e, consequentemente, com a concentração ao quadrado.

Uma maneira de avaliar se a transferência de energia que ocorre entre os íons de Nd^{3+} na matriz PAN é devido às interações dipolo-dipolo, é calculando o raio crítico ou o raio de Förster, R_C , dado pela Equação (2.27). Dessa maneira, tendo calculado a integral de sobreposição relativa aos espectros de seção de choque de absorção e emissão para a amostra PAN dopada com 2,0 wt% de Nd^{3+} (Figura 4.11), conhecendo o índice de refração do vidro PAN e considerado o valor da taxa de decaimento radiativo, A_{rad} (obtida através da teoria de Judd-Ofelt, Tabela 4.6), obteve-se que $R_C = 12,4 \text{ \AA}$. Calculado a distância entre os íons de Nd^{3+} utilizando a equação: $r = (3/4\pi N_t)^{1/3}$, considerando 2,0 wt% de íons de Nd^{3+} , temos que $r = 10,5 \text{ \AA}$. Lembrando que o raio crítico, R_C , corresponde ao valor onde a eficiência da transferência de energia do íon

doador para o íon aceitador é de 50% e os outros 50% são na forma de decaimento luminescente, podemos concluir que a transferência de energia entre íons de Nd³⁺ mesmo para concentrações menores (2,0 wt%) é altamente provável de ocorrer uma vez que a distância média entre os íons de Nd³⁺ é menor que o raio crítico de Förster.

É importante lembrar aqui que a integral de sobreposição $\int \sigma_{em}^D(\lambda) \sigma_{abs}^X(\lambda) d\lambda$ que foi utilizada para o cálculo do raio crítico, corresponde à transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ do espectro de absorção e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ relativa ao espectro de emissão. A Figura 4.11 mostra a sobreposição dos espectros de emissão e absorção relativas às transições citadas acima para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Nd³⁺.

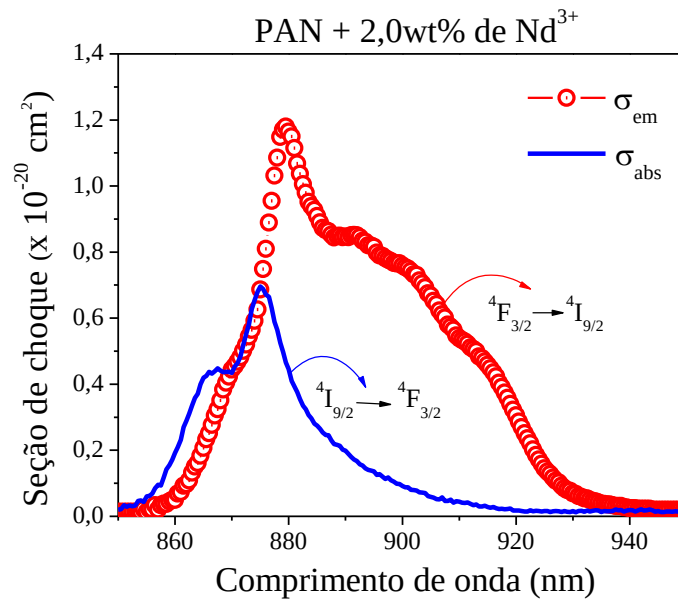


Figura 4.11: Sobreposição dos espectros de seção de choque de absorção, σ_{abs} , corresponde a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ e seção de choque de emissão σ_{em} , corresponde a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Nd³⁺.

Os processos de transferência de energia não radiativa via dipolo-dipolo podem ser por transferência direta entre doador e aceitador, incluindo o processo de relaxação cruzada, ou migração de energia [92]. No caso dos processos de transferência direta, como os processos de relaxação cruzada, tem-se um aumento na taxa de decaimento não radiativo à medida que se tem um crescimento na concentração de Nd³⁺.

No caso de migração um íon transfere a sua energia ressonantemente para um outro íon, que pode transferir novamente para um outro até que a energia migrante aleatoriamente é absorvida por um centro de supressão de luminescência.

Neste âmbito, o aumento na concentração de Nd³⁺ não só está relacionado com o aumento de processo de relaxação cruzada, mas também traz um aumento nas perdas com relação aos radicais de OH⁻. No caso particular de vidros fosfatos, estes radicais constituem um canal importante para supressão da eficiência de luminescência. No entanto, esta perda através destes pode ser intensificada quando se aumenta a concentração de dopante. Isso porque a migração de energia entre os íons é intensificada em função do aumento da concentração, permitindo uma circulação de energia mais rápida, aumentando consequentemente a transferência de energia para grupos OH⁻, fazendo com que para altas concentrações o efeito seja mais intenso. Em outras palavras, a migração da energia não provoca a supressão de luminescência em si, mas ela acelera processos de transferência de energia entre os íons ao permitir a circulação de energia de excitação para sítios onde a extinção ocorre de maneira mais rápida [79].

Outro caminho para perdas em vidros dopados com Nd³⁺ é referente a processos de conversão ascendente de energia (CAE). Os principais mecanismos que geram CAE são absorções do estado excitado (AEE) e a conversão ascendente por transferência de energia ou ETU (do inglês “*Energy Transfer Upconversion*”) [145], conforme já discutido e detalhado na seção 2.4.2.1. Dessa maneira, os processos de conversão ascendente de energia relacionados com essas transições são importantes para a descrição das perdas não radiativas do nível ⁴F_{3/2}, desde que elas levem à redução do ganho e à geração de calor no meio. No caso da AEE, as perdas devido a este processo foram analisadas através do experimento de absorção do estado excitado e serão detalhadas e discutidas logo adiante na próxima seção.

Portanto, essa somatória de perdas por processos de transferência de energia devido ao aumento de concentração de Nd³⁺ pode ser uma das causas do aumento na taxa de decaimento não radiativo, W_{nr}.

4.4 Absorção do Estado Excitado (AEE)

Para a medida e análise de AEE, aqui neste trabalho usou-se a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺. O objetivo principal dessas medidas é o de avaliar se, e quanto de perdas por absorção do estado excitado está influenciando as emissões em 880 nm, 1059 nm e 1330 nm no nosso sistema vítreo. O ganho é definido aqui como

a diferença entre os espectros de seção de choque de absorção, seção de choque de emissão e de absorção do estado excitado. Assim, no espectro, as emissões e as absorções à partir do estado fundamental tem sinal positivo, enquanto que as absorções de estado excitado, que caracterizam as perdas, são observadas com sinal negativo.

Para a análise dos resultados as medidas foram divididas em dois domínios diferentes. O primeiro corresponde à região entre 400 nm e 800 nm. Nesta região, para o Nd³⁺, há somente absorção do estado fundamental e absorção do estado excitado, portanto a Equação (3.20) se reduz somente à $\sigma_{abs}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda)$. No segundo domínio correspondente à região entre 850 nm à 1500 nm, tem-se tanto a absorção do estado fundamental, a emissão e também a absorção do estado excitado. Portanto, neste caso tem-se que $\sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda)$ da Equação (3.20).

Dessa maneira, excitando-se a amostra dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺ em 800 nm com um laser de Ti:Safira, o nível metaestável $^4F_{3/2}$ é ocupado e como seu tempo de vida é suficientemente longo ($\sim 300 \mu s$), o feixe de prova proveniente da lâmpada⁷ (que se propaga na direção contrária ao feixe de excitação sobre a amostra), é absorvido em diferentes comprimentos de onda excitando os íons a estados de mais alta energia. A Figura 4.12 indica como funciona o processo.

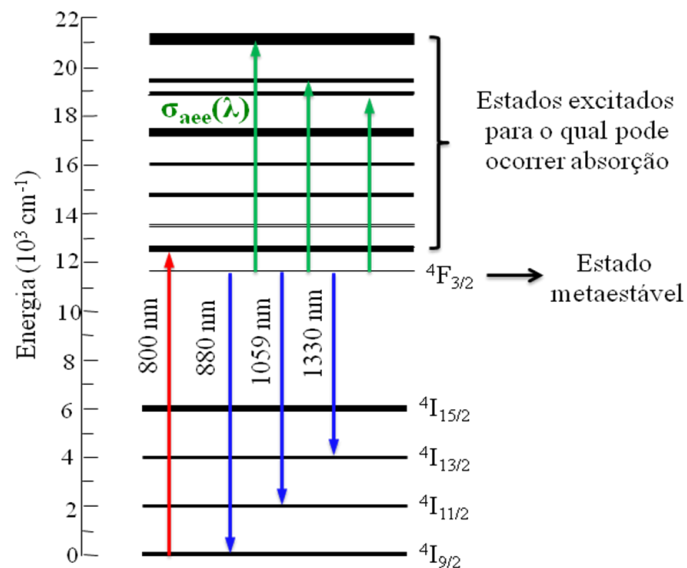


Figura 4.12: Diagrama esquemático com as emissões do íon Nd³⁺ bem como as absorções de estado excitado a partir do nível $^4F_{3/2}$ (estado metaestável).

⁷ Aqui vale ressaltar que a potência do laser de excitação usado é bastante alta, ~ 1 Watt, em comparação com a potência da lâmpada usada como feixe de prova.

Conforme pode ser visto na Figura 4.12, na região espectral correspondente entre 850 nm e 1500 nm observa-se emissões em 880 nm, 1059 nm e 1330 nm juntamente com as absorções provenientes do estado excitado, que veremos logo adiante.

4.4.1 Região entre 400 nm e 800 nm

Para calibrar o espectro de absorção do estado excitado obtido experimentalmente, em seção de choque, considera-se um domínio de comprimento de onda ($\lambda_1; \lambda_2$) de uma transição de absorção a partir do estado fundamental. Se o espectro de seção de choque de absorção do estado fundamental, $\sigma_{abs}(\lambda)$, é conhecido, fica fácil de calcular o coeficiente de proporcionalidade, A, necessário para a calibração a partir de uma simples integração de $\sigma_{abs}(\lambda)$ e do espectro bruto obtido no experimento de AEE.

Sendo assim, utilizando como base a Equação (3.24) dada por:

$$\sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda) = \frac{1}{AN_2l} \frac{\Delta I_{com}(\lambda)}{I_{sem}(\lambda)}, \text{ e considerado que para a região entre 400}$$

nm e 800 nm não há emissão, ou seja, $\sigma_{em}(\lambda) = 0$, temos que:

$$\frac{1}{AN_2l} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta I_{com}(\lambda)}{I_{sem}(\lambda)} d\lambda}; \quad (4.4)$$

onde $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta I_{com}(\lambda)}{I_{sem}(\lambda)} d\lambda$ é obtida através do espectro de absorção do estado excitado, e

$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$ é obtido a partir do espectro de seção de choque de absorção, já mostrado

anteriormente, para cada transição correspondente do Nd³⁺. Dessa maneira obtêm-se $1/AN_2l$ em 10^{-20} cm^2 , e multiplicando este valor encontrado no espectro obtido experimental da absorção do estado excitado (em unidades arbitrárias) é possível transformá-lo em unidades de seção de choque (10^{-20} cm^2).

Para a realização da calibração, foi utilizado as áreas das seções de choque de absorção do estado fundamental, $\sigma_{abs}(\lambda)$, e estado excitado, $\sigma_{aee}(\lambda)$, das transições $^4I_{9/2} \rightarrow$

$^4G_{9/2} + ^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}; ^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}; ^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$. O fator de proporcionalidade pode então ser determinado para diferentes transições, a fim de se diminuir o erro obtido na secção de choque de absorção do estado excitado. Para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Nd³⁺, o desvio em relação à média feita para o valor de $1/AN_2I$ foi de 10 %.

A Figura 4.13 apresenta o espectro de absorção do estado excitado, representado pela parte negativa, calibrado em secção de choque obtido experimentalmente para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺.

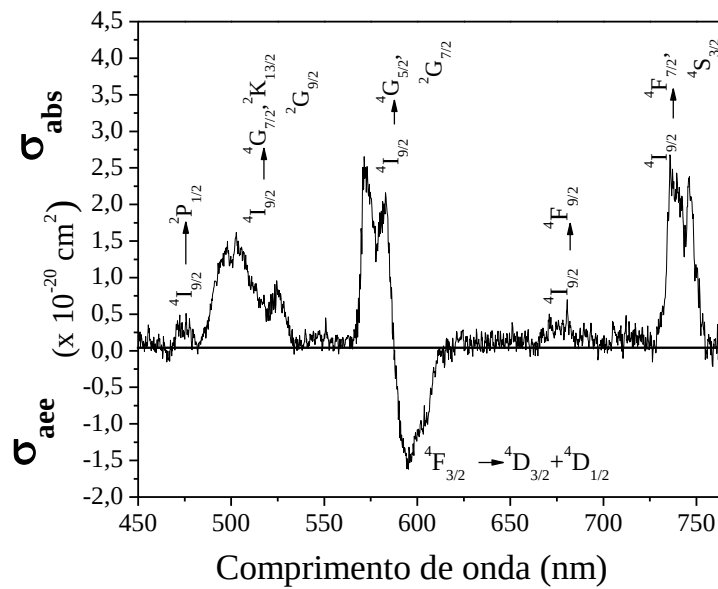


Figura 4.13: Espectro da secção de choque de absorção do estado fundamental, $\sigma_{abs}(\lambda)$, e do estado excitado, $\sigma_{aee}(\lambda)$, para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺.

Na Figura 4.13 é mostrado tanto o espectro relativo à secção de choque decorrente do estado excitado, σ_{aee} , quanto à secção de choque do estado fundamental, σ_{abs} . No entanto pode-se ver que a maior parte das transições são oriundas somente do estado fundamental. Uma única transição existente entre a região de 580 e 610 nm apresenta uma forte absorção do estado excitado relativa à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4D_{3/2} + ^4D_{1/2}$, cujo valor encontrado no pico foi de $\sigma_{aee} = 1,53 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Assim a ocorrência desta AEE não afeta de modo significativo nas aplicações mais utilizadas dos materiais dopados com neodímio, tais como lasers de estado sólido e amplificadores ópticos. Porém, por outro lado, nesta região, conforme já discutido anteriormente, o íon de neodímio pode operar como um eficiente absorvedor da radiação solar. Dessa forma, a

AEE pode ser prejudicial para novas aplicações que vem se destacando e se tornando de grande relevância, como por exemplo, lasers com bombeamento através da luz solar e células solares, que têm atraído a atenção como uma nova fonte de energia renovável [28, 131, 132, 149].

Um caminho para aplicação de lasers bombeados com luz solar, talvez a mais ambiciosa no que diz respeito a ajudar a atender as necessidades energéticas do planeta, é colocá-los no espaço. A ideia envolve a colocação de grandes conjuntos de células solares no espaço e irradiar a energia gerada para a Terra, onde esta é colhida por enormes coletores [150]. Entretanto, um grande problema é a eficiência destes sistemas, ou seja, para usar a energia proveniente de um laser com bombeamento solar torna-se necessário simplificar o processo de conversão de energia e reduzir as perdas para que se obtenha mais energia para fora do sistema. Neste âmbito as perdas por AEE na região em torno de 580 nm pode vir a ser um grande inconveniente para tais sistemas.

4.4.2 Região entre 850 nm e 1500 nm

Dentro do domínio espectral correspondente entre 850 nm e 1500 nm para o íon Nd³⁺, temos as emissões em 880 nm (transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), 1059 nm (transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e 1330 nm (transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) já vistas anteriormente, bem como a absorção do estado fundamental (transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$) em torno de 880 nm, juntamente com as absorções provenientes do estado excitado. Assim tem-se que: $\sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda)$. Logo, neste domínio o maior interesse é avaliar se há perdas por absorção do estado excitado que influenciam as emissões em 880, 1059 e 1330 nm no nosso vidro. Novamente a excitação foi feita em 800 nm.

Porém, as emissões de maior interesse tecnológico do Nd³⁺ são aquelas em torno de 1059 nm e 1330 nm. A primeira encontra várias aplicações médicas e odontológicas (lasers de baixa potência), em espectroscopia óptica e processamento de materiais (lasers de média e alta potência), e a segunda foi originalmente estudada com o intuito de se expandir a janela de amplificação óptica de telecomunicações, em associação com amplificadores de érbio. No entanto, estas emissões podem ser comprometidas por processos de absorção do estado excitado, que constituem canais de perdas do nível metaestável $^4F_{3/2}$.

Uma vez que os níveis finais mais energéticos se encontram muito próximos em energia uns dos outros, após a excitação os íons podem retornar ao nível metaestável $^4F_{3/2}$ através de decaimento multifônon. Em matrizes com alta energia de fônons, que é o caso de matrizes vítreas fosfatos o decaimento multifônon torna-se mais propenso. No entanto, esse retorno é acompanhado pela geração de calor no material, o que também é uma característica desfavorável para a ação laser. Em matrizes com baixa energia de fônons, observa-se também emissão radiativa na região do verde e do amarelo, através do processo de conversão ascendente de energia [149].

A Figura 4.14 (a) apresenta o espectro de absorção do estado excitado ($\Delta I/I$) obtido experimentalmente para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺, no qual é composto pela absorção do estado fundamental ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$) em torno de 880 nm, pelas absorções de estado excitado ($^4F_{3/2} \rightarrow ^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^4G_{11/2}$), ($^4F_{3/2} \rightarrow ^2K_{13/2} + ^4G_{9/2}$) e ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$), e pelas emissões ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) em 875 nm, ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) em 1059 nm, e ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) em 1330nm, conforme pode ser visto no diagrama da Figura 4.14 (b). Para efeito de comparação das formas espectrais e posterior calibração do espectro de AEE ($\Delta I/I$) também foram medidos os espectros de emissão, já mostrados anteriormente, juntamente com os resultados de Judd-Ofelt (ver Figura 4.5).

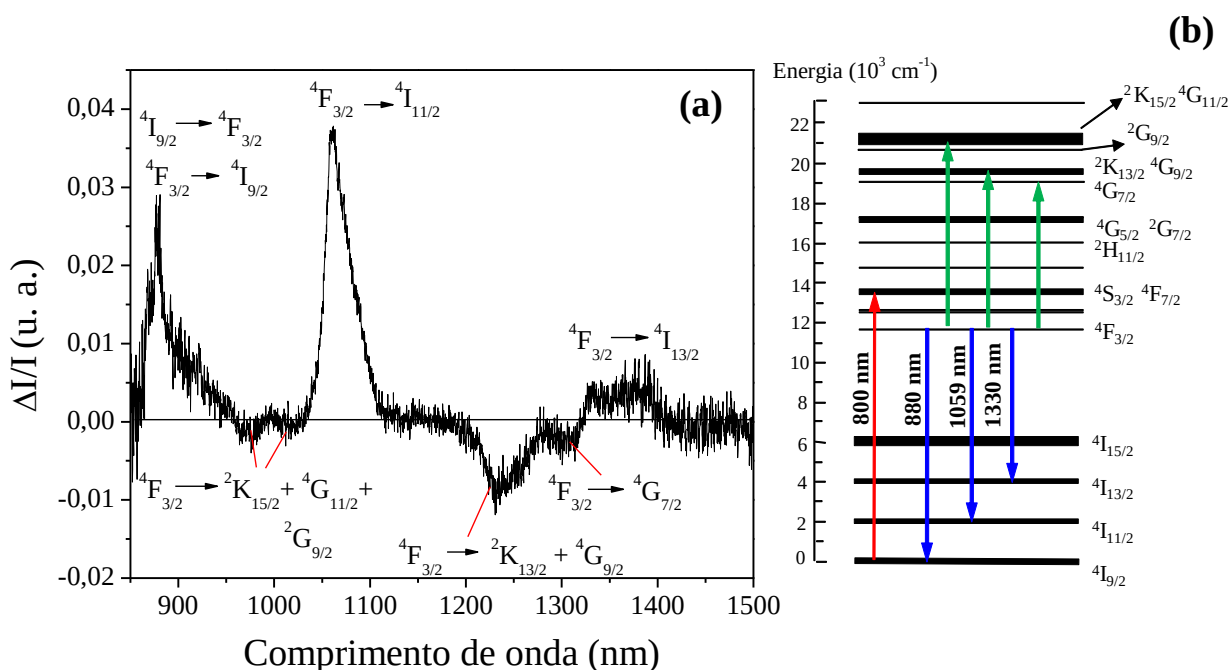


Figura 4.14: (a) . Espectro de absorção do estado excitado ($\Delta I/I$) obtido experimentalmente para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺. **(b)**. Diagrama dos níveis de energia, indicando as emissões e as absorções do estado excitado a partir do nível $^4F_{3/2}$ do íon de Nd³⁺.

O espectro de AEE foi calibrado em unidades de seção de choque, como descrito anteriormente. Considerando-se que na região espectral entre 850 nm e 920 nm não existe nenhuma absorção de estado excitado, o espectro de $\Delta I/I$ nesta região é composto apenas pela absorção de estado fundamental e emissão. Assim, o espectro de absorção de estado fundamental, medido em um espectrofotômetro comercial, é subtraído do espectro de $\Delta I/I$ e, conseqüentemente, obtém-se apenas a contribuição da emissão. A seção de choque de emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$ pode ser calculada utilizando-se o tempo de vida radiativo do nível $^4F_{3/2}$ e a expressão dada pelo método de Fuchtbauer-Lundenburg, segundo a Equação (3.12). Nesse âmbito a Figura 4.15 apresenta o espectro da seção de choque de emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$, para amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺.

Aqui neste trabalho calculamos a seção de choque de emissão somente através do método de Fuchtbauer-Lundenburg. Isso se deve ao fato de que a teoria de McCumber relaciona a seção de choque de emissão com a seção de choque de absorção, tornando necessário a aquisição do espectro de absorção para o cálculo da seção de choque de emissão. Porém para o Nd³⁺ isso não é possível, uma vez que só há absorção para este íon na região em torno de 880 nm. Assim para as demais emissões em 1060 nm e 1330 nm não há possibilidade de calcular a seção de choque de emissão uma vez que o Nd³⁺ não apresenta absorção nestas regiões. Dessa forma, a Figura 4.15 apresenta o espectro da seção de choque de emissão para a amostra PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺, obtidos pelo método de Fuchtbauer-Lundenburg utilizando a Equação (3.12).

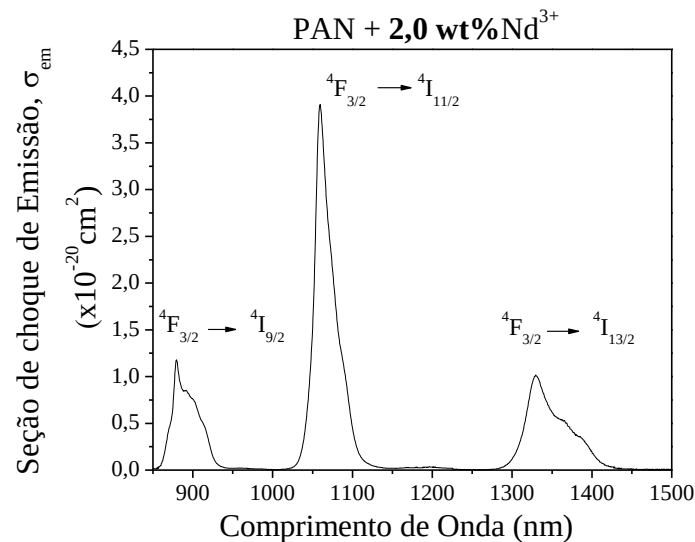


Figura 4.15: Espectro da seção de choque de emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$, para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺, obtido utilizando a equação de Fuchtbauer-Lundenburg [99].

Para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, correspondente a 880 nm, $\sigma_{em}(\lambda) = 1,18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1059 nm), $\sigma_{em}(\lambda) = 3,91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1330 nm), $\sigma_{em}(\lambda) = 1,02 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Estes valores encontram-se em bom acordo com outros vidros fosfatos reportados na literatura [151].

Da mesma maneira que foi realizado para calibrar os espectros obtidos em unidades de seção de choque para a região entre 400 e 850 nm, aqui também usa-se o valor da constante $\frac{1}{AN_2l}$, em 10^{-20} cm^2 . Como não há absorção de estado excitado em 1059 nm e o único nível metaestável é o nível ${}^4F_{3/2}$, pode-se tomar esta emissão como referência para a calibração do espectro da absorção do estado excitado em unidades de seção de choque (cm^2).

Dessa maneira a Figura 4.16 apresenta o espectro calibrado da seção de choque do estado excitado (σ_{aee}) em comparação com espectro da seção de choque de absorção (somente na região de 880nm) e emissão, para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺.

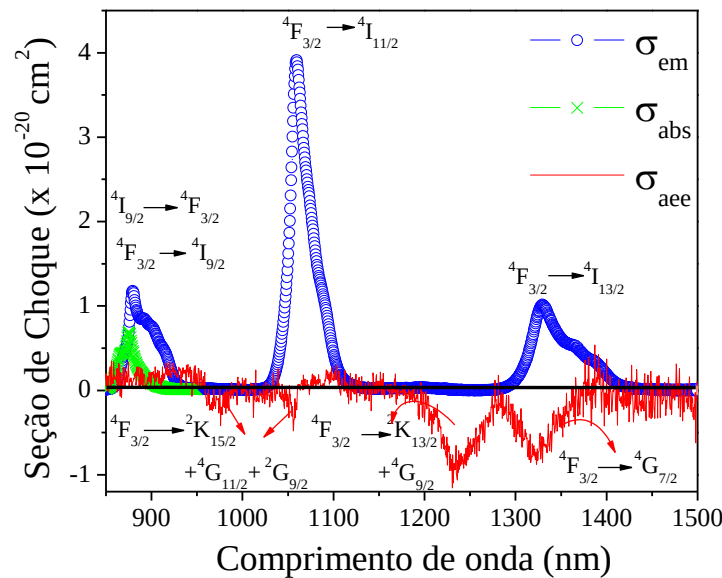


Figura 4.16: Espectro da seção de choque de absorção do estado excitado, σ_{aee} (linha contínua) do estado fundamental, σ_{abs} (cruz) e de emissão, σ_{em} (círculos), para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺.

Na Figura 4.16 observa-se que a banda de emissão em torno de 1059 nm, com largura a meia altura de 25 nm, se superpõe somente uma pequena parte à absorção do

estado excitado até ~1050 nm, onde aparece um pequeno pico (negativo) resultado da AEE. Porém o valor do pico da banda de absorção do estado excitado tem o seu valor uma ordem de grandeza menor ($\sigma_{aee} = 4,0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) em relação à seção de choque de emissão. Assim, mesmo havendo uma superposição de uma parte desta transição com a emissão em 1059 nm, a perda por AEE é desprezível em comparação com a seção de choque de emissão, $\sigma_{em} = 3,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Por outro lado, considerando-se a emissão em torno de 1330 nm, verifica-se através da Figura 4.16 que há uma forte AEE decorrente da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$, no qual $\sigma_{aee} = 0,88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, o que para aplicação de banda larga em telecomunicações ou ação laser neste comprimento de onda leva a um alto impedimento devido a significativa superposição espectral da emissão com absorção do estado excitado. Essa é a razão pela qual materiais dopados com Pr³⁺, com emissão nessa região, são preferidos para essa aplicação [2]. Os valores encontrados para as seções de choque de absorção do estado excitado do vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Nd³⁺, para as transições em torno de 1050 nm e 1330 nm, encontram-se em bom acordo em relação a outros sistemas vítreos (fosfatos, silicatos, fluorozirconato e ZBLAN) reportados da literatura [145, 152, 153].

Também pode ser visto uma AEE em torno de 1230 nm relativa à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^2K_{13/2} + ^4G_{9/2}$, no entanto como nesta região não há emissão, este fato não afeta diretamente em perdas para aplicações de dispositivos ópticos dopados com Nd³⁺.

4.5 Microparâmetros de Transferência de energia (C_{DD} e C_{DA})

Afim de uma melhor compreensão dos mecanismos de transferência de energia que contribuem para a diminuição da eficiência quântica de luminescência na matriz PAN dopada com Nd³⁺ faz-se necessário o cálculo dos microparâmetros de transferência de energia. Dentre estes tem-se o microparâmetro entre íons Doador-Doador (C_{DD}), que está relacionado ao processo de migração de energia, e entre íons Doador-Aceitador (C_{DA}), relacionado aos processos de transferência de energia direta como relaxação cruzada e conversão ascendente de energia. Assim, comparando os valores de C_{DD} e C_{DA} pode-se inferir qual o principal responsável pela supressão na luminescência acarretado pelo aumento de concentração no caso do Nd³⁺.

Para calcular tais microparâmetros é preciso ter obtido os espectros de seção de choque de absorção (σ_{abs}) e emissão (σ_{em}) para o Nd³⁺ imerso na matriz vítrea PAN. Por exemplo, no caso do microparâmetro C_{DD} , este está relacionado com a migração de energia dos íons de Nd³⁺, que ocorre através da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, conforme ilustrado na Figura 4.17. Portanto, a interação entre um íon no estado excitado $^4F_{3/2}$, com outro íon do estado fundamental, $^4I_{9/2}$, faz com que o primeiro ao decair para o nível fundamental de forma não radiativa, transfira sua energia para o segundo, promovendo-o ao nível $^4F_{3/2}$, e assim sucessivamente. Esta migração de energia pode tornar favorável a emissão laser, uma vez que espalha a energia de excitação pela amostra, mas por outro lado, a energia ao migrar pode também ser perdida em defeitos estruturais da própria matriz e isso consistirá em um meio de perda. Vale ressaltar aqui que a migração de energia envolve os mesmos níveis inicial e final, tratando-se de um processo de transferência ressonante, fazendo com que o modelo de Förster-Dexter possa ser aplicado. Neste âmbito, para a migração de energia faz-se necessário os valores de σ_{abs} referentes à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ e σ_{em} da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, que já foram determinados anteriormente, e estão apresentados na Figura 4.11.

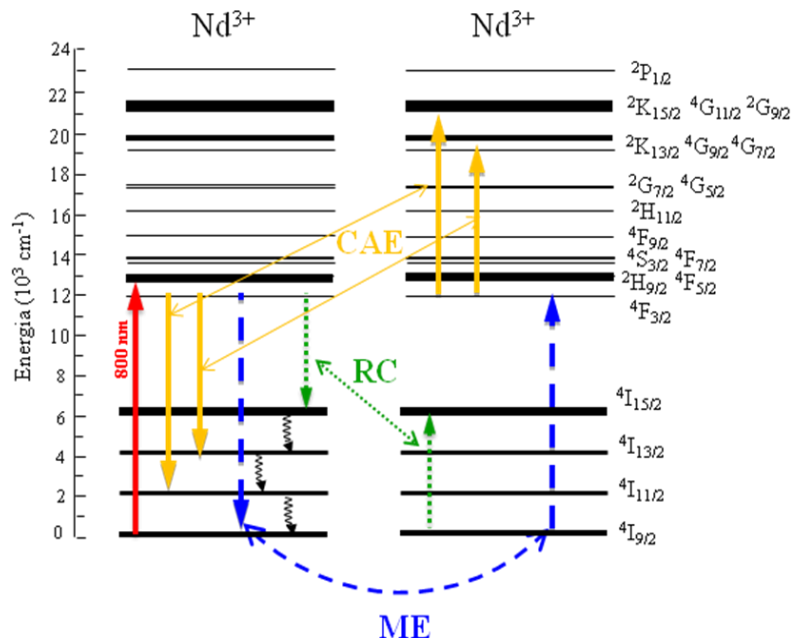


Figura 4.17: Diagrama parcial dos níveis de energia do Nd³⁺ indicando os processos de transferência de energia do tipo ME (migração de energia), RC (relaxação cruzada) e conversão ascendente de energia (CAE).

Já o microparâmetro C_{DA} , como dito, está relacionado com os processos de relaxação cruzada e conversão ascendente de energia. Para o Nd³⁺ a transferência de energia relacionada com a relaxação cruzada provoca uma perda de população do nível emissor ${}^4F_{3/2}$ através da via ${}^4F_{3/2}; {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}; {}^4I_{15/2}$. Como a diferença de energia entre os níveis ${}^4I_J$ é pequena (necessita-se somente de dois fônons para o decaimento, uma vez que a energia de fônon da matriz PAN que é de $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$), a maior parte da energia é transferida para a rede de forma não radiativa, o que pode constituir um significativo meio de perda do nível ${}^4F_{3/2}$.

Para o microparâmetro C_{DA}^{CAE} , relacionado aos processos de conversão ascendente de energia, as transições relacionadas são: $({}^4F_{3/2}, {}^4F_{3/2}) \rightarrow ({}^4I_{11/2}, {}^2G_{9/2})$ e $({}^4F_{3/2}, {}^4F_{3/2}) \rightarrow ({}^4I_{13/2}, {}^2G_{7/2})$, relacionadas com as emissões em 1059 nm e 1330 nm, respectivamente. Dessa maneira, é possível determiná-lo utilizando os valores encontrados para seção de choque de absorção do estado excitado, σ_{aee} , e a seção de choque de emissão, σ_{aee} , através da seguinte relação [118, 152]:

$$C_{DAi}^{CAE} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{em}^D(\lambda) \sigma_{aee}^A(\lambda) d\lambda, \quad (4.5)$$

com $i = 1$ para a integração da seção de choque de emissão para $\lambda_1 = 1059 \text{ nm}$ e $i = 2$ para a integração em torno de $\lambda_2 = 1330 \text{ nm}$.

E para o parâmetro C_{DD} , que está relacionado com a migração de energia dos íons de Nd³⁺, que ocorre através da transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, utiliza-se a seguinte expressão [118, 152]:

$$C_{DD} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{em}^D(\lambda) \sigma_{abs}^D(\lambda) d\lambda, \quad (4.6)$$

na qual se calcula a sobreposição dos espectros de seção de choque de emissão e absorção do estado fundamental, conforme mostrado na Figura 4.11.

Diante deste contexto e de todos os processos ilustrados na Figura 4.17, a dinâmica do nível ${}^4F_{3/2}$ pode ser descrita da seguinte maneira [145, 152]:

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{\sigma I}{h\nu_{exc}} N_f - \frac{N_e}{\tau} - \gamma_{RC} N_f N_e - \gamma_{CAE} N_e^2, \quad (4.7)$$

onde N_e e N_f são as densidade de população nos níveis excitado ($^4F_{3/2}$) e fundamental ($^4I_{9/2}$); σ é a seção de choque de absorção para a energia de bombeio $h\nu_{exc}$, I é a intensidade de bombeio, τ é o tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$, no qual se considera as perdas relacionadas com o decaimento radiativo e multifônon. O termo $\gamma_{CAE} N_e$ é a taxa de conversão ascendente de energia e γ_{CAE} é o parâmetro de conversão ascendente de energia. A dependência da concentração com o tempo de vida é explicada pela taxa de decaimento $\gamma_{RC} N_t$ que leva em conta os mecanismos não ressonantes de relaxação cruzada, onde $N_t = N_f + N_e$ é a população total e γ_{RC} é o parâmetro de relaxação cruzada. Na Equação (4.7) assume-se que a densidade de íons de Nd³⁺ no estado excitado $^4F_{3/2}$ seja pequena comparada ao estado fundamental [145].

De acordo com a Equação (4.7) o tempo de decaimento para baixa potência, ou seja, quando os processos de conversão ascendente de energia são desprezíveis, pode ser dado por [145]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \gamma_{RC} N_t, \quad (4.8)$$

onde τ_0 pode ser comparado com o tempo de vida da amostra menos concentrada para o qual a relaxação cruzada e a migração de energia são desprezíveis.

Contudo, uma das maneiras de se calcular o parâmetro C_{DA}^{RC} , relacionado com a relaxação cruzada é através dos valores de σ_{abs} da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e σ_{em} das transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. No entanto estes valores não foram adquiridos experimentalmente para estas transições o que impossibilita os cálculos. Dessa forma, um procedimento alternativo para a estimativa de C_{DA}^{RC} baseia-se na dependência do tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ em função da concentração de Nd³⁺ no regime de baixa potência de excitação [145]. Em vidros fosfatos tem sido reportado que o mecanismo de migração de energia relacionada ao parâmetro C_{DD} é maior que C_{DA}^{RC} [118], ou seja, $C_{DD} > C_{DA}^{RC}$, o que nos permite utilizar o modelo de Burshtein. Dessa forma o parâmetro γ_{RC} pode ser dado por:

$$\gamma_{RC}^B = \frac{2W_{mig}^B}{N_D} = 2\pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{5/2} \sqrt{C_{DA}^{RC} C_{DD}} N_f = 40 \sqrt{C_{DA}^{RC} C_{DD}} N_f. \quad (4.9)$$

Pode-se notar que um fator 2 foi adicionado na Equação (4.9) para levar em conta a indistinguibilidade dos estados excitados dos dois íons de neodímio. E para o regime de baixa potência a consideração de que $N_f \sim N_t$ pode ser feita. Então se substituirmos γ_{RC}^B na Equação (4.8) dada por $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \gamma_{RC} N_t$, tem-se que:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + 40 \sqrt{C_{DA}^{RC} C_{DD}} N_t^2. \quad (4.10)$$

A expressão acima pode ser reescrita na forma da equação usada para ajustar os tempos de vida experimentais em função da concentração de dopante $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} [1 + (N_t / Q)^p]$ [25], no qual para o neodímio $p = 2$; logo, $Q^2 = N_t / \tau_0 \gamma_{RC}$.

Diante das considerações feitas, primeiramente calcularemos o microparâmetro C_{DD} relacionado com a migração de energia. Este foi facilmente obtido utilizando a Equação (4.6), uma vez que os espectros de seção de choque de emissão e absorção nas transições $^4F_{3/2}$ (nível emissor) e $^4I_{9/2}$ (fundamental) e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ respectivamente, foram facilmente medidos para a amostra PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺ (ver Figura 4.11). Portanto, o valor encontrado foi $C_{DD} = 4,99 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Este valor encontra-se em bom acordo em comparação a outros vidros fosfatos retirados da literatura [152].

Agora com relação aos processos de conversão ascendente de energia, para calcular os valores do microparâmetro C_{DA}^{CAE} utilizamos a integração referente à seção de choque de emissão e absorção do estado excitado para $\lambda_1 = 1059 \text{ nm}$ e para $\lambda_2 = 1330 \text{ nm}$. Dessa maneira foi encontrado que $C_{DA(1)}^{CAE} = 2,63 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ e $C_{DA(2)}^{CAE} = 11,31 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Valores estes que se encontram em bom acordo com valores reportados na literatura, conforme veremos logo mais adiante na Tabela 4.7.

Uma vez tendo determinado os valores dos microparâmetros C_{DD} e C_{DA}^{CAE} , torna-se possível calcular o parâmetro relacionado com os processos de conversão ascendente de energia, γ_{CAE} , bem como a taxa total de conversão ascendente de energia (W_{CAE}). Este cálculo pode envolver a transferência de energia estática descrito pela teoria de Förster-

Dexter e as transferências de energia por migração, que como visto podem ser avaliadas pelos modelos de Yokota e Tanimoto (Y-T) ou pelo modelo de Burshtein (B). No modelo de transferência estática, o primeiro íon excitado de Nd (doador) pode transferir energia diretamente para um íon aceitador excitado (no nível $^4F_{3/2}$), que é promovido para um nível excitado de maior energia. Por outro lado, a excitação pode migrar entre os doadores antes que estes atinjam um íon aceitador no nível $^4F_{3/2}$. Assim a escolha dos modelos Y-T ou B depende do regime de migração de energia. O modelo Y-T, no qual $C_{DD} < C_{DA}$ é válido para fraco acoplamento entre doador-doador e forte acoplamento doador-aceitador. Neste caso, a energia de excitação não é transmitida de uma forma eficiente através do material hospedeiro. Assim, a migração de energia se torna um processo limitado por difusão. Por outro lado, o modelo B ($C_{DD} > C_{DA}$), assume que a energia de excitação “salta” entre os doadores. Com isso, a população do estado excitado é redistribuída ao longo dos doadores, até que uma interação entre doador-aceitador ou um decaimento não radiativo ocorra, como por exemplo, a transferência de energia de íons de terras raras para os radicais OH^- .

Dessa maneira, tendo em vista as considerações anteriores, W_{CAE} e γ_{CAE} podem ser calculados com base nos parâmetros microscópicos de transferência de energia, C_{DD} e C_{DA}^{CAE} , pela seguinte equação [118, 152, 154]:

$$W_{CAE} = W^{F-D} + W_{mig}^X = (\gamma^{F-D} + \gamma_{mig}^X) N_t, \quad (4.11)$$

no qual X refere-se aos dois tipos de modelos levados em consideração: Y-T e B, W^{F-D} e W_{mig}^X são as taxas de conversão ascendente de energia relacionadas com os mecanismos de transferência de energia estática e assistida por migração, respectivamente. O termo estático como já visto na seção 2.5.2 (Equação (2.32)) é dado por [145]:

$$\gamma^{F-D} = 2 \left(\frac{4}{3} \right)^2 \pi^3 C_{DA}^{CAE} N_e \approx 110 C_{DA}^{CAE} N_e.$$

O termo de transferência de energia assistida por migração, W_{mig}^X , deve ser calculado de acordo com os modelos Y-T ou B. Quando $C_{DD} > C_{DA}$ o modelo B é apropriado, então [36, 118, 145, 154]:

$$\gamma_{mig}^X = \gamma_{CAE}^B = \frac{2W_{mig}^B}{N_D} = 2\pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{5/2} \sqrt{C_{DA}^{CAE} C_{DD}} N_f \approx 40 \sqrt{C_{DA}^{CAE} C_{DD}} N_f. \quad (4.12)$$

E por outro lado, quando $C_{DD} < C_{DA}$ utiliza-se o modelo Y-T, então [36, 118, 145, 154]:

$$\gamma_{mig}^X = \gamma_{CAE}^{Y-T} = \frac{2W_{mig}^{Y-T}}{N_D} = 2 \times 0,676 \left(\frac{8\pi^2}{3} \right)^4 \sqrt{2C_{DA}^{CAE} (C_{DD})^3} N_f \approx 424 \sqrt{C_{DA}^{CAE} (C_{DD})^3} N_f. \quad (4.13)$$

Aqui novamente o fator dois foi levado em conta devido a indistingüibilidade dos estados excitados dos dois íons de Nd.

Diante de toda a discussão feita para estimar o valor de γ_{CAE} , utilizou-se os microparâmetros de transferência de energia C_{DD} e C_{DA}^{CAE} , previamente determinados para a amostra PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺, no qual para o nosso caso $C_{DD} = 4,99 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 / \text{s}$ e a soma dos dois mecanismos de conversão ascendente 1 e 2 é $C_{DA}^{CAE} = 13,94 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 / \text{s}$, logo $C_{DD} < C_{DA}^{CAE}$, então ocorre uma difusão limitada sendo viável dessa forma utilizar o modelo de Y-T. Portanto, $\gamma_{CAE}^{Y-T} = 2,71 \times 10^{-37} N_t \text{ cm}^3 / \text{s}$.

Utilizando o valor da concentração de 2,0wt% de Nd³⁺ em íons/cm³, tem-se que $\gamma_{CAE}^{Y-T} = 5,56 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 / \text{s}$. O que encontra em bom acordo com o valor para vidro fosfato LHG-8 calculado por Doualan *et. al.* [152], no qual $\gamma_{CAE}^{Y-T} = 11,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 / \text{s}$. Por outro lado, para a taxa total de conversão ascendente de energia temos encontrado que: $W_{CAE} = (15,33N_e + 2,71N_f) \times 10^{-37} N_t \text{ cm}^3 / \text{s}$, onde o primeiro termo do parêntese está relacionado com a transferência estática e o segundo com a transferência de energia assistida por migração de acordo com o regime de difusão limitada (Y-T).

Na tabela abaixo estão apresentados os valores de C_{DD} , C_{DA}^{CAE} e γ_{CAE} determinados para o vidro PAN dopada com 2,0 wt% de Nd³⁺, bem como para o vidro fosfato LHG-8 e silicato LSG-91H reportados na literatura.

Tabela 4.7: Valores calculados para parâmetros C_{DD} , $C_{DA(i)}^{CAE}$ e γ_{CAE} para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Nd³⁺ bem como para os vidros LHG-8 (fosfato), LSG-91H (silicato) e fluoreto reportados da literatura [145, 152].

Vidro	$C_{DD}(\text{cm}^6/\text{s})$	$C_{DA(1)}^{CAE}(\text{cm}^6/\text{s})$ (1059 nm)	$C_{DA(2)}^{CAE}(\text{cm}^6/\text{s})$ (1330 nm)	γ_{CAE} (cm^3/s)
PAN (2,0 wt%)	$4,99 \times 10^{-39}$	$2,63 \times 10^{-39}$	$11,31 \times 10^{-39}$	$5,56 \times 10^{-17}$
LHG-8 (3,5wt%) ^[152]	$4,7 \times 10^{-39}$	$5,4 \times 10^{-39}$	$8,5 \times 10^{-39}$	$11,5 \times 10^{-17}$
LSG-91H (3,0 wt%) ^[152]	$2,7 \times 10^{-39}$	$0,8 \times 10^{-39}$	$4,3 \times 10^{-39}$	$4,5 \times 10^{-17}$
Fluoreto (2,0wt%) ^[145]	$2,8 \times 10^{-39}$	$1,9 \times 10^{-39}$	$3,3 \times 10^{-39}$	$7,7 \times 10^{-17}$

De acordo com os dados da Tabela 4.7 podemos notar que os valores encontrados para o vidro investigado neste trabalho encontra-se em bom acordo com os valores reportados na literatura.

Aqui também mostraremos os resultados de γ_{CAE} determinados para o vidro PAN em função da concentração de Nd³⁺, que foram calculados neste trabalho utilizando os valores obtidos através do experimento de absorção do estado excitado, com aqueles que foram determinados através da técnica de Z-scan [155]. Dessa forma a Figura 4.18 apresenta estes resultados, mostrando um bom acordo entre as duas técnicas diferentes usadas para obter γ_{CAE} .

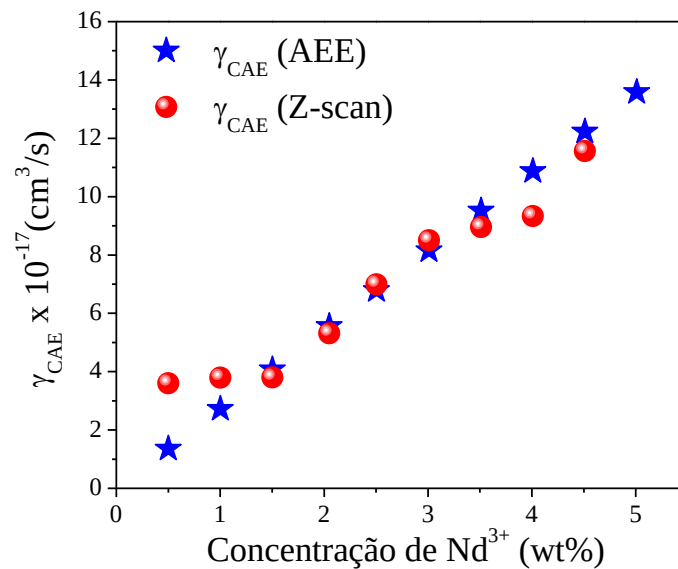


Figura 4.18: Resultados obtidos para γ_{CAE} para o vidro PAN em função da concentração de Nd³⁺, que foram calculados aqui neste trabalho utilizando os valores obtidos através das medidas experimentais de absorção do estado excitado (AEE) (★) com aqueles que foram determinados através da técnica de Z-scan (●) reportados da referência [155].

Uma vez tendo calculado os valores dos parâmetros C_{DA}^{CAE} e γ_{CAE} relacionados com o processo de conversão ascendente de energia, agora iremos calcular os parâmetros relacionados com o processo de relaxação cruzada, C_{DA}^{RC} e γ_{RC} . Para tal utilizaremos a consideração já descrita anteriormente no qual $Q^2 = N_t / \tau_0 \gamma_{RC}$. Onde Q é a concentração de supressão já determinada utilizando o ajuste dos valores dos tempos de vida, e que para o vidro PAN dopado com Nd³⁺ vale $4,82 \times 10^{20}$ íons/cm³ (ver Figura 4.7 (b)), e τ_0 que é tempo de vida no limite da menor concentração é 320 μ s (Figura 4.7 (b)). Logo, $\gamma_{RC} = 1,35 \times 10^{-38} N_t \text{ cm}^3 / \text{s}$.

De posse do valor de γ_{RC} , calculamos o microparâmetro de transferência de energia relacionado com a relaxação cruzada C_{DA}^{RC} a partir do modelo Burshtein dado pela Equação (4.12). Aqui ressaltamos que para vidros fosfatos tem sido reportado que $C_{DD} > C_{DA}^{RC}$ [118], o que nos permite utilizar o modelo de Burshtein. Assim $C_{DA}^{RC} = 2,28 \times 10^{-41} \text{ cm}^6 / \text{s}$ para o vidro PAN dopado com Nd³⁺. A nível de comparação a tabela abaixo apresenta alguns valores dos microparâmetros C_{DA}^{RC} e C_{DD} para diferentes vidros reportados da literatura [118].

Tabela 4.8: Valores calculados para parâmetros C_{DD} , C_{DA}^{RC} e Q bem como a razão C_{DA}^{RC} / C_{DD} para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Nd³⁺ em comparação com outros sistemas vítreos dopados com Nd³⁺ reportados da literatura [70, 118].

Vidro	C_{DD} (10 ⁻³⁹ cm ⁶ /s)	C_{DA}^{RC} (10 ⁻⁴¹ cm ⁶ /s)	C_{DA}^{RC} / C_{DD} (10 ⁻³)	Q (10 ²⁰ íons/cm ³)
PAN (2,0wt%)	4,99	2,28	4,57	4,82
Q-98 [118]	4,62	0,28	0,61	8,8
ZBLAN [118]	3,0	1,1	3,66	5,3
PGIZCa [118]	2,8	1,6	5,71	4,7
LG-750 [70]	4,62	1,10	2,38	-
LG-760 [70]	5,55	0,49	8,83	-

Analisando a Tabela 4.8 podemos perceber que para o vidro PAN os processos relacionados com relaxação cruzada são mais prováveis do que para os outros vidros citados, isso devido ao maior valor encontrado para C_{DA}^{RC} . Além do mais, parece-nos que a diferença principal entre os sistemas vítreos está mais relacionada com o

microparâmetro C_{DA}^{RC} do que com o microparâmetro C_{DD} . Note que a expressão de Förster-Dexter que está relacionada com transferência direta tem apenas C_{DA}^{RC} (seção 2.5.2, Equação (2.32)), enquanto a que envolve migração (B ou Y-T) tem os dois C_{DA}^{RC} e C_{DD} (Equações (4.12) e (4.13)); e que apenas a de F-D é que leva o decaimento a ser não exponencial (Equação (2.31)). Com isso pode-se evidenciar de que a maior influência na supressão da luminescência é principalmente devido aos processos de relaxação cruzada, embora tenhamos encontrado C_{DD} quase duas ordens de grandeza maior que C_{DA}^{RC} [118].

Em outras palavras mesmo o valor de C_{DD} sendo maior que C_{DA}^{RC} o comportamento do decaimento do tempo de vida de luminescência é fortemente dependente do valor de C_{DA}^{RC} , ou seja, uma pequena variação de C_{DA}^{RC} leva a desvios grandes dos resultados experimentais, enquanto com uma variação grande de C_{DD} não seja suficiente para uma mudança apreciável. Por esse motivo acreditamos que em regimes de baixa excitação a maior influência na supressão da luminescência é principalmente devido à processos de relaxação cruzada.

4.6 Varredura de Microluminescência

Para uma melhor investigação do comportamento espacial dos fótons luminescentes gerados as amostras PAN dopadas com Nd³⁺, e como eles são afetados pelos processos de transferência de energia, foram realizadas uma série de medidas de varredura de microluminescência no comprimento de onda relativa à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ do íon de Nd³⁺.

Para as amostras vítreas PAN dopadas com diferentes concentrações de Nd³⁺, a varredura superficial da luminescência foi medida sequencialmente para cada amostra à temperatura ambiente (300K), utilizando um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A Figura 4.19 apresenta os dados obtidos para as amostras de vidro PAN dopado com diferentes concentrações de Nd³⁺.

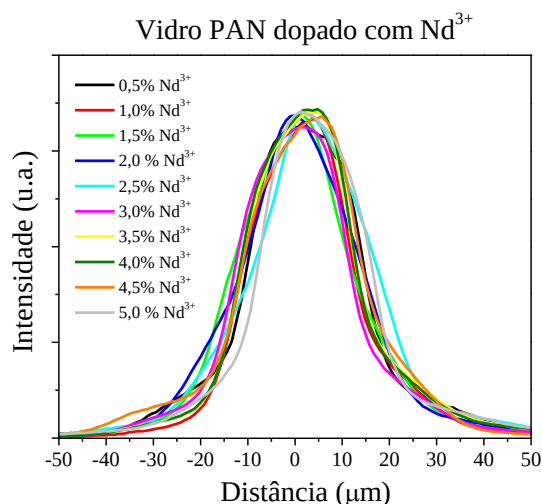


Figura 4.19: Medidas de varredura das amostras vítreas PAN dopadas com concentrações crescentes de Nd³⁺.

Na Figura 4.20 são apresentadas as curvas de microluminescência da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, que corresponde a emissão em torno de 880 nm dos íons de Nd³⁺ inseridos na matriz vítrea PAN com concentrações crescentes mudando o eixo-y para a escala logarítmica. Observa-se uma melhor visualização nas partes iniciais e finais das curvas medidas, possibilitando a comparação mais detalhada das amostras avaliadas.

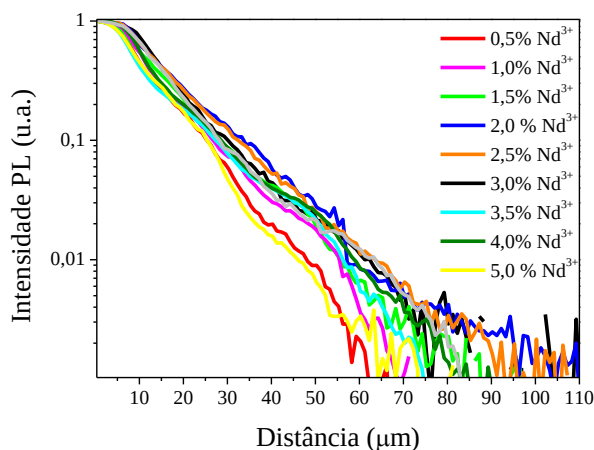


Figura 4.20: Curvas de microluminescência da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (comprimento de onda de emissão em 880 nm), da matriz vítrea PAN dopada com Nd³⁺.

Para podermos determinar finalmente o valor do comprimento de difusão do fóton (L_D), foram utilizadas as curvas obtidas experimentalmente pelas medidas de microluminescência mostradas na Figura 4.19. E o ajuste dos dados experimentais foi

realizado conforme ilustrado anteriormente na Figura 3.15 utilizando a Equação (3.38), (ver seção 3.2.4.1). Dessa maneira, a Figura 4.21 (a) mostra os valores encontrados para o comprimento de difusão do fóton (L_D) em função da concentração de Nd³⁺, para o comprimento de onda emissão centrado em 880nm. Também são apresentados os valores dos tempos de vida obtidos experimentalmente (τ_{exp}), Figura 4.21 (b).

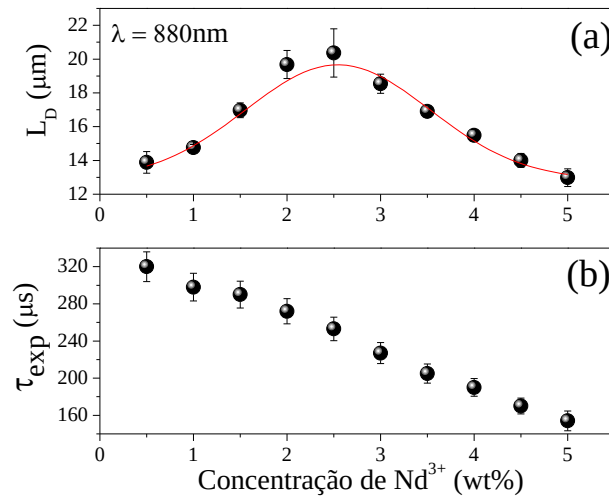


Figura 4.21: (a) Dependência do comprimento de migração (L_D) e (b) tempo de vida obtido experimentalmente (τ_{exp}), com excitação em 514 nm. Ambos em função da concentração de Nd³⁺, na matriz vítrea PAN. A linha sólida em (a) representa apenas um guia para os olhos.

Como pode ser visto na Figura 4.21 (a), ocorre um crescimento na migração de energia (fótons), ou seja, o comprimento de difusão (L_D) aumenta com o acréscimo da concentração até um ponto em que há um máximo de difusão. Após esse ponto a migração começa a decrescer. O valor de L_D é máximo para a concentração em torno de 2,5% de Nd³⁺. Para uma melhor visualização dos processos que ocorrem na amostra podemos nos referir a figura abaixo:

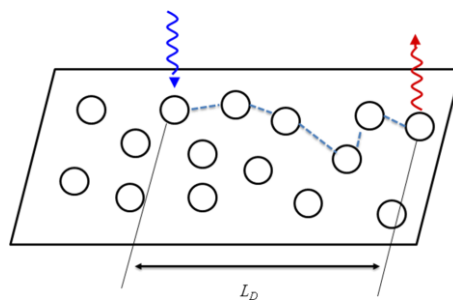


Figura 4.22: Esquema simplificado da difusão de fótons levando-se em conta apenas o processo de migração da energia.

Na Figura 4.22 é apresentado um esquema do processo de difusão de fótons. Aqui um fóton de excitação é absorvido por um íon, e após múltiplas emissões e reabsorções chega a um íon final, a partir do qual ocorre sua última emissão. O percurso médio entre o primeiro e o último íon corresponde ao comprimento de difusão, L_D . Com o aumento da concentração o processo de difusão de fótons tende a aumentar, visto que aumenta-se a probabilidade de ocorrer as múltiplas absorções/emissões intermediárias. Dessa forma L_D tende a aumentar com a concentração, como pode ser visto até a concentração de 2,5 wt% (Figura 4.21 (a)). Por outro lado, na Figura 4.21 (b) podemos visualizar o comportamento do tempo de vida obtido experimentalmente, do nível $^4F_{3/2}$ do Nd³⁺, em função da concentração. Como discutido anteriormente, na seção 2.4.2, o comportamento sempre decrescente do tempo de vida pode ser atribuído a processos de transferência de energia entre os íons, tais como relaxação cruzada e conversão ascendente de energia. Tais processos também afetam L_D uma vez que a energia do fóton pode ser perdida através destes canais não radiativos. Assim, a partir de um determinado limite L_D tenderá a decrescer com a concentração. Este comportamento pode ser visto na Figura 4.21 (a) a partir da concentração de 3,0 wt%. Esta concentração limite, no qual existe um máximo de difusão de fótons, não pode ser obtida através de medidas dos tempos de decaimento de luminescência. Assim, L_D traz informações complementares às técnicas usuais para estudo de processos de transferência de energia entre íons. Este efeito já foi visto em vidro silicato dopado com Nd³⁺ [120], bem como em vidro dopado com outro íon terra rara, o Er³⁺, a baixas temperaturas, 77K [121].

Neste trabalho, por razões de limitações técnicas, foi investigado apenas o comprimento de onda correspondente a 880 nm. No entanto, sabemos que existem outras duas emissões importantes do Nd³⁺ em torno de 1059 nm e 1330 nm. Para a emissão em 880 nm foi visto, através da Figura 4.16 (seção 4.4.2), que não há evidências de absorção do estado excitado; mas há a absorção devido ao estado fundamental relativa à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$. Por outro lado, a emissão em 1059 nm apresenta absorção de estado fundamental e excitado desprezíveis, conforme Figura 4.16. Enquanto que para a emissão em 1330 nm não há evidências de absorção do estado fundamental, porém apresenta uma forte absorção do estado excitado. Dessa forma, pode-se esperar que o comprimento de difusão de fótons seja maior para estas duas últimas emissões, uma vez que a população do estado fundamental é maior que aquela do estado excitado. De fato, este fenômeno já foi observado em um cristal de YLiF₄ dopado com Nd³⁺ [122].

4.7 Conclusões do Capítulo

Para a matriz PAN dopada com Nd³⁺, foram realizadas medidas espectroscópicas, tais como espectros de absorção, emissão e tempo de vida experimental do nível emissor ⁴F_{3/2}. Dos resultados obtidos nos espectros de absorção óptica vimos que o íon de Nd³⁺ incorporou-se de forma homogênea na matriz PAN, uma vez que as bandas apresentaram um comportamento constante e as áreas integradas sob as bandas de absorção apresentaram um comportamento linear, ambos em função da concentração de íons de Nd³⁺ inseridos na matriz PAN.

Através da teoria de Judd-Ofelt foram determinamos os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 os quais para o vidro PAN estão em bom acordo aos reportados para vidros fosfatos na literatura. Esses parâmetros foram utilizados para calcular as taxas de transições radiativas, as razões de ramificação e os tempos de vida radiativos a partir do nível ⁴F_{3/2}. Já o tempo de vida obtido experimentalmente nos permitiu avaliar a eficiência de emissão do nível metaestável ⁴F_{3/2} no caso do Nd³⁺. O valor encontrado para o τ_0 (tempo de vida no limite da menor concentração) de 320 μ s, encontra-se muito próximo dos valores de τ_0 encontrado para vidros comerciais como Q-98 ($\tau_0 = 357 \mu$ s) e LHG-8 ($\tau_0 = 365 \mu$ s) [115].

Com relação os valores da eficiência quântica de luminescência (η) em função da concentração de Nd³⁺, apresentamos os valores obtidos através da teoria de Judd-Ofelt analisando o comportamento de η em função do aumento da concentração de Nd³⁺ e comparamos com os resultados obtidos através da técnica de lente térmica, usando a amostra referência bem como com aqueles obtidos pela técnica do tempo de vida normalizado, mostrando dessa maneira uma boa concordância entre os métodos. Dessa forma, com os resultados obtidos vimos à importância de se ter vários métodos para a determinação de η , visto que este parâmetro é um dos mais difíceis de obter, principalmente seu valor absoluto.

Analisando os resultados em função da concentração de Nd³⁺ verificamos uma diminuição do tempo de vida do nível laser emissor (⁴F_{3/2}) e consequentemente, um decréscimo da eficiência quântica de luminescência em função do aumento da concentração, devido a processos de transferência de energia entre os íons, como a relaxação cruzada e conversão ascendente de energia (CAE). Dessa maneira, para analisarmos as perdas no vidro PAN devido à processos de CAE, também realizamos o

experimento de absorção do estado excitado (AEE), no qual foram investigadas as transições decorrentes do nível $^4F_{3/2}$ para o vidro PAN dopado com Nd³⁺ para as três principais linhas laser (880 nm 1060 nm e 1330 nm). Contudo verificou-se que as absorções do estado excitado entre aproximadamente 950 e 1060, não afetam a emissão em 1059 nm, uma vez que o valor da seção de choque da absorção do estado excitado é praticamente desprezível ($4,0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) em relação à seção de choque de emissão em 1059 nm ($3,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Contudo parte da emissão em 1330 nm é altamente comprometida devido a uma forte AEE.

Além disso, também realizamos medidas de AEE na região entre 400 e 800 nm, e foi observada uma forte absorção entre a região de 580 e 610 nm relativa à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4D_{3/2} + ^4D_{1/2}$, cujo valor encontrado no pico foi de $\sigma_{aee} = 1,53 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. O estudo da AEE nesta região é muito pouco relatado na literatura. No entanto, trata-se de uma região de grande importância, uma vez que, o íon de neodímio tem sido estudado por poder operar como um eficiente absorvedor da radiação solar nesta região no que diz respeito a aplicações em lasers e células solares. Neste âmbito, as perdas por AEE na região em torno de 580 nm pode vir a ser um grande inconveniente para tais sistemas.

Complementando nossas análises no estudo de perdas em sistemas lasers também calculamos os microparâmetros de transferência de energia relacionados com a migração de energia (C_{DD}) e os C_{DA} relacionados com os processos de conversão ascendente de energia (C_{DA}^{CAE}) e relaxação cruzada (C_{DA}^{RC}), obtidos pelas expressões de Forter-Dexter e pelos modelos de Burstein ou Yokota-Tanimoto. Vimos que o valor do parâmetro γ_{CAE} devido a processos de conversão ascendente de energia apresentou valores comparáveis com vidros comerciais como o LHG-8 e o LSG-91H. Quanto aos valores relacionados com os microparâmetros devido a processos de transferência do tipo relaxação cruzada vimos que a concentração de supressão (Q) para o vidro PAN apresentou-se menor do que para o vidro comercial fosfato Q-98, o que acarreta um maior valor de C_{DA}^{RC} , indicando que os processos de relaxação cruzada para o nosso vidro são mais prováveis.

Vimos também que através da técnica de varredura de microluminescência foi possível verificar o aspecto de difusão de fótons no vidro PAN dopado com Nd³⁺. A varredura foi feita sob a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, que corresponde a emissão em torno de 880nm. E com base nas curvas de microluminescência, podemos concluir que dentro do

conjunto de amostras com concentrações variando entre 0,5 e 5,0 wt%, o máximo comprimento de migração de fótons ocorreu para a concentração em torno de 2,5 wt% de Nd³⁺. Então, essa concentração de íons de neodímio é a mais adequada para que haja maior migração de fótons entre eles. Outro aspecto importante da utilização da técnica de microluminescência é o fato de se obter informações complementares, que não são possíveis de se determinar através das técnicas usuais para estudo de processos de transferência de energia entre íons.

Portanto vários métodos, análises e experimentos foram utilizados e discutidos neste trabalho para a determinação de muitas das importantes propriedades ópticas características de materiais utilizados em dispositivos ópticos e meio ativo em lasers. E nossos resultados obtidos indicam que o vidro PAN dopado com Nd³⁺ pode vir a ser uma opção interessante como meio ativos para lasers e dispositivos ópticos.

Capítulo 5

Resultados e Discussão: Vidro PAN: Er³⁺

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais, bem como a discussão feita para a matriz vítrea fosfato PAN dopada com diferentes concentrações do íon emissor terra rara de Er³⁺. Dessa forma serão inicialmente discutidos os espectros de absorção e luminescência, bem como os resultados obtidos pelos cálculos de Judd-Ofelt. Posteriormente abordaremos os valores de eficiência quântica calculados por diferentes métodos, entre eles o método utilizando o tempo de vida normalizado. E por fim serão mostrados os resultados obtidos para os valores da seção de choque de emissão.

5.1 Absorção Óptica e Cálculos de Judd Ofelt

Da mesma maneira como foi feita para o caso do íon terra rara Nd³⁺, será ilustrado os espectros de absorção óptica, os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt e das forças de transição dipolares elétricas e magnéticas, bem como os parâmetros relacionados com transições radiativas para matriz vítrea PAN dopada com diferentes concentrações de íons de Er³⁺. A seguir, serão apresentados os espectros de emissão óptica e os tempos de vida das transições ópticas relacionadas com os íons de Er³⁺. Aqui novamente sugere-se que o diagrama dos níveis de energia apresentado na Figura 2.8 da seção 2.1.2 seja considerado, para melhor compreensão das transições eletrônicas indicadas nos espectros que serão discutidos a seguir.

Os espectros típicos do coeficiente de absorção óptica, α , das amostras dopadas com concentrações crescentes de Er³⁺ são mostrados na Figura 5.1, juntamente com as respectivas transições a partir do nível fundamental ⁴I_{15/2}. Como pode ser visto, o espectro foi dividido em duas partes: o primeiro gráfico correspondente à região entre 350 e 850 nm, e o segundo correspondente a região entre 900 e 1650 nm. Essa divisão foi feita para que se obtivesse uma melhor visualização dos mesmos. Podemos observar as

diversas transições, no total 12, sendo que a mais importante é a transição $^4I_{13/2}$, conforme será visto mais adiante.

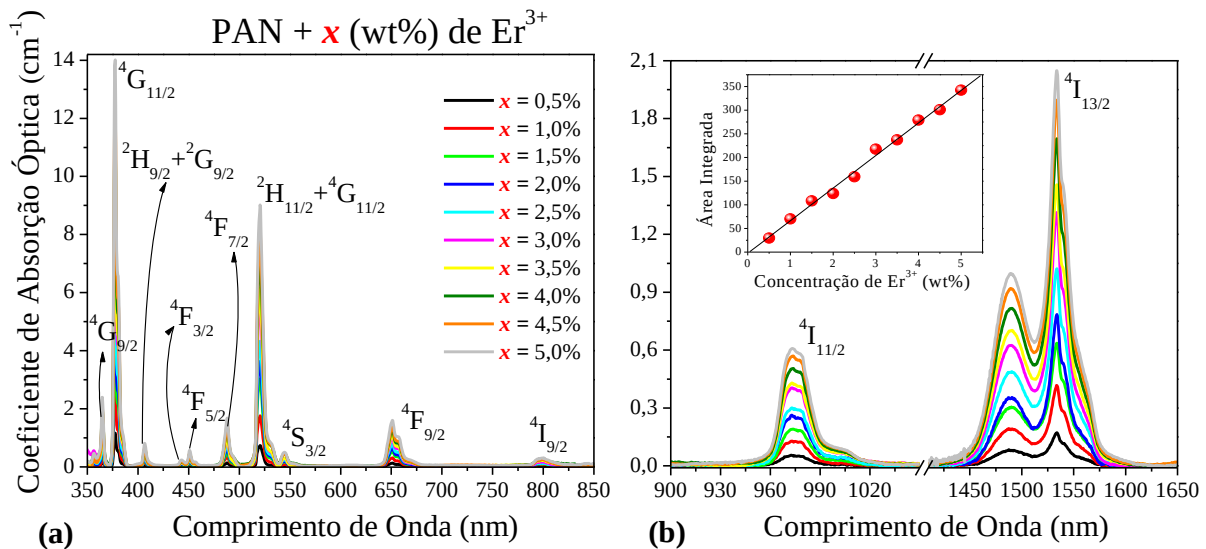


Figura 5.1: Espectros de absorção óptica, das concentrações crescentes do íon Er³⁺ inseridos na matriz vítrea PAN, referentes às transições a partir do estado fundamental ($^4I_{15/2}$) para os estados excitados nas regiões entre (a) 350 e 850 nm e (b) 900 e 1650 nm. O detalhe ao lado em (b) apresenta a área integrada total para todas as transições mostradas em função da concentração de Er³⁺.

O detalhe na Figura 5.1 (b) mostra a área integrada em função da concentração de Er³⁺ para todas as transições mostradas em ambos os gráficos. Como se pode notar aqui também não houve alterações na forma e aspecto dos espectros com relação à variação de dopante, e a linearidade da área integrada em função do aumento da concentração de Er³⁺ indica que a dopagem dos vidros com o íon foi realmente eficaz, mostrando assim que o dopante foi bem incorporado na matriz PAN mesmo para maiores concentrações.

Contudo, para a análise de Judd-Ofelt é mais conveniente expressar os espectros de absorção óptica como seção de choque de absorção. Dessa forma, a Figura 5.2 apresenta o espectro da seção de choque de absorção obtida através do espectro de absorção óptica para a amostra dopada com 2,0 wt% de Er³⁺.

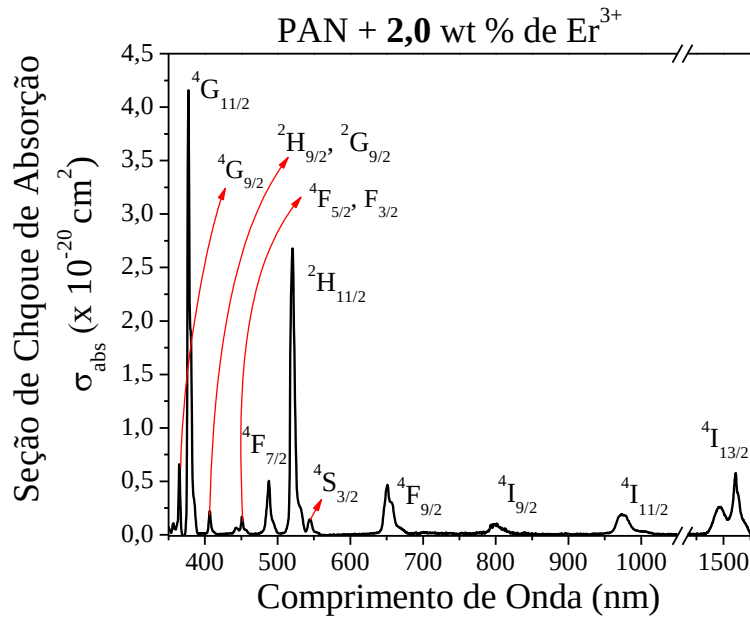


Figura 5.2: Seção de choque de absorção, $\sigma_{abs}(\lambda)$, para a mostra PAN dopada com 2,0 wt% de Er³⁺, referentes às transições a partir do estado fundamental ($^4I_{15/2}$) para os estados excitados.

Na Figura 5.2 pode-se observar que para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, corresponde à 1533 nm, foi obtido uma seção de choque de $5,7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. O que está em bom acordo com os valores de $\sigma_{abs}(\lambda)$ para vidros fosfatos reportados da literatura [3]. Como já mencionado anteriormente o espectro de seção de choque é mostrados somente para uma concentração, uma vez que o valor da seção choque é constante. Para as outras concentrações o valor de $\sigma_{abs}(\lambda)$ como era de se esperar foi praticamente o mesmo.

De posse dos espectros da seção de choque de absorção determinou-se os valores das áreas sob cada banda de transição mostradas na Figura 5.2, calculados

através da integral, $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$, para todas as concentrações de Er³⁺ (0,5 à 5,0 wt%) A

seguir calculou-se os valores das transições dipolares magnética, $S_{JJ'}^{DM}$, e elétrica, $S_{JJ'}^{DE}$, bem como os parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_t . A Tabela 5.1 resume os valores dos operadores de matriz reduzida, $U^{(t)}$, para cada as transições do Er³⁺ usadas para os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt.

Tabela 5.1: Elementos de matriz reduzidos, $U^{(q)}$, para as transições do Er³⁺ [58, 59].

Transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$	λ (nm)	$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$
$^4I_{13/2}$	1533	0,0195	0,1173	1,4316
$^4I_{11/2}$	973,5	0,0282	0,0003	0,3953
$^4I_{9/2}$	800	0	0,1733	0,0099
$^4F_{9/2}$	651	0	0,5354	0,4618
$^4S_{3/2}$	545,5	0	0	0,2211
$^2H_{11/2}, ^4G_{11/2}$	520,5	0,7125	0,4125	0,0925
$^4F_{7/2}$	488	0	0,1469	0,6266
$^4F_{5/2}$	451	0	0	0,2232
$^4F_{3/2}$	442,5	0	0	0,1272
$^2H_{9/2}, ^2G_{9/2}$	407	0	0,0189	0,2256
$^4G_{11/2}$	377,5	0,9183	0,5262	0,1172
$^4G_{9/2}$	365	0	0,2416	0,1235

Para o caso do érbio, as transições dipolares magnéticas, $S_{JJ'}^{DM}$, para os níveis mencionados acima foram calculadas. Pelas regras de seleção de dipolo magnético ($\Delta L = \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1$), a única transição que é diferente de zero é a $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, no qual a diferença na quantidade de momento angular total é $J = 1$. Dessa forma, o valor da transição dipolar magnética calculado para esta transição a partir da Equação (2.7) é $0,716 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Então, todas as transições tratadas aqui foram consideradas como do tipo dipolo elétrico, exceto para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, o qual tem-se também uma componente de dipolo magnético. Assim, a partir dos dados das seções de choque de absorção e do índice de refração calculou-se os valores das linhas de força de transição dipolar elétrica medidas, $S_{JJ'med}^{DE}$ e determinou-se os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt para as diferentes concentrações de íons de Er³⁺ inseridos na matriz vítrea PAN, que estão apresentados na Figura 5.3 (a), juntamente com os valores dos parâmetros de qualidade espectroscópica $X = \Omega_4 / \Omega_6$ (Figura 5.3 (b)).

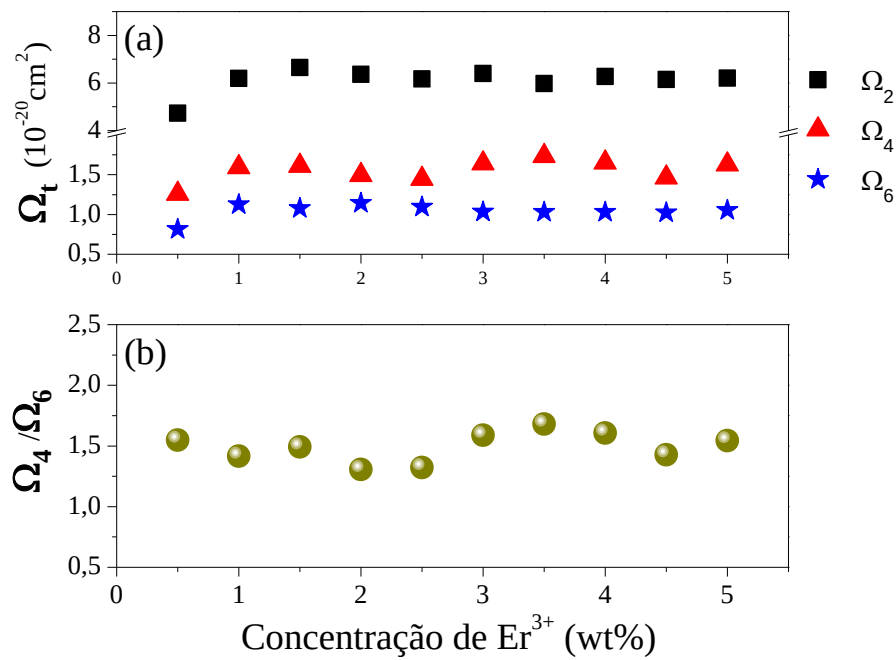


Figura 5.3: (a) Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 e (b). valores dos parâmetros de qualidade espectroscópica $X = \Omega_4/\Omega_6$ das amostras vítreas PAN dopadas com diferentes concentrações íons de Er^{3+} .

Na Figura 5.3 (a), novamente observa-se que para a menor concentração (0,5 wt% de Er^{3+}) os valores de Ω_t , são ligeiramente menores com relação às demais concentrações. Isso se deve à aquisição de dados na curva de absorção óptica, em que quanto menor a concentração mais ruidoso apresenta-se o espectro de absorção, consequentemente maior o erro na determinação de sua área.

Os parâmetros de Judd-Ofelt calculados para a matriz vítrea PAN dopada com Er^{3+} , estão em bom acordo com os valores encontrados para vidros fosfatos dopados com Er^{3+} reportados da literatura, no qual $\Omega_2 = (3,79 - 8,05) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = (0,13 - 1,46) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = (0,94 - 2,28) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [156, 157].

Como dito, algumas transições são muito sensíveis a pequenas alterações do ambiente em torno dos íons terras raras e são chamadas de transições hipersensíveis, e estão relacionadas com o parâmetro Ω_2 , ou seja, quanto maior for a intensidade da transição hipersensível maior é o valor de Ω_2 . No caso do Er^{3+} , as bandas de absorção referentes às transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ (377,5 nm) e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ (520,5 nm) são as hipersensíveis, e para a matriz PAN como temos um valor de Ω_2 relativamente alto, a intensidade das transições hipersensíveis aparecem bem mais intensas que as demais.

Este fato pode ser facilmente percebido através da Tabela 5.2 onde os valores de S_{JJ}^{DE} são maiores para estas duas transições. Esta hipersensibilidade está relacionada com o efeito de covalência dos ligantes ao redor do íon terra rara.

Gruen *et. al.* [158] relataram valores elevados para o parâmetro Ω_2 em vapores de Er(DBM)₃ ($\Omega_2 = 46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), ErBr₃ ($\Omega_2 = 60 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) e ErI₃ ($\Omega_2 = 100 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). As transições hipersensíveis para estes casos em fase gasosa são cerca de 60 vezes mais fortes em intensidade em relação aos sólidos cristalinos. Isso porque em fase gasosa as moléculas são suficientemente livres para vibrar e a parte dinâmica do campo cristalino produzida pela vibração entre íons ligantes vizinhos são forte o suficiente para misturar os estados com paridade oposta ($4f^{n-1} 5d$, $4f^{n-1} 5g$, etc.) que estão situados muito acima em energia com relação aos estados intraconfiguracionais $4f^n$ [68]. Dessa forma, para uma estrutura mais organizada como cristais, por exemplo, o LaF₃:Er³⁺, em que há uma maior homogeneidade no meio em comparação aos vidros, o valor de Ω_2 é normalmente menor do que para matrizes vítreas, como ocorre para o vidro PAN. O valor de Ω_2 aumenta com o aumento da covalência entre os íons terras raras e ligantes [159]. Este fato também reflete no tipo de ligações do material, mostrando um caráter mais covalente (no qual as ligações são mais fracas) para a matriz PAN em comparação com cristais que apresentam um caráter iônico nas suas ligações.

Contudo, os valores de Ω_6 são influenciados pela distribuição eletrônica do Er³⁺, uma vez que as linhas de força de emissão dos íons de Er³⁺ do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para o estado excitado $^4I_{13/2}$ são basicamente dominadas pelo parâmetro Ω_6 . Este fator é importante no que concerne a utilização dessas matrizes em amplificadores ópticos. De acordo com a Tabela 5.1, para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, tem-se $U^{(2)} = 0,0195$, $U^{(4)} = 0,1173$ e $U^{(6)} = 1,4316$, e pode-se observar que a contribuição de transição por dipolo elétrico é dominada pelos valores de Ω_6 , uma vez que o elemento de matriz reduzida desse parâmetro é mais relevante.

Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt foram utilizados para recalculas as forças de transição dipolar elétrica das bandas de absorção usando a Equação (2.8). Dessa forma, torna-se possível uma comparação entre os valores das forças de transição dipolar elétrica medidas, S_{med}^{DE} , e as calculadas pelos parâmetros de Judd-Ofelt, S_{cal}^{DE} , bem como o erro, δ_s , todos dados em 10^{-20} cm^2 , que se encontram listados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Comparação das forças de transição dipolares elétricas medidas, S_{med}^{DE} , e calculadas utilizando os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, S_{cal}^{DE} , e o erro, δ_S , todos dados em 10^{-20} cm^2 , para as amostras vítreas PAN dopadas com concentrações crescentes de Er³⁺.

		Concentração de Er ³⁺ em wt %									
		0,5		1,0		1,5		2,0		2,5	
Transição	λ	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}
$^4I_{15/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$	(nm)	(x 10^{-20} cm^2)		(x 10^{-20} cm^2)		(x 10^{-20} cm^2)		(x 10^{-20} cm^2)		(x 10^{-20} cm^2)	
$^4I_{13/2}$	1533	1,403	1,403	1,917	1,615	1,816	1,662	1,937	1,641	1,855	1,678
$^4I_{11/2}$	973,5	0,455	0,468	0,620	0,563	0,614	0,564	0,632	0,627	0,607	0,603
$^4I_{9/2}$	800	0,226	0,312	0,282	0,34	0,289	0,324	0,270	0,317	0,261	0,272
$^4F_{9/2}$	651	1,049	0,959	1,357	1,312	1,359	1,341	1,329	1,289	1,279	1,251
$^4S_{3/2}$	545,5	0,179	0,180	0,249	0,205	0,238	0,304	0,253	0,251	0,242	0,236
$^2H_{11/2}, ^4G_{11/2}$	520,5	3,963	3,709	5,160	5,105	5,500	5,383	5,257	5,141	5,091	4,912
$^4F_{7/2}$	488	0,694	0,723	0,935	1,041	0,912	0,927	0,936	0,963	0,898	0,908
$^4F_{5/2}$	451	0,184	0,174	0,251	0,181	0,241	0,227	0,255	0,256	0,244	0,232
$^4F_{3/2}$	442,5	1,103	0,105	0,143	0,126	0,137	0,126	0,145	0,120	0,139	0,137
$^2H_{9/2}, ^2G_{9/2}$	407	0,207	0,223	0,284	0,308	0,274	0,308	0,286	0,294	,274	0,303
$^4G_{11/2}$	377,5	5,099	5,295	6,640	6,685	7,078	7,170	6,765	6,855	6,551	6,689
$^4G_{9/2}$	365	0,404	0,528	0,517	0,506	0,522	0,524	0,502	0,541	0,485	0,535
		$\delta_S = 0,12$		$\delta_S = 0,12$		$\delta_S = 0,09$		$\delta_S = 0,11$		$\delta_S = 0,10$	
		3,0		3,5		4,0		4,5		5,0	
Transição	λ	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}	S_{cal}^{DE}	S_{med}^{DE}
$^4I_{15/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$	(nm)	(x 10^{-20} cm^2)		(x 10^{-20} cm^2)		(x 10^{-20} cm^2)		(x 10^{-20} cm^2)		(x 10^{-20} cm^2)	
$^4I_{13/2}$	1533	1,791	1,686	1,795	1,672	1,789	1,644	1,760	1,679	1,821	1,660
$^4I_{11/2}$	973,5	0,589	0,593	0,576	0,564	0,584	0,576	0,579	0,579	0,592	0,578
$^4I_{9/2}$	800	0,288	0,290	0,310	0,309	0,297	0,324	0,263	0,295	0,293	0,309
$^4F_{9/2}$	651	1,336	1,308	1,404	1,333	1,360	1,302	1,257	1,228	1,359	1,339
$^4S_{3/2}$	545,5	0,228	0,233	0,228	0,231	0,227	0,241	0,227	0,249	0,233	0,241
$^2H_{11/2}, ^4G_{11/2}$	520,5	5,317	5,015	5,065	4,904	5,245	5,145	5,077	4,971	5,189	5,004
$^4F_{7/2}$	488	0,883	0,869	0,900	0,933	0,887	0,902	0,857	0,857	0,899	0,909
$^4F_{5/2}$	451	0,230	0,229	0,230	0,223	0,229	0,224	0,229	0,233	0,235	0,241
$^4F_{3/2}$	442,5	0,131	0,135	0,131	0,127	0,131	0,122	0,131	0,126	0,134	0,137
$^2H_{9/2}, ^2G_{9/2}$	407	0,263	0,309	0,265	0,269	0,263	0,299	0,259	0,273	0,269	0,278
$^4G_{11/2}$	377,5	6,842	7,075	6,516	6,641	6,479	6,823	6,533	6,616	6,677	6,821
$^4G_{9/2}$	365	0,515	0,585	0,546	0,684	0,526	0,625	0,480	0,522	0,524	0,551
		$\delta_S = 0,13$		$\delta_S = 0,09$		$\delta_S = 0,08$		$\delta_S = 0,06$		$\delta_S = 0,09$	

Os pequenos valores encontrados para o erro, δ_s ($\sim 0,9$), entre as forças de transição dipolar elétrica medidas, S_{med}^{DE} , e as calculadas, S_{cal}^{DE} , indicam uma boa concordância entre elas.

5.2 Luminescência e Tempo de Vida

Com os dados obtidos pelos cálculos de Judd-Ofelt é possível determinar os parâmetros relacionados com as transições radiativas do material (taxa de transição radiativa, A_{JJ} , tempo de vida radiativo, τ_{rad} , e as razões de ramificação, β_{JJ}). A Figura 5.4 (a) mostra o espectro de emissão para a matriz PAN dopada com 2,0 wt% de Er³⁺. O comprimento de onda de excitação para obtenção dos espectros de emissão foi de 800 nm, tais medidas foram realizadas utilizando um laser de Ti-Safira.

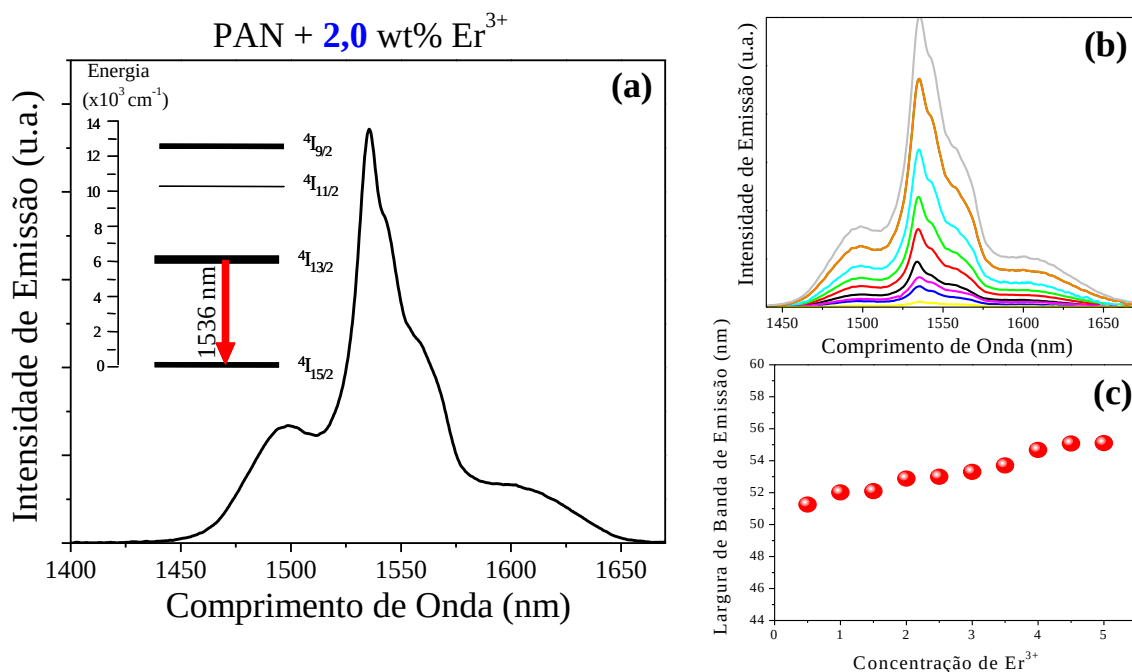


Figura 5.4: (a) Espectro de emissão para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Er³⁺, correspondente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. (b) As bandas de emissão e (c) largura de banda de emissão, ambas em função da concentração de Er³⁺. O comprimento de onda de excitação foi de 800 nm.

As Figura 5.4 (b) e (c) apresentam respectivamente as bandas de emissão e os valores para a largura das mesmas em função da concentração de íons de Er³⁺ na matriz

vítrea PAN. Pode-se observar que nas bandas de emissão não houve alteração na forma e aspecto dos espectros com relação ao aumento de íons Er³⁺. E os valores das larguras das bandas também não tiveram mudanças significativas, observando uma variação em torno de 10 %. Devido à assimetria no perfil da linha de emissão para calcularmos os valores das larguras das bandas de emissão mostradas na Figura 5.4 (c), foi utilizado equação da largura da banda de emissão efetiva, $\Delta\lambda_{eff}$, que é dada pela seguinte expressão [160]:

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{I_{max}}. \quad (5.1)$$

Na qual $I(\lambda)$ representa a intensidade da emissão no comprimento de onda λ e I_{max} representa a intensidade da emissão no comprimento de onda do pico máximo.

Na Figura 5.4 (a) verifica-se somente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (que para o vidro PAN dopado com Er³⁺ corresponde 1536 nm), uma vez que as outras emissões características do érbio na região do visível, não foram observadas. Essas emissões no visível para o Er³⁺ ocorrem por causa do processo de conversão ascendente de energia (CAE) do nível $^4I_{13/2}$. No entanto, para as amostra investigada, mesmo na de maior concentração de érbio (5,0 wt%) e utilizando uma alta potência de excitação (~ 3W), não foi possível observar tais emissões no visível. A Figura 5.5 (a) apresenta o digrama de energia simplificado para o Er³⁺ com a emissão em 1536 nm, bem como um dos processos de CAE com algumas das possíveis emissões no visível. A Figura 5.5 (b) apresenta o processo de CAE, porém somente com processos de decaimento não radiativos. A primeira seta ascendente mostra o comprimento de onda de bombeio (800 nm) e a segunda pontilhada mostra o processo de CAE. As setas descendentes pontilhadas mostram algumas das possíveis emissões no visível, que podem ocorrer após o processo de CAE.

O fato da matriz vítrea PAN dopada com Er³⁺ não apresentar emissões no visível, provavelmente se deve ao fato da alta energia de fônon da matriz fosfato (~1200 cm⁻¹), o que impede essas emissões acarretando somente em decaimentos não radiativos, conforme ilustrado na Figura 5.5 (b). Portanto, neste trabalho discutiremos apenas a emissão centrada em 1536 nm. Isto é comum em alguns vidros óxidos com alta energia de fônon que após serem conduzidos ao nível excitado $^2H_{11/2}$ pelo processo de

conversão ascendente de energia decaem rapidamente de volta para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ através de emissão via multifônons. O resultado líquido é o de conversão do segundo fóton em calor. Portanto, neste caso somente a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ é observada [25]. Dessa maneira, o processo de conversão ascendente de energia seguido de decaimento multifônons é um processo de dissipação que deve ser considerado para esses materiais, uma vez que se trata de uma das principais preocupações que podem afetar o desempenho de dispositivos ópticos [25]

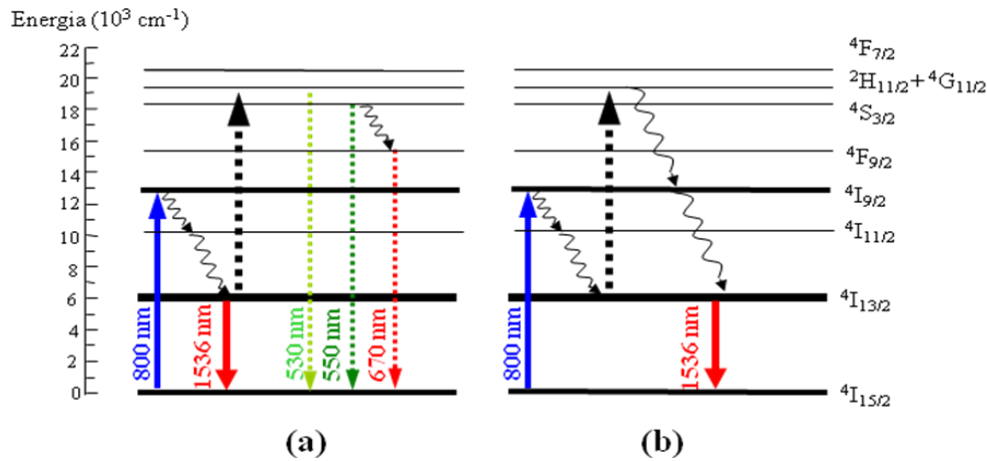


Figura 5.5: Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er^{3+} . **(a)** estão representados o processo de CAE após a excitação, com as emissões no visível e em **(b)** está representado o processo de CAE seguido somente por decaimentos não radiativos. A primeira seta ascendente mostra o comprimento de onda de bombeio e a segunda (pontilhada) o processo de CAE, as setas descendentes pontilhadas mostram algumas das possíveis emissões no visível. E as setas onduladas referem-se aos decaimentos não radiativos.

Para estudo e cálculo dos parâmetros relacionados às propriedades radiativas do vidro PAN dopado com Er^{3+} , utilizou-se novamente os valores dos operadores de matriz reduzida, $U^{(t)}$, obtidos da literatura [58]. Dessa forma, tendo calculado os parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_t , foram determinadas as taxas de transições radiativas, $A_{JJ'}$ (para o Er^{3+} os valores das linhas de força de transição dipolar magnética, $S_{JJ'}^{DM}$, não são todos iguais a zero, portanto tem-se as probabilidades de transições relacionadas ao dipolo elétrico, $A_{JJ'}^{DE}$, e ao dipolo magnético, $A_{JJ'}^{DM}$), o tempo de vida radiativo (τ_{rad}), as razões de ramificação ($\beta_{JJ'}$) e os valores das linhas de força de transição de dipolo elétrico, $S_{JJ'}^{DE}$, utilizando as Equações (2.6), (2.14), (2.16) e (2.8) respectivamente. A Tabela 5.3 apresenta os valores calculados a partir da teoria de Judd-Ofelt para os parâmetros

citados acima correspondem às transições a partir dos níveis $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$ e $^4S_{3/2}$, para a amostra vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Er³⁺.

Tabela 5.3: Propriedades radiativas ($A_{JJ'}^{DE}$, $A_{JJ'}^{DM}$, $\beta_{JJ'}$, τ_{rad}) para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Er³⁺, obtidos através dos cálculos de Judd-Ofelt.

Transição	λ (nm)	$A_{JJ'}^{DE}$ (s ⁻¹)	$A_{JJ'}^{DM}$ (s ⁻¹)	$\beta_{JJ'}$ (%)	τ_{rad} (ms)
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1530	74,552	34,868	100	9,139
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	975	111,984	0	81,655	7,292
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2700	14,882	10,219	18,345	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	790	125,778	0	77,304	6,146
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1665	34,276	0	21,066	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4430	0,639	2,013	1,63	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	650	1054	0	90,369	0,857
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1130	58,181	0	4,988	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1965	49,910	0	4,279	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3525	4,235	0	0,363	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545	734,118	0	66,348	0,904
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	845	308,078	0	27,844	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1235	22,946	0	2,074	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1715	40,932	0	3,699	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	3350	0,386	0	0,035	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	520	6823	0	89,731	0,132
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	790	599,746	0	7,887	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1120	63,748	0	0,838	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1485	93,006	0	1,223	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	2595	24,342	0	0,32	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	11580	0,039	0	0,00052	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	488	2014	0	74,113	0,368
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	716	411,155	0	15,132	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	978	176,55	0	6,498	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1255	94,009	0	3,46	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	1949	5,44	15,491	0,77	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	4666	0,027	0	0,001	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	7815	0,686	0	0,025	

Aqui foram mostrados os valores de $A_{JJ'}^{DE}$, $A_{JJ'}^{DM}$, $\beta_{JJ'}$ e τ_{rad} apenas para a concentração de 2,0 wt%, uma vez que para as demais concentrações não houve variações significativas para estes valores. Isto é um fato favorável para a utilização dessa matriz para amplificação óptica mesmo para altas concentrações de Er^{3+} . Somente para a menor concentração (0,5 wt%) verificou-se uma pequena variação nos valores encontrados, mais isso se deve ao erro experimental nas medidas para baixa concentração.

Outro parâmetro experimental necessário para caracterização das propriedades de emissão de íons terras raras imersos em uma matriz hospedeira, e, por conseguinte, a sua aplicação em meio ativos lasers e dispositivos ópticos, é o tempo de vida de luminescência. Em particular, para amplificadores ópticos ou lasers na faixa de ~ 1530 nm, o parâmetro importante é o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$. Quanto maior o tempo de vida maior inversão de população entre este nível e o estado fundamental. Neste contexto, as Figura 5.6 (a) e (b) mostram os valores dos tempos de vida radiativos, τ_{rad} , obtidos pela teoria de JO, para o nível $^4I_{13/2}$, bem como os valores dos tempos de vida obtidos experimentalmente, τ_{exp} , a partir deste mesmo nível.

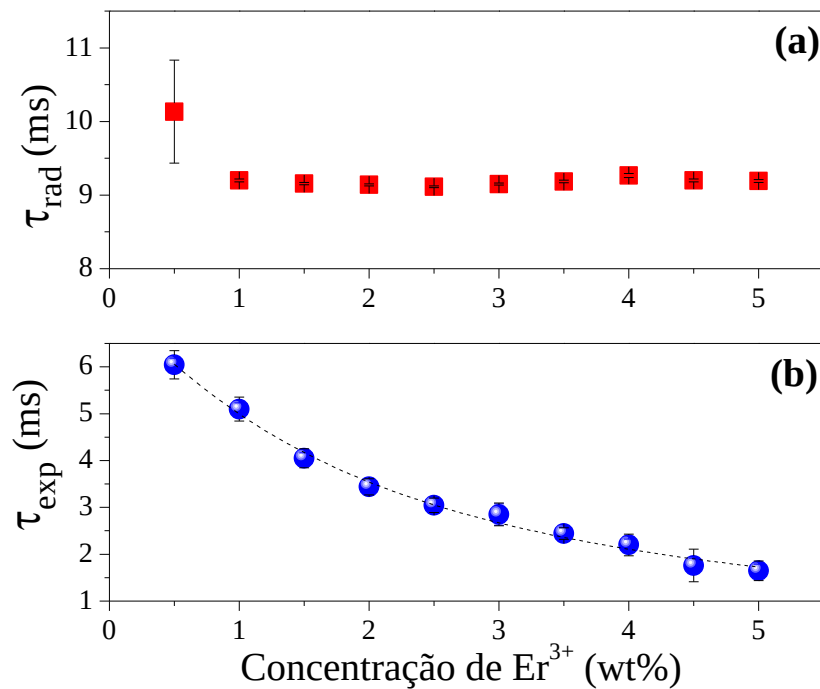


Figura 5.6: Dependência do (a) tempo de vida radiativo, τ_{rad} , e (b) do tempo de vida, τ_{exp} (medido experimental em 532 nm) ambos a partir do nível $^4I_{13/2}$ em função da concentração de íons de Er^{3+} inseridos na matriz vítrea PAN. A linha pontilhada na letra (b) é somente um guia para os olhos.

A partir da Figura 5.6 (a) podemos perceber que o tempo de vida radiativo para o nível ${}^4I_{13/2}$ do Er³⁺ para todas as concentrações, exceto para 0,5 wt%, é em torno de 9,2 ms, com uma variação em torno de 2%. Dessa forma, percebe-se que o τ_{rad} não variou em função das concentrações estudadas neste trabalho, fato esperado uma vez que se acredita que τ_{rad} não varia quando se trabalha com concentrações não muito altas de dopante. Para a amostra menos dopada de 0,5 wt%, o valor encontrado foi um pouco mais elevado (10,1 ms), isto provavelmente deve-se ao fato do erro contido no espectro de absorção óptica medido, já mencionado anteriormente.

Quanto ao tempo de vida experimental, τ_{exp} , mostrado na Figura 5.6 (b), observa-se que há uma diminuição expressiva do mesmo em função do aumento da concentração de Er³⁺. Para a amostra menos concentrada (0,5 wt% de Er³⁺) o valor do τ_{exp} encontrado foi de 6 ms. Era de se esperar que para a mais baixa concentração este valor se aproximasse do tempo de vida radiativo. No entanto, é verificada uma variação em torno de 30 % em relação ao valor de τ_{rad} , isso é justificado uma vez que nos cálculos de Judd-Ofelt não são levados em conta os processos não radiativos. Em geral, para o nível ${}^4I_{13/2}$ do Er³⁺ o tempo de vida é fortemente governado por processos radiativos e não radiativos, o que justifica τ_{exp} significativamente menor do que τ_{rad} .

No caso de sistemas dopados com Er³⁺ é esperado que ocorra processos de transferência de energia, como conversão ascendente, conforme visto na Figura 5.5, e também relaxação cruzada, cujas rotas estão ilustradas na Figura 5.7. No entanto, é fácil de ser constatado que em ambos os processos o nível emissor ${}^4I_{13/2}$ não é significativamente afetado por uma perda de população. Dessa forma estes processos não justificaria a diminuição nos tempos de vida obtidos experimentalmente.

No caso do processo de conversão ascendente de energia, a população que se encontra inicialmente no estado metaestável ${}^4I_{13/2}$ é promovida para estados de maior energia, e a partir destes há o decaimento de forma não radiativa novamente para o nível ${}^4I_{13/2}$, a partir de onde há emissão de luz (conforme Figura 5.5). E as rotas de relaxação cruzada mostradas na Figura 5.7 também não acarretam em perdas drásticas de emissão do nível ${}^4I_{13/2}$ [161].

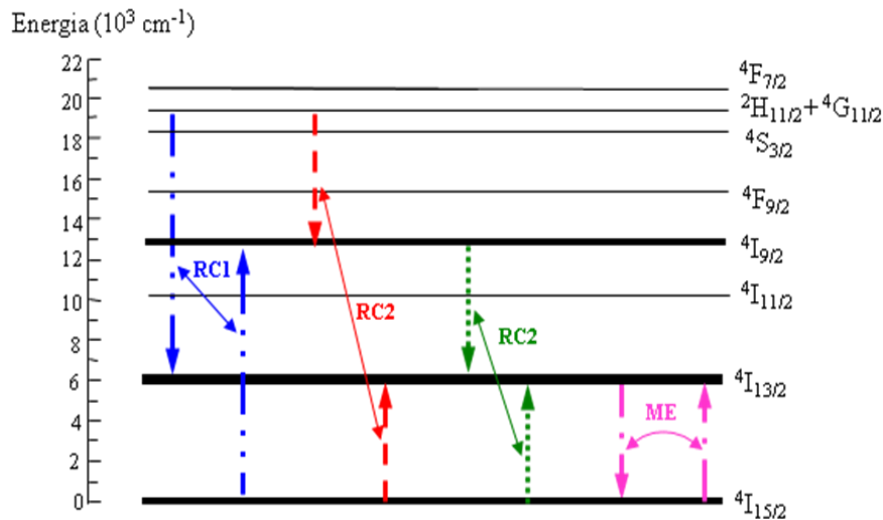


Figura 5.7: Diagrama de energia para o íon Er^{3+} mostrando as possíveis rotas de relaxação cruzada, (RC1, RC2 e RC3), bem como o processo de migração de energia (ME) [16, 156, 161, 162].

Quando a excitação em materiais dopados com Er^{3+} é feita em 980 nm, ou seja, diretamente no nível $^4\text{I}_{11/2}$, é esperado que processos de conversão ascendente de energia também ocorram a partir deste nível. No entanto, devido ao fato do tempo de vida do nível metaestável $^4\text{I}_{13/2}$ ser um pouco maior em comparação ao nível $^4\text{I}_{11/2}$, as probabilidades de se ter processos de conversão ascendente de energia a partir do nível $^4\text{I}_{13/2}$ são esperados para serem mais prováveis do que aqueles através do nível $^4\text{I}_{11/2}$ [156, 162].

Dessa forma, a diminuição no tempo de vida de luminescência das amostras PAN dopadas com Er^{3+} (vide Figura 5.6 (b)) se deve basicamente ao efeito de migração de energia entre os íons de Er^{3+} no nível $^4\text{I}_{13/2}$. Em princípio, a migração de energia por si não conduz ao efeito de supressão na luminescência, mas ela favorece a transferência de energia para impurezas contidas na matriz vítrea e/ou defeitos presentes na matriz hospedeira, como metais de transição e grupos de hidroxila OH^- . A frequência vibracional dos grupos OH^- estão na faixa de 2700 a 3500 cm^{-1} [163], que é bem maior que as energias de fônons típicas de matrizes vítreas, que fica na região de 300 a 1500 cm^{-1} [25]. A transição do Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), cuja diferença de energia é $\sim 6600 \text{ cm}^{-1}$, necessita em princípio de apenas dois fônons de OH^- , sendo então um processo muito eficiente para perdas não radiativas. As principais fontes para presença de impurezas de OH^- são a preparação inicial e o processo de fabricação (misturas, ambiente, etc.) das

amostras. Como nossos vidros foram preparados em atmosfera ambiente, acredita-se que a probabilidade de conter radicais OH^- nesta matriz seja elevado.

Uma vez que a supressão na luminescência causadas pelos grupos de OH^- podem causar graves perdas em relação a aplicação de materiais dopados com Er^{3+} para dispositivos ópticos, vários trabalhos tem sido realizados afim de evidenciar esta diminuição na luminescência causados por estes radicais [79, 164-166]. Aqui neste trabalho não foi possível realizar as medidas de absorção óptica na região no qual pudéssemos observar a absorção de OH^- . No entanto, é possível ter uma ideia clara do papel da migração de energia para estes grupos de radicais no tempo de vida de luminescência a partir dos estudos realizados por Yan *et. al.* [79]. Em seu trabalho, a influência dos radicais de OH^- na supressão de luminescência foi analisada ao se estudar duas amostras vítreas fosfatos, uma com presença de OH^- e a outra livre desses radicais. Na Figura 5.8 é apresentado os tempos de vida que Yan *et. al.* obtiveram para as duas amostras vítreas fosfatos chamadas de P424, cuja composição química em mol % é: $(38 - 40)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (38 - 40)\text{Na}_2\text{O} \cdot (20 - 21,6)\text{Al}_2\text{O}_3$ [79], o que neste caso, como se pode perceber, a composição química é bastante similar ao vidro PAN estudado neste trabalho.

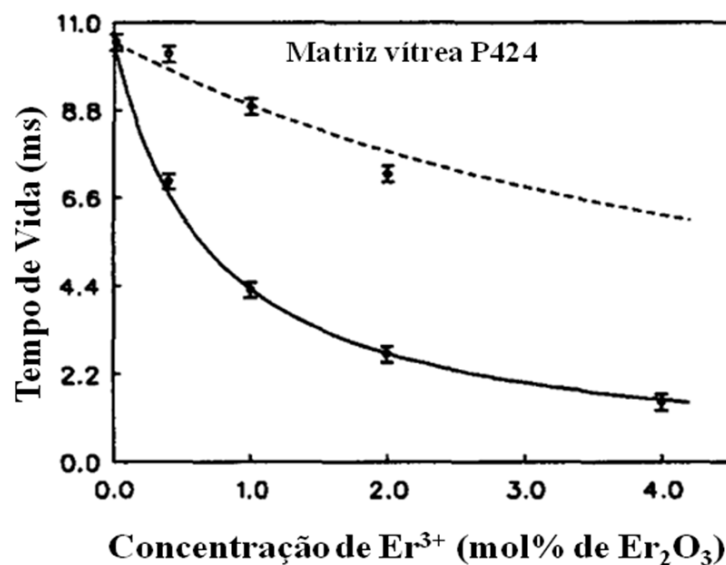


Figura 5.8: Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ em função da concentração de Er^{3+} . A linha tracejada refere a matriz fosfato P424, sem a presença de radicais de OH^- , e a linha sólida é para a amostra P424 contendo radicais OH^- . Ambos os ajuste são com base no modelo proposto para supressão de luminescência [79].

Na Figura 5.8 é possível perceber que para a amostra (com concentrações similares de Er^{3+} quando comparadas às concentrações no nosso vidro PAN) com a presença de OH^- o tempo de vida diminui bruscamente em função da concentração. Este fato também pode ser verificado para a matriz vítrea PAN através da Figura 5.6 (b), o que nos leva a crer que a supressão no tempo de vida para as amostras estudadas aqui está em grande parte diretamente relacionada com a presença de radicais OH^- na matriz PAN.

Como pode ser percebido, a perda por processos não radiativos através dos radicais OH^- pode ser intensificado quando se aumenta a concentração de dopante, uma vez que a alta concentração de Er^{3+} permite a migração de energia entre os íons, o que aumenta a transferência de energia para grupos OH^- , fazendo com que para altas concentrações o efeito seja mais intenso. Os processos de migração de energia entre os íons Er^{3+} segue o percurso $Er_1 [^4I_{13/2}] + Er_2 [^4I_{15/2}] \rightarrow Er_1 [^4I_{15/2}] + Er_2 [^4I_{13/2}]$, conforme mostrado na Figura 5.7. No entanto, deve notar-se que a migração da energia não provoca a supressão de luminescência em si, mas ele acelera processos de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} ao permitir a circulação de energia de excitação para sítios onde a extinção ocorre de forma mais rápida. E segundo a referência [79], o relaxamento não radiativo induzido por OH^- torna-se mais eficaz em concentrações maiores de Er^{3+} . Assim, quando a energia de migração dos íons de Er^{3+} é mais eficiente devido ao aumento na concentração, apenas dois ou três fônons relacionadas à vibração dos grupos OH^- são necessário para o processo de-excitação não radiativa dos íons de Er^{3+} no estado excitado $^4I_{13/2}$. Dessa maneira, para fins de aplicabilidade em amplificação óptica, por exemplo, este fato irá naturalmente diminuir a eficiência do amplificador, uma vez que o limiar de bombeio e o sinal de ganho dependem criticamente do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$.

Conhecendo-se os valores de τ_{exp} e τ_{rad} foi possível determinar os valores da eficiência quântica de luminescência (η_{cal}) utilizando a Equação (2.15). A Figura 5.9 mostra os resultados obtidos para η_{cal} , para as diferentes concentrações de Er^{3+} imersos na matriz vítrea PAN.

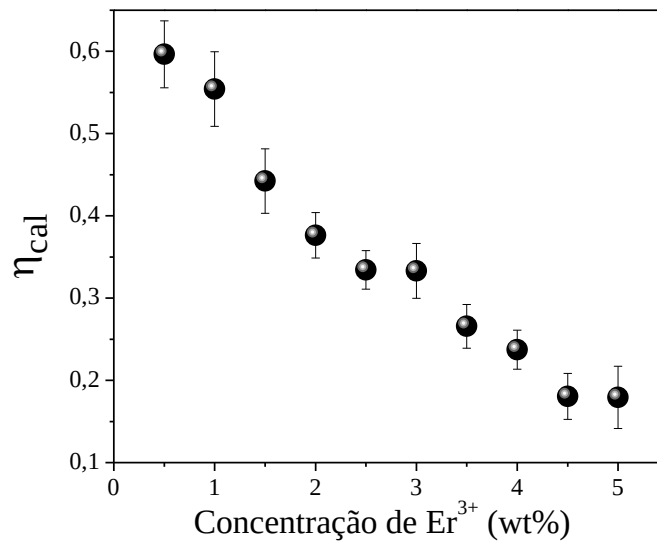


Figura 5.9: Valores das eficiências quântica de luminescência, η_{cal} , calculadas através dos tempos de vida obtidos experimentalmente (τ_{exp}) e aqueles obtidos pelos cálculos de Judd-Ofelt (τ_{rad}), para a amostra vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Er^{3+} .

Os valores encontrados para a eficiência quântica de luminescência neste trabalho encontram-se em bom acordo com valores encontrados na literatura para vidros fosfatos [161, 166]. Na Figura 5.9 pode-se observar que com o aumento da concentração dos íons de Er^{3+} há uma diminuição da eficiência quântica de luminescência, que no caso do Er^{3+} deve-se principalmente as possíveis perdas através dos grupos de hidroxila OH^- , conforme discutido anteriormente.

A fim de uma melhor comparação para estes valores da eficiência quântica determinados pela teoria de Judd-Ofelt, foram realizadas medidas de lente térmica nessas amostras para determinados os valores de η . Dessa forma um pouco mais adiante (seção 5.4) serão discutidos tais resultados. Entretanto, antes iremos abordar e discutir os resultados obtidos das seções de choque de emissão.

5.3 Seção de Choque de Emissão

A eficiência de uma transição de laser também pode ser avaliada considerando-se a seção de choque de emissão ($\sigma_{em}(\lambda)$). No nosso caso $\sigma_{em}(\lambda)$ foi determinada a partir do espectro de emissão usando dois métodos diferentes. O primeiro é o método de

Fuchtbauer-Ladenburg, no qual se determina $\sigma_{em}(\lambda)$ através da Equação (3.12). Por este método determina-se a seção de choque de emissão através do espectro de emissão obtido experimentalmente, bem como com o valor para o tempo de vida radiativo, τ_{rad} , calculado pela teoria de Judd-Ofelt.

O segundo método é o de McCumber, ou método da reciprocidade de Einstein, no qual é possível determinar os valores de $\sigma_{em}(\lambda)$ através da seção de choque de absorção, e é dado pela Equação (3.10). No entanto, no método de McCumber tem-se que levar em conta a razão entre as funções de partições dos multipletos referentes ao estado fundamental ($^4I_{15/2}$) e excitado ($^4I_{13/2}$) do Er³⁺. Dessa maneira, para o íon Er³⁺ imerso na matriz vítrea PAN foi assumido que a razão entre as funções de partição é aproximadamente igual a 1. Esta suposição também é adotada para os cálculos em outros materiais [96, 167]. Em geral, mesmo quando imerso em diferentes materiais hospedeiros o Er³⁺ têm o espaçamento de energia semelhante entre os subníveis Stark, levando a uma proporção entre as funções de partição do estado fundamental e excitado sempre próxima da unidade, uma vez que o número de subníveis Stark para o nível fundamental ($^4I_{15/2}$) é igual a 8 e do nível excitado ($^4I_{13/2}$) é 7 [168].

Também se faz necessário determinar o comprimento de onda na linha zero, λ_{ZL} , que corresponde à transição entre os primeiros subníveis Stark. Para obter o valor de λ_{ZL} o ideal seria obter o espectro de absorção e emissão à baixa temperatura. No entanto, neste trabalho não foram obtidos tais espectros. Então o que se fez foi somente uma estimativa deste valor encontrando $\lambda_{ZL} = 1534$ nm. Para material amorfo, ou seja, um material que possui uma rede aleatória, como no nosso caso, estas quantidades (as funções de partição e o valor de λ_{ZL}) são difíceis de serem determinadas. Isso porque através dos espectros de absorção e emissão não ficam evidentes os desdobramentos dos níveis Stark devido ao alargamento nas bandas dos espectros, uma vez que a configuração dos átomos se modifica conforme se muda a posição no interior do material. Isso significa que em vidro, cada íon experimenta um campo diferente em relação ao seu vizinho mais próximo, devido à característica estrutural geral aleatória do material. Isto resulta num alargamento “não homogêneo” das bandas espectrais que mascara quase por completo os efeitos devidos aos desdobramentos Stark. Portanto, o que se observa no espectro é somente uma banda mais larga resultado das interações vibracionais em conjunto entre os íons terras raras e seus vizinhos.

Dessa maneira, os espectros da Figura 5.10 mostram a seção de choque de emissão ($\sigma_{em}(\lambda)$) calculada pelo método de Fuchtbauer-Ladenburg (FL) e pelo método

de McCumber (MC) juntamente com a seção de choque de absorção, $\sigma_{abs}(\lambda)$, relativos a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er³⁺, para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Er³⁺. O pico da seção de choque de emissão para o método FL está centrado em 1536 nm e vale $6,59 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, e para o método MC o pico está centrado em 1534 nm e vale $6,55 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, e o pico da seção de choque de absorção encontra-se centrado em 1553,5 nm e vale $6,55 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

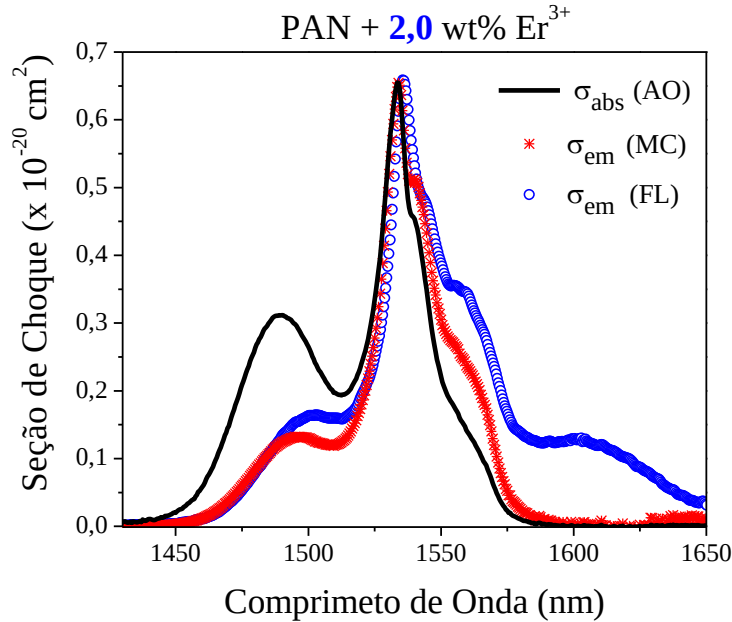


Figura 5.10: Seção de choque de emissão, $\sigma_{em}(\lambda)$ e seção de choque de absorção, $\sigma_{abs}(\lambda)$, para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 wt% de Er³⁺.

Na Figura 5.10 pode-se observar que o espectro obtido através do método de FL apresenta uma banda mais alargada em comparação com o método calculado por MC. Isso se deve à grande sobreposição dos espectros de emissão e absorção dos íons de Er³⁺ nessa faixa em torno de 1530 nm, o que proporciona processos de reabsorção, fazendo com que o espectro de emissão medido seja um pouco mais alargado.

Para caracterização de vidros dopados com Er³⁺ o valor da largura da banda de emissão efetiva, $\Delta\lambda_{eff}$, (mostrados na Figura 5.4 (c), utilizando a Equação (5.1)) é frequentemente utilizado como um indicador quantitativo da largura de banda devido à diferença que existe no espectro de emissão para diferentes materiais vítreos hospedeiros. Para o vidro PAN dopado com Er³⁺ os valores de $\Delta\lambda_{eff}$ também estão apresentados na Tabela 5.4.

Alguns autores [16, 26, 157, 169] também tem mostrado que a largura de banda de ganho de um amplificador pode ser determinada pela largura do espectro de emissão ($\Delta\lambda_{\text{eff}}$) e pelo valor da seção de choque de emissão no pico da banda de emissão, através do produto $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$. Assim, o produto $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ tem sido um parâmetro de qualidade fundamental para amplificadores ópticos, uma vez que grandes valores de $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ implica em um ganho maior de largura de banda. Dessa forma, a fim de alcançar um alto ganho a concentração de Er³⁺ na matriz vítrea deve ser o mais alta possível. No entanto, há o inconveniente de que quanto maior a concentração de Er³⁺, maior é a interação entre os íons aumentando os processos de transferência de energia entre os íons, o que reduz a população efetiva do nível excitado ⁴I_{13/2} do Er³⁺. Entre outros fatores, uma matriz hospedeira ideal deve ter uma distribuição homogênea dos íons de Er³⁺ na matriz e baixa conversão ascendente de energia.

Outro parâmetro utilizado como figura de mérito para desempenho de amplificadores ópticos é dado como o produto entre a seção de choque de emissão, $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$, e o tempo de vida obtido experimentalmente, τ_{exp} , do nível ⁴I_{13/2} [16, 26, 157]. Dessa forma, tanto o produto de $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ quanto $\tau_{\text{exp}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$, são parâmetros críticos de qualidade para materiais candidatos em possíveis aplicações de amplificação óptica. Neste âmbito o produto de $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ e $\tau_{\text{exp}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ foram calculados a fim de fazer uma comparação com os valores já determinados para outros vidros que se encontram na literatura [16, 26, 157]. Dessa maneira estão apresentados na Tabela 5.4 os valores destes parâmetros tanto para o nosso vidro PAN dopado com Er³⁺ quanto para outros vidros encontrados na literatura.

Todos os parâmetros listados na Tabela 5.4 podem ser usados para quantificar o desempenho desses vidros dopados com Er³⁺ em dispositivos fotônicos, tais como amplificadores ópticos. Dessa maneira o pico da seção de choque de emissão e o valor de $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ são parâmetros muito importantes no ganho de amplificação. Como dito, quanto maior o valor do produto $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$, melhor a propriedade de ganho.

Tabela 5.4: Comparação dos valores da largura da banda de emissão, $\Delta\lambda_{\text{eff}}$, seção de choque de emissão, $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$, tempo de vida medido experimentalmente, τ_{exp} , bem como o produto de $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ e $\tau_{\text{exp}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ para o vidro PAN dopado com diferentes concentrações (0,5 a 5,0 wt%) de Er³⁺, bem como outras matrizes vítreas relativas a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er³⁺.

Vidro	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$ ⁸ (nm)	$\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ ⁹ (x10 ⁻²¹ cm ²)	τ_{exp} (ms)	$\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ (x10 ⁻²¹ cm ² nm)	$\tau_{\text{exp}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ (x10 ⁻²¹ cm ² ms)
PAN - Er ³⁺ (0,5wt%)	51,3	6,14	6,04	314,98	37,09
PAN - Er ³⁺ (1,0wt%)	52,0	6,75	5,09	351,00	34,36
PAN - Er ³⁺ (1,5wt%)	52,1	6,95	4,05	362,09	28,15
PAN - Er ³⁺ (2,0wt%)	52,9	6,59	3,44	348,61	22,67
PAN - Er ³⁺ (2,5wt%)	53,0	6,72	3,05	356,16	20,50
PAN - Er ³⁺ (3,0wt%)	53,3	6,75	3,05	359,77	20,59
PAN - Er ³⁺ (3,5wt%)	53,7	6,73	2,44	361,40	16,42
PAN - Er ³⁺ (4,0wt%)	54,7	6,52	2,19	356,64	14,28
PAN - Er ³⁺ (4,5wt%)	55,1	6,58	1,66	362,56	10,92
PAN - Er ³⁺ (5,0wt%)	55,1	6,53	1,65	359,80	10,77
BGPP1 (bismuto-germanato-chumbo) ^[26]	62,2 - 64,5	7,04 - 8,66	3,3 - 4,8	443 - 559	28,5 - 38,1
Fosfato: EDLP (2,0wt%) ^[16]	32,0	8,45	1,48	270,4	12,5
Fosfato: Er:NAP (2wt%) ^[15/]	52	5,58	7,86	292	43,85
Fosfato: Er:NAP (5wt%) ^[15/]	55	5,00	5,20	275	26,00
Bismuto ^[17/]	79	7,0	1,9	554	13,3
Telurito ^[17/]	60,0	6,6	4,0	396,0	26,4
ZBLAN ^[17/]	65,0	4,80	10,00	312,0	48,0

Neste contexto, relacionando os valores encontrados para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Er³⁺, com os outros vidros, EDLP (2,0wt%) e Er:NAP (2 wt%), reportados na literatura, vemos que o vidro PAN exibe ótimos valores para $\Delta\lambda_{\text{eff}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ (igual à 348,61 x 10⁻²¹ cm² nm), bem como $\tau_{\text{exp}} \times \sigma_{\text{em}}(\lambda)$ (22,67 x 10⁻²¹ cm² ms). Estes valores encontram-se maiores do que para vidros silicatos e ZBLAN, bem como em relação alguns vidros fosfatos já relatados na literatura. Neste âmbito, nossos

⁸ Vale ressaltar aqui que para o cálculo de $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ optamos por utilizar os espectros adquiridos experimentalmente (método de Fuchtbauer-Ladenburg) ao invés daqueles obtidos pelo método de McCumber. Isso porque pelo método de McCumber a imprecisão nos resultados pode tornar-se maior uma vez que não foi calculada a razão das funções de partições para o vidro PAN. No entanto $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ obtido pelo método de McCumber apresentou valores cerca de 10 nm menores do que os apresentados na Tabela 5.4.

⁹ Valor da seção de choque de emissão corresponde ao pico da banda centrada em torno de 1534 nm.

resultados sugerem a possibilidade de usar o vidro PAN dopado com Er³⁺ para aplicação em dispositivos fotônicos.

Comparando-se o íon Er³⁺ como um sistema simplificado de dois níveis, é possível assumir que a população está no seu estado fundamental ⁴I_{15/2} ou no estado excitado ⁴I_{13/2}. Neste caso, as propriedades ópticas de ganho estão diretamente associados com as seções de choque de absorção e emissão. Os espectros do coeficiente de ganho podem ser determinados como uma função da inversão de população γ , usando a relação abaixo [84, 171]:

$$G(\lambda) = \gamma\sigma_{em}(\lambda) - (1 - \gamma)\sigma_{abs}(\lambda). \quad (5.2)$$

Usando esta equação, e os valores das seções de choque calculadas para o vidro PAN, foram calculados os espectros do coeficiente de ganho para a amostra dopada com 2,0% de Er³⁺, conforme ilustra a Figura 5.11. Vale lembrar que aqui também usou-se a seção de choque de emissão obtida através do método de Fuchtbauer-Ladenburg.

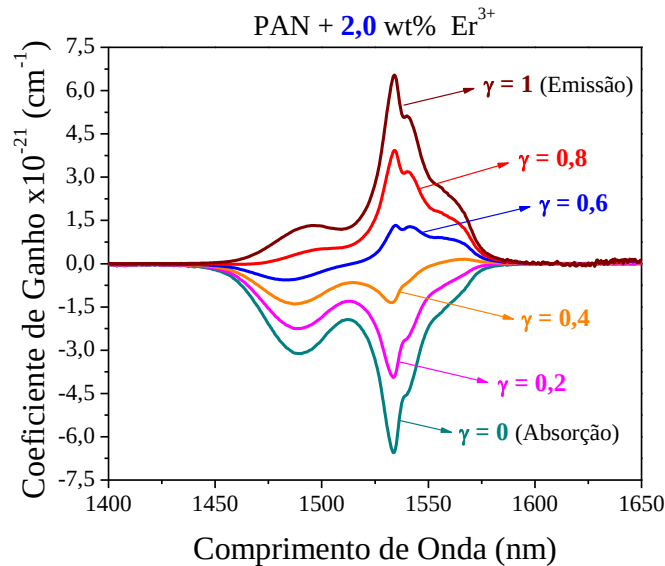


Figura 5.11: Coeficiente de ganho, $G(\lambda)$ para alguns valores de γ para o vidro PAN dopado com 2,0 wt% de Er³⁺.

Na Figura 5.11 pode-se notar que para o ganho ser positivo em 1535 e 1515 nm a inversão de população, γ , deve ser maior do que 0,8. O valor máximo para o ganho é conseguido no caso de inversão de população completa ($\gamma = 1$).

5.4 Resultados de Lente Térmica: Eficiência Quântica de Luminescência

Com as medidas de lente térmica realizadas no vidro PAN dopado com Er³⁺, tornou-se possível obter os valores da eficiência quântica de luminescência através de dois métodos diferentes: o método da amostra referência e o método do tempo de vida normalizado. Para tais medidas, usou-se o aparato experimental mostrado no capítulo 3 (Figura 3.10), cujos valores dos parâmetros geométricos se encontram listados na Tabela 3.1. No entanto, para o vidro PAN as propriedades térmicas, tais como a difusividade térmica, D , a condutividade térmica, K e a variação do caminho óptico em função da temperatura, ds/dT , já foram determinadas na referência [144] e seus valores são : $D = (2,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $K = (5,9 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ W/cmK}$, e $ds/dT = (1,6 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dessa forma torna-se fácil determinar o valor da eficiência quântica de luminescência, η , para o vidro PAN dopado com Er³⁺, usando a técnica de LT através do método da amostra referência [115].

Assim, a Figura 5.12 mostra a curva normalizada característica do transiente de LT em função do tempo para amostra PAN dopada com 2,0 wt% de Er³⁺. Através do ajuste teórico, utilizando a Equação (3.27), foram obtidos os valores de θ e t_c . O comprimento de onda de excitação para as medidas de LT foi de 980 nm, o que nos permite uma excitação diretamente no nível $^4I_{11/2}$ do Er³⁺.

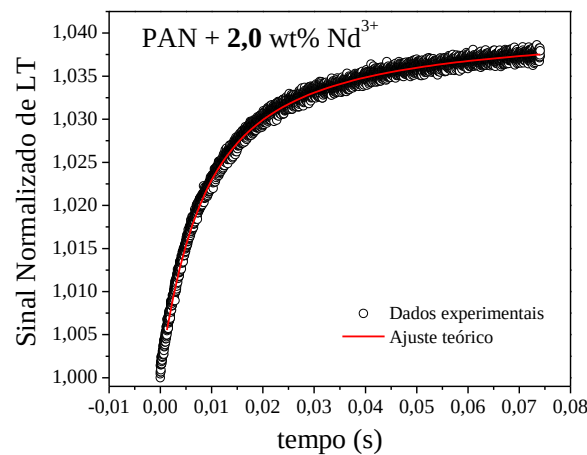


Figura 5.12: Transiente de lente térmica normalizado para a matriz vítrea PAN dopada com 2,0 (wt%) de Er³⁺. A potência de excitação foi de 267 mW com $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$. A linha sólida representa o ajuste teórico realizado utilizando a Equação (3.27), no qual obteve-se $\theta = -(0,0353 \pm 0,0007) \text{ rad}$ e $t_c = (0,0023 \pm 0,0001) \text{ s}$.

Dessa forma, as medidas de LT foram realizadas em todas as amostras vítreas PAN dopadas com diferentes concentrações de Er³⁺. Para cada amostra foi obtido o sinal de LT para 10 potências diferentes. A Figura 5.13 apresenta os valores obtidos da diferença de fase do feixe de prova (θ) normalizado pelo comprimento efetivo das amostras (l_{eff}) em função da potência de excitação para todas as amostras com concentrações crescentes de Er³⁺ (0,5 a 5,0 wt%). Como vimos na Figura 5.12, a formação da lente térmica foi convergente ($ds/dT > 0$), indicando que o valor da diferença de fase (θ) é negativa. Por isso na Figura 5.13 foi considerado o módulo de θ , como usual.

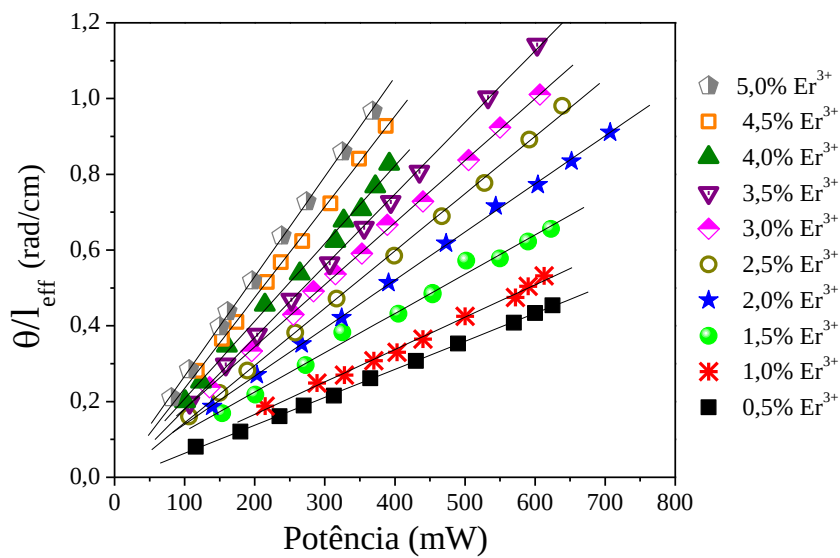


Figura 5.13: Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva das amostras (l_{eff}) em função da potência de excitação para as matrizes vítreas PAN dopadas com diferentes concentrações de Er³⁺ obtidos através das medidas de LT. O valor de θ está em módulo.

Na Figura 5.13 pode-se notar que com o aumento da concentração de Er³⁺ os valores de θ/l_{eff} aumentam. Dessa forma, pode-se concluir que quanto maior a concentração de érbio maior é o efeito de LT, ou seja, há uma maior geração de calor. Também pode ser notado que os valores de θ aumentam linearmente em função da potência de excitação, o que evidencia que estamos trabalhando no regime em que o modelo teórico da lente térmica é aplicável, ou seja, variações de fase pequenas.

Além disso, também foram obtidos os valores do coeficiente de absorção óptica para o vidro PAN dopado com diferentes concentrações de Er³⁺, que estão apresentados

na Figura 5.14 (a). Tais valores foram obtidos através da Equação (3.5) medindo-se a potência incidente e a potência transmitida pelas amostras.

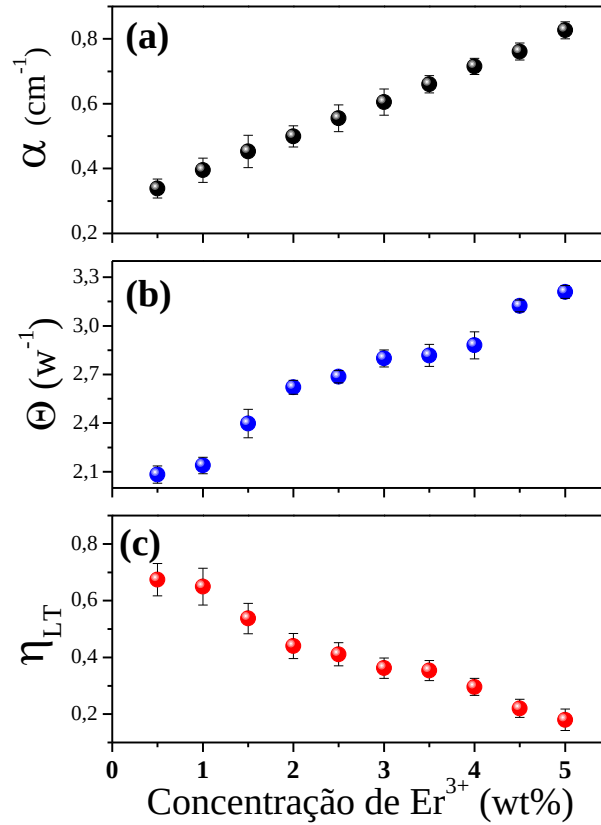


Figura 5.14: (a) Coeficiente de absorção óptica, α , (b) Sinal de lente térmica normalizado pela potência absorvida (P_{abs}), Θ , (c) eficiência quântica de luminescência obtidas através da lente térmica usando o método da amostra referência, η_{LT} , para o vidro PAN dopado com concentrações crescentes de Er³⁺ usando como excitação um laser de Ti-Safira operando em 980 nm.

Através dos valores de θ , l_{eff} , P_e e α , e utilizando a Equação (3.29) é possível obter o parâmetro Θ para cada amostra, cujos resultados estão apresentados na Figura 5.14 (b). Uma vez que através da LT foram obtidos os valores de Θ para cada concentração de Er³⁺ e conhecendo o valor de Θ para a amostra base ou referência [144] determina-se o valor de φ . Assim, é possível encontrar os valores para a eficiência quântica com o uso da Equação (3.31), no qual $\langle \lambda_{em} \rangle = 1559,2$ nm é previamente determinado através dos espectros de emissão obtidos para o Er³⁺. Dessa maneira determinou-se η em função da concentração de Er³⁺ (Figura 5.14 (c)). Pode-se observar que o valor da eficiência quântica diminui com o aumento da concentração de Er³⁺, o que se encontra em acordo com os valores de η obtidos a partir da teoria de Judd-Ofelt (Figura 5.9).

Para o caso da menor concentração de Er³⁺, os processos que causam a supressão na luminescência, tais como transferência entre íons e conversão ascendente de energia, podem tornam-se insignificantes, predominando assim somente as perdas devido ao decaimento multifônon e aos grupos OH⁻ e/ou impurezas contidas na matriz vítrea, como por exemplo, metais de transição como o ferro. Dessa forma, o baixo valor na eficiência quântica, $\eta = 0,67$ para a mais baixa concentração (0,5 wt% de Er³⁺) pode ser atribuída principalmente a processos de decaimento multifônons a partir do nível ⁴I_{13/2} bem como a grupos de OH⁻ e/ou impurezas.

Da mesma maneira como feito para o Nd³⁺ na seção 4.3, aqui também calculou-se a eficiência quântica de luminescência pelo método do tempo de vida normalizado. Como visto, para determinar os valores de η_{NL} utiliza-se os valores de Θ obtidos pela lente térmica (Figura 5.14 (b)) e os tempos de vida para todas as concentrações Er³⁺ (Figura 5.6 (b)). Dessa maneira, obteve-se os valores de Θ versus $\Gamma(N_t) = \tau_{exp}/\tau_R$, que se encontra ilustrado na Figura 5.15. Como esperado pela Equação (3.35), os dados experimentais ajustam bem com uma linha reta, validando a suposição que C e $\langle\lambda_{em}\rangle$ são constantes (ou seja, independente da concentração).

Assim como para o caso das amostras dopadas com Nd³⁺, para o Er³⁺ a amostra referência (aquela com tempo de vida τ_R e eficiência quântica η_R), escolhida foi a de menor concentração. Consequentemente, as amostras com $\Gamma = 1$ tem maior η e menor Θ .

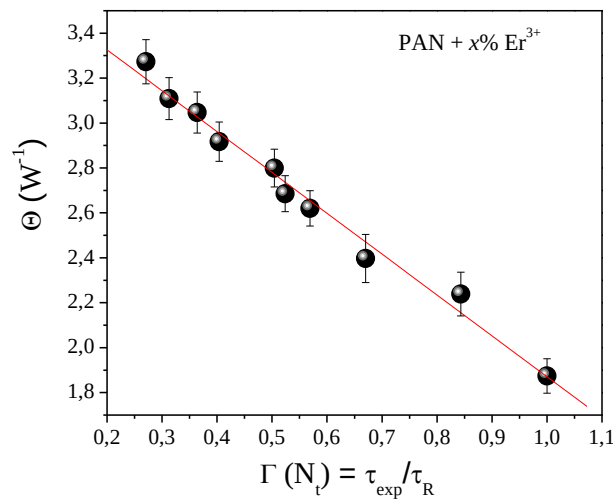


Figura 5.15: Valores de Θ em função do parâmetro Γ que representa a razão entre os tempos de vida obtidos experimentalmente, normalizados pelo tempo de vida da amostra menos concentrada, τ_R , para o vidro PAN dopado com Er³⁺. A linha sólida é o ajuste linear.

A partir dos ajustes teóricos dos dados da Figura 5.15 obteve-se os valores de $\eta(N_t)$ e da constante C . Encontrou-se o valor de $C = 3,99 \text{ W}^{-1}$ bem como o valor da eficiência quântica de luminescência para a menor concentração, $\eta_R = 0,67$. Dessa maneira, tendo calculado o valor da eficiência através da teoria de Judd-Ofelt, η_{cal} , e posteriormente através do método NL, η_{NL} , bem como pelo método da lente térmica usando o método da amostra referência, η_{LT} , é possível fazer uma comparação entre os mesmos. Portanto, a Figura 5.16 mostra os resultados obtidos para as eficiências quânticas de luminescência (η), para as diferentes concentrações de Er³⁺ imersos na matriz vítrea PAN. Pode-se perceber que os resultados obtidos para os diferentes métodos estão em bom acordo entre si.

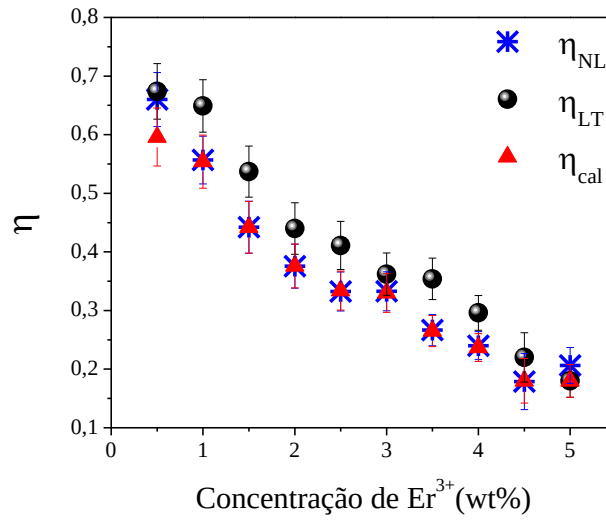


Figura 5.16: Valores das eficiências quântica de luminescência calculadas através dos cálculos de Judd-Ofelt, η_{cal} , do método de lente térmica usando a amostra referência, η_{LT} , e o método “normalized lifetime”, η_{NL} , para a amostra vítrea PAN dopada com concentrações crescentes de Er³⁺.

Para o vidro PAN dopado com érbio também foi possível determinar a taxa total de decaimento não radiativo, W_{nr} , através dos valores da eficiência quântica e dos tempos de vida radiativos, τ_{rad} , e medidos experimentalmente, τ_{exp} . Dessa forma, a Figura 5.17 apresenta a taxa de decaimento não radiativo (W_{nr}) em função da concentração, obtido através da Equação (4.3) para as amostras da matriz PAN dopadas com concentrações crescentes de Er³⁺.

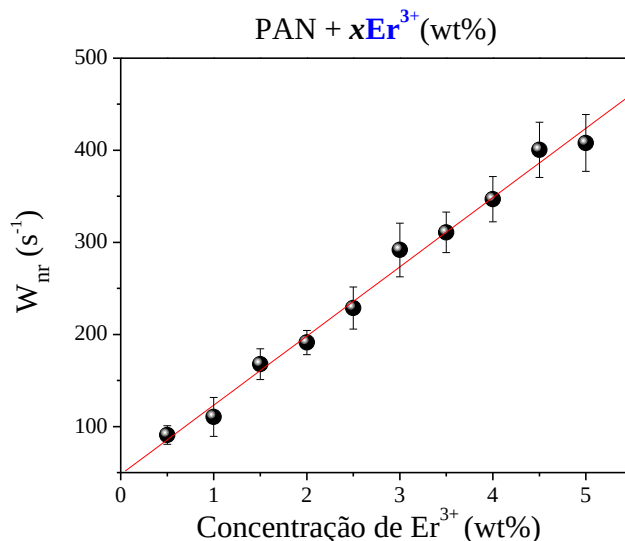


Figura 5.17: Taxa de decaimento não radiativo em função da concentração de érbio para a matriz PAN. A linha sólida é um ajuste linear .

Na Figura 5.17 pode-se perceber que o aumento da taxa de decaimento não radiativo para o érbio cresce praticamente de maneira linear em função da concentração. A linha sólida na figura representa o ajuste linear dos dados experimentais. Para a menor concentração (de 0,5 wt% de Er^{3+}) $W_{nr} = 96 \text{ s}^{-1}$.

5.5 Conclusões do Capítulo

Para o vidro PAN dopado com Er^{3+} também obtivemos as medidas espectroscópicas básicas, tais como espectros de absorção, emissão e tempo de vida experimental do nível emissor $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} . Com relação aos espectros de emissão verificamos que devido a alta energia de fônon da matriz PAN ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) somente houve evidências de emissão na região do infravermelho (nível $^4\text{I}_{13/2}$). Dessa forma as emissões no visível que sempre aparecem, por exemplo, em vidros teluritos (cuja energia de fônon é menor que fosfatos), não foram constatadas para o vidro PAN.

Com a espectroscopia de absorção foram determinados os três parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e calculado as taxas de decaimento radiativas e os tempos de vida radiativos para as diferentes concentrações de Er^{3+} imersos na matriz PAN. Estes valores encontrados estão condizentes com a literatura para os sistemas fosfatos.

Para determinar a eficiência quântica do nível emissor $^4I_{13/2}$ realizamos medidas de lente térmica e utilizando o método da amostra referência determinamos os valores de η . Afim de uma comparação e maior confiabilidade dos resultados obtidos, os valores de η também foram calculados através do método do tempo de vida normalizado, bem como pela teoria de Judd-Ofelt. Dessa maneira verificamos que os valores de η calculados através dos diferentes métodos corroboram entre si. Foi verificado também um decréscimo no valor de η em função do aumento na concentração de Er³⁺. Este fato foi justificado principalmente devido à presença de grupos de hidroxila OH^- presentes na matriz PAN, no qual mostrou intensificar os processos não radiativos. A frequência vibracional de grupos OH^- está na faixa de 2700 a 3500 cm⁻¹ e a diferença de energia da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er³⁺ ~ 6600 cm⁻¹. Dessa maneira necessita de apenas dois fônons de OH^- , sendo então um processo muito eficiente para perdas não radiativas. Concluímos também, a perda por processos não radiativos através dos radicais OH^- pode ser intensificado quando se aumenta a concentração de dopante, uma vez que a alta concentração de Er³⁺ permite a migração de energia entre os íons, o que aumenta a transferência de energia para grupos OH^- , fazendo com que para altas concentrações o efeito seja mais intenso.

Através dos valores dos tempos de vida obtidos experimentalmente, τ_{exp} , e àqueles calculados através da teoria de Judd-Ofelt, τ_{rad} , verificamos que o valor do mostrou-se um pouco menor ($\sim 30\%$) em relação ao τ_{rad} . Isto foi explicado devido ao fato que nos cálculos de Judd-Ofelt não são levados em conta os processos não radiativos, como os decaimentos multifônon intrínsecos da matriz.

Complementando nossas análises foram realizados estudos de alguns parâmetros, tais como $\Delta\lambda_{eff} \times \sigma_{em}(\lambda)$ e $\tau_{exp} \times \sigma_{em}(\lambda)$, utilizados como figura de mérito para análise do potencial de aplicação de materiais dopados com Er³⁺ em amplificadores ópticos. E de acordo com os valores encontrados para o vidro PAN dopado com Er³⁺, vimos que este vidro fosfato pode vir a ser um possível candidato para atender os requisitos exigentes para aplicações ativas em dispositivos ópticos.

Capítulo 6

Resultados e Discussão: Vidro PAN: Pr³⁺

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos para o vidro PAN dopado com íon terra rara de Pr³⁺. Para estas amostras foram realizadas medidas de absorção óptica, luminescência e tempo de vida. A técnica de varredura de microluminescência também foi utilizada como ferramenta na caracterização óptica para este íon.

6.1 Absorção Óptica, Luminescência e Tempo de Vida

Para o caso da matriz vítrea PAN dopada com Pr³⁺ a teoria de Judd-Ofelt não pode ser aplicada com confiabilidade, pois no caso deste íon os erros entre os dados experimentais e os cálculos de Judd-Ofelt são grandes (~30%). Isso ocorre porque a teoria de Judd-Ofelt baseia-se em algumas aproximações, que no caso do Pr³⁺, não podem ser aplicadas. Uma delas, por exemplo, assume que as configurações excitadas de paridades opostas (como $4f^{n-1} 5d$) e a configuração $4f^n$ são degeneradas, com um valor médio de energia de separação que é aproximadamente a diferença de energia entre os baricentros das configurações. Outra aproximação considera que todos os níveis M_j do estado fundamental são igualmente populados. No entanto, para o Pr³⁺ a diferença de energia entre as configurações $4f^n$ e $4f^{n-1} 5d$ é muito menor (aproximadamente a metade), do que o valor da diferença de energia interconfiguracional em outros íons terras raras. Portanto, para este caso não se pode assumir a degenerescência da configuração com um valor médio de energia, pois frequentemente se observa valores negativos de Ω_2 .

Diante disso, para o íon Pr³⁺ serão mostrados e discutidos somente os resultados obtidos para absorção e emissão, bem como os valores dos tempos de vida obtidos experimentalmente dos níveis $^3P_0$ e $^1D_2$.

Para o estudo espectroscópico dos íons de Pr³⁺ na matriz vítrea PAN começaremos apresentando os espectros de absorção óptica que foram adquiridos à

temperatura ambiente. A influência da concentração de praseodímio é estudada a fim de escolher uma composição estável para obter possíveis amplificações ópticas e efeito laser.

Os espectros de absorção óptica do vidro PAN dopado com diferentes concentrações de Pr^{3+} foram registrados no visível e infravermelho (região entre 400 nm e 2500 nm). Para maior clareza, os espectros foram selecionados na região entre 650 nm e 910 nm para eliminar os ruídos nos espectros quando se muda o filtro e o detector do espectrofotômetro em torno de 800 nm, durante a medição. No entanto, este não é um fato agravante uma vez que nesta região não há bandas de absorção características para o íon Pr^{3+} . Na Figura 6.1 (a) são apresentadas as bandas de absorção, normalizadas pela espessura das amostras, em função das diferentes concentrações de Pr^{3+} . As transições a partir do estado fundamental ($^3\text{H}_4$) para os estados excitados correspondentes a cada pico de absorção também são mostrados no detalhe do diagrama de energia da Figura 6.1 (b).

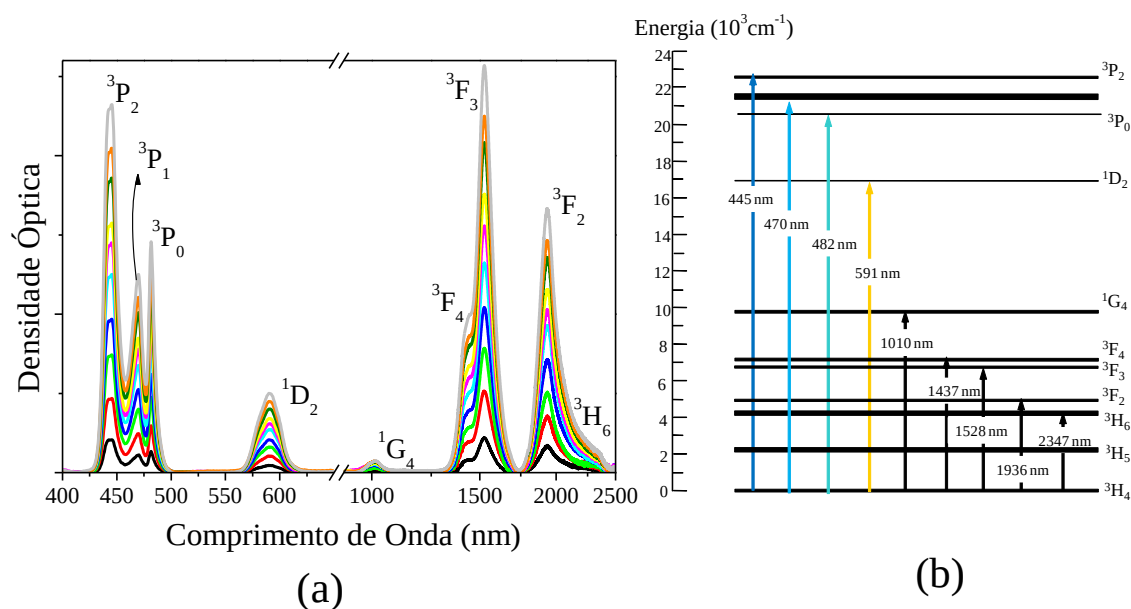


Figura 6.1: (a) Espectros de absorção óptica normalizados pelas espessuras das amostras PAN dopadas com concentrações crescentes (0,5 a 5,0 wt%) de Pr^{3+} , obtidos à temperatura ambiente. (b) As transições a partir do estado fundamental ($^3\text{H}_4$) para cada banda de absorção é mostrado no diagrama de energia.

Na Figura 6.1 (a) podemos ver que o espectro de absorção é constituído por várias bandas correspondentes às transições entre o estado fundamental $^3\text{H}_4$ e os multipletos excitados pertencentes à configuração $4f^2$ dos íons Pr^{3+} . O grupo de alta

energia, correspondente a região entre 425 nm a 500 nm, está associada às transições a partir do estado $^3\text{H}_4$ para os multipletos excitados $^3\text{P}_{0,1,2}$. Enquanto que aquela em torno de 590 nm está associada às transições do estado fundamental $^3\text{H}_4$ para o estado $^1\text{D}_2$. No infravermelho próximo a banda fraca centrada em cerca de 1000 nm corresponde à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$, e as bandas entre 1200 e 2400 nm correspondem às transições do $^3\text{H}_4$ para os estados $^3\text{F}_{2,3,4}$ e $^3\text{H}_6$.

Em relação ao aumento crescente na concentração de Pr^{3+} podemos observar na Figura 6.1 (a) que as posições dos picos e as larguras das bandas correspondentes não mudam, indicando que os íons de Pr^{3+} estão distribuídos homogeneamente na matriz. Fato corroborado pelo resultado da área integrada sob cada banda de absorção em função da concentração de Pr^{3+} , mostrado na Figura 6.2. Como pode ser visto foi encontrado uma dependência linear em função da concentração, para cada banda de absorção.

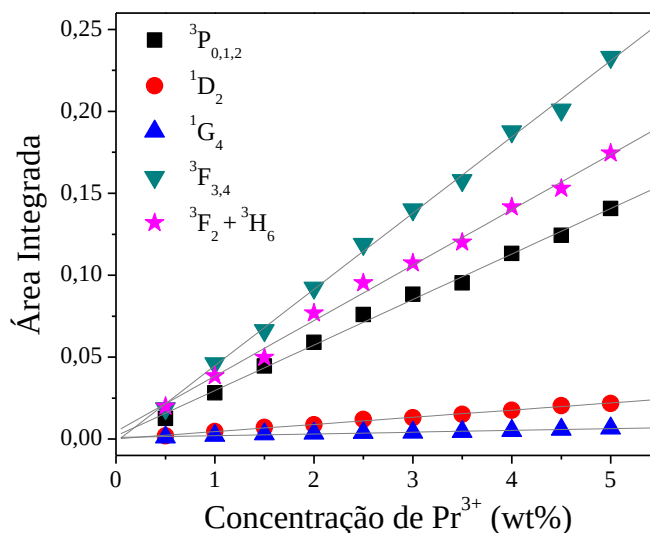


Figura 6.2: Área integrada sob as bandas de absorção em função da concentração de Pr^{3+} .

Para o vidro PAN dopado com Pr^{3+} também foram obtidos os espectros de emissão em função da concentração de dopante. As medições foram realizadas à temperatura ambiente. Uma característica interessante do íon Pr^{3+} é que ele pode emitir no azul, verde e vermelho, emissões essas a partir dos níveis $^3\text{P}_{0,1,2}$ e $^1\text{D}_2$. As emissões do íon Pr^{3+} foram realizadas excitando com um laser de diodo em 440nm, correspondente à transição do estado fundamental $^3\text{H}_4$ para o estado excitado $^3\text{P}_2$. As emissões em função da concentração de Pr^{3+} estão apresentadas na Figura 6.3 (a), bem

como o diagrama com os níveis de energia e as transições radiativas envolvidas (Figura 6.3 (b)).

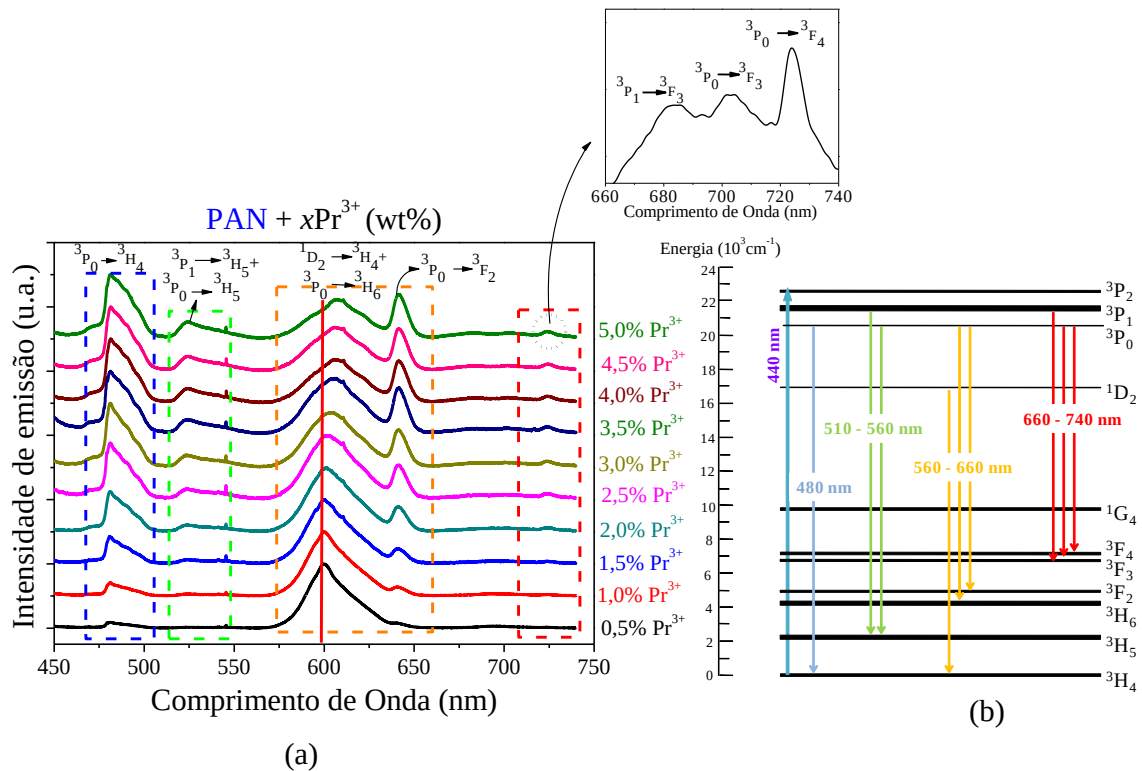


Figura 6.3:(a) Espectros de emissão da matriz PAN dopada com concentração crescente de Pr³⁺ obtidos a temperatura ambiente, com suas respectivas transições. O detalhe acima mostra o espectro ampliado na região entre 600 e 740 nm.(b) Digrama com os níveis de energia e as transições radiativas para o Pr³⁺.

Na Figura 6.3 (a) foram demarcadas quatro diferentes regiões, as quais os comprimentos de onda de emissão respectivos para cada uma dessa região estão mostrados no diagrama de energia da Figura 6.3 (b). Dessa forma para as emissões da primeira região marcada em 480 nm tem-se a transição ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$; para a segunda região correspondente entre 510 nm e 560 nm, têm-se as transições ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$; na terceira região demarcada entre 580 nm e 650 nm, tem-se as transições ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$, e a última região que aparece ampliada no canto superior da Figura 6.3 (a) corresponde a região entre 660 nm e 740 nm relativas as transições ${}^3P_1 \rightarrow {}^3F_3$, ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$ e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$.

No digrama de energia podemos ver que quando excitado em 440 nm, no qual corresponde ao nível $^3\text{P}_2$ (Figura 6.3 (b)), há uma de-excitação multifônica não radiativa para os outros níveis logo abaixo ($^3\text{P}_1$ e $^3\text{P}_0$) uma vez que estes níveis são muito próximos uns dos outros. No entanto, as emissões partem em sua grande parte do nível $^3\text{P}_0$, pois as transições deste nível são mais prováveis do que as dos níveis mais elevados. Além das emissões a partir dos níveis $^3\text{P}_1$ e $^3\text{P}_0$, vemos também que na região em torno de 600 nm há emissões provenientes do nível $^1\text{D}_2$. Este nível, no entanto, pode ser preenchido tanto por emissão multifônica a partir do nível $^3\text{P}_0$ ou via processo de relaxação cruzada [$^3\text{P}_0, ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^1\text{D}_2$] [41, 172] o qual depende da concentração de íons de Pr^{3+} na matriz vítrea. Para esclarecer melhor este fato e verificar qual dos processos é o dominante voltaremos neste assunto um pouco mais adiante quando forem apresentados os valores dos tempos de vida para os níveis $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$.

Nas regiões onde se tem emissões somente a partir do nível $^3\text{P}_0$ e $^3\text{P}_1$ vemos que à medida que se tem um aumento na concentração as intensidades dos picos aumentam. No entanto, na região entre 580 nm e 630 nm, onde se tem emissões simultâneas a partir dos níveis $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, pode-se perceber que a intensidade de emissão sofre um deslocamento para maiores comprimentos de onda. Este deslocamento em função do aumento da concentração pode ser compreendido devido à supressão na luminescência que há na emissão a partir do nível $^1\text{D}_2$. É fácil perceber que esta supressão é a partir do nível $^1\text{D}_2$, uma vez que para as outras emissões correspondentes ao nível $^3\text{P}_0$, a intensidade aumenta em função da concentração. Esta forte supressão na emissão do nível $^1\text{D}_2$ tem sido frequentemente observado nos espectros de emissão do Pr^{3+} e tem sido atribuído a processos de relaxação cruzada [41, 45], conforme veremos mais adiante.

Além disso, vale ressaltar que a ocorrência da luminescência a partir do nível $^1\text{G}_4$ é totalmente dependente do valor da energia de fônons apresentada por cada matriz vítrea. Dessa forma, sabe-se que a luminescência neste comprimento de onda é verificada somente para vidros com baixa energia de fônons. Assim para vidros silicatos e fosfatos, devido às suas altas energia de fônons em torno de 1100 e 1200 cm^{-1} , respectivamente, a emissão a partir do $^1\text{G}_4$ é muito pouco provável [46, 173]. Isto porque apenas três fônons são necessários para relaxar o íon do nível $^1\text{G}_4$ para o nível $^3\text{F}_4$, cuja diferença de energia entre níveis é de aproximadamente 3000 cm^{-1} .

Neste contexto, para melhor explicarmos estes resultados bem como obtermos informações adicionais sobre as propriedades luminescentes dos íons de Pr^{3+} foram realizadas medidas de tempo de vida de luminescência a partir dos níveis $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$ em função das diferentes concentrações. Estas medidas foram realizadas utilizando um laser OPO (Optical Parametric Oscillator) bombeado por um laser pulsado de YAG: Nd (com pulsos de cerca de 8 ns). O comprimento de onda de excitação foi de 445 nm. Para as aquisições dos tempos de vida dos níveis $^1\text{D}_2$ e $^3\text{P}_0$, que são em comprimentos de onda diferentes, usou-se um monocromador (modelo Oriel 77200), e o detector foi um fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R 3896 (sensível desde 185 nm à 1100 nm).

Dessa forma nas Figura 6.4 (a) e (b) estão apresentados os valores dos tempos de vida medidos experimentalmente, τ_{exp} , a partir dos níveis $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$, respectivamente, em função da concentração de Pr^{3+} .

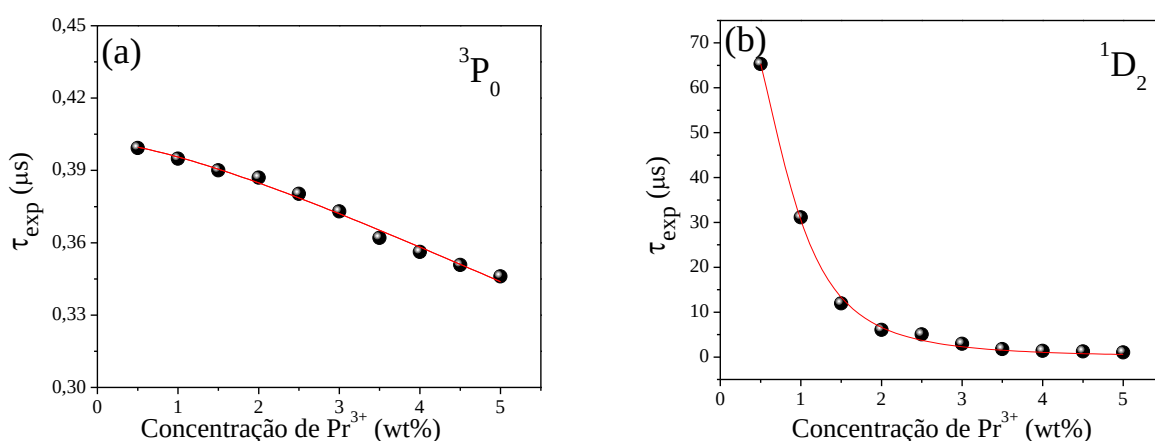


Figura 6.4: Tempo de vida medido experimentalmente a partir dos níveis (a) $^3\text{P}_0$ e (b) $^1\text{D}_2$ para as amostras vítreas PAN com concentrações crescentes de Pr^{3+} . A linha sólida representa somente um guia para os olhos.

Como pode ser visto na Figura 6.4 (a) o tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$ tem uma variação pequena em função da concentração de Pr^{3+} , uma vez que os valores variam entre 0,40 μs para a amostra menos dopada (0,5 wt%) a 0,35 μs para a amostra mais dopada (5,0 wt%). Dessa forma, obtivemos uma variação em torno de 12% para o nível $^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} . Este valor, no entanto apresenta-se muito menor quando comparamos, por exemplo, com o caso dos outros íons terras raras estudados nesta tese, que para o Nd^{3+} a variação foi de $\sim 53\%$ (Figura 4.7 (b)) e para o érbio de $\sim 67\%$ (Figura 5.6 (b)). Já o tempo de vida do nível $^1\text{D}_2$ torna-se rapidamente mais curto com o aumento da

concentração de Pr³⁺, com uma variação de ~100%. O que nos mostra que a emissão a partir do ¹D₂ é afetada muito mais fortemente pela supressão da luminescência do que o nível ³P₀. Por isso, pode-se dizer que o nível ³P₀ praticamente não é afetado por processos de transferência de energia, quando aumentamos a concentração de Pr³⁺. Diante deste fato, vamos concentrar um pouco mais a discussão sobre o nível ¹D₂ e sua dinâmica de luminescência. Se voltarmos para os espectros de emissão apresentados na Figura 6.3 (a) pode-se presumir que após a excitação em ³P₂ o nível ¹D₂, como mencionado, pode ser populado por emissão multifônica a partir do nível ³P₀ ou via relaxação cruzada [³P₀, ³H₄] → [³H₄, ¹D₂]. No entanto, como mostrado na Figura 6.4 (a), vemos que não há uma supressão na luminescência relevante do nível ³P₀, uma vez que os valores dos tempos de vida em função da concentração variam muito pouco da amostra menos para a mais concentrada. Isto indica que os processos de transferência de energia, tais como relaxação cruzada, não prevalecem para este nível, fazendo com que o relaxamento por multifônons seja o responsável pela população do nível ¹D₂ a partir do decaimento do nível ³P₀. A diferença de energia entre os níveis ³P₀ e ¹D₂ é ~ 3820 cm⁻¹, e energia de fônon para as matrizes fosfatos é de ~1200 cm⁻¹ [25]. Portanto a probabilidade de relaxação multifônon neste caso deve ser levada em consideração. A taxa de decaimento por relaxação multifônon, W_{mf} pode ser estimada a partir da “lei do gap” de energia modificada proposta por Van Dijk e Schuurmans, através da expressão [174]:

$$W_{mf} = \beta_{el} \exp[-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega)], \quad (6.1)$$

onde α e β_{el} são constantes que dependem da matriz hospedeira, ΔE é a diferença de energia entre os níveis considerados e $\hbar\omega$ é a energia dos fônons ópticos.

Considerando que $\Delta E = 3800 \text{ cm}^{-1}$ e que $\hbar\omega = 1200 \text{ cm}^{-1}$ para vidros fosfatos [25, 174] e usando os valores de $\beta_{el} = 6,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 4,7 \times 10^{-3} \text{ cm}$ dados por Van Dijk para vidros de fosfato [174], podemos estimar que a taxa de relaxação por multifônon é $W_{mf} \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$. Este valor encontra-se intermediário entre os vidros germanatos ($W_{mf} \approx 7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) [43], e zinco borato ($W_{mf} \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$) [172], reportados da literatura, cuja energia de fônon do primeiro é menor que a do vidro PAN e a do segundo é maior.

O decaimento do nível $^1D_2$ para a mais baixa concentração (0,5 wt%) aproxima-se de uma função exponencial. No entanto, à medida que a concentração aumenta tem-se uma diminuição rápida no tempo de vida, conforme Figura 6.4, e o comportamento não exponencial passa a ser mais pronunciado. Para um melhor esclarecimento deste fato a Figura 6.5 mostra, como exemplo, os decaimentos experimentais do nível $^1D_2$ em escala logarítmica para três concentrações 0,5, 1,0 e 1,5 wt%, no qual é possível ver claramente que a medida em que se aumenta a concentração o comportamento não exponencial aumenta. Esta variação da luminescência seguida de um decaimento não exponencial em função da concentração indica a presença de processos de transferência de energia, em concentrações superiores 0,5 wt% [41].

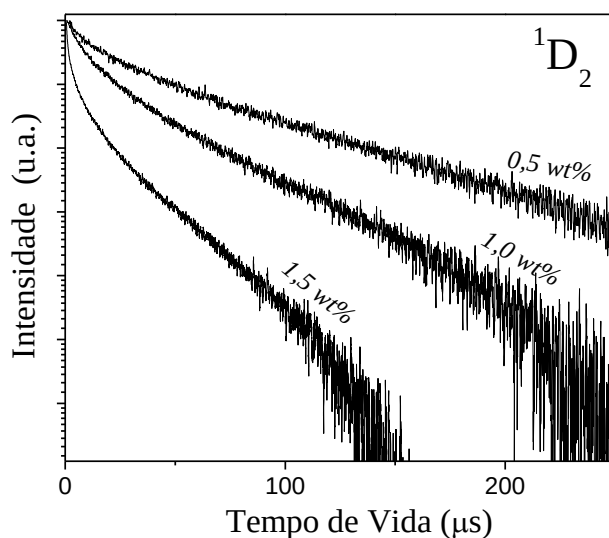


Figura 6.5: Gráfico em escala logarítmica dos decaimentos de luminescência do nível $^1D_2$ para as amostras com 0,5, 1,0 e 1,5 wt% de Pr³⁺.

Neste contexto o tempo de vida do nível $^1D_2$ do íon Pr³⁺ deve ser governado por uma soma de probabilidades de vários processos: i) decaimento radiativo; ii) decaimento não radiativo por emissão multifônica; iii) e pela transferência de energia entre íons de Pr³⁺. No entanto, a probabilidade de decaimento através dos processos não radiativos por emissão multifônica a partir do nível $^1D_2$ pode ser considerado muito pequeno, uma vez que a diferença de energia para o próximo nível abaixo, o $^1G_4$, é muito grande ($\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$) quando comparado com a energia de fônons envolvidos para o vidro fosfato ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) [25]. A taxa de relaxação multifônon, W_{mf} , entre os níveis $^1D_2$ e $^1G_4$ também pode ser estimada a partir da lei do *gap* de energia modificada

de Van Dijk e Schuurmans, já mencionada anteriormente [174]. Neste caso, considerando que $\Delta E = 7000 \text{ cm}^{-1}$ e que $\hbar\omega = 1200 \text{ cm}^{-1}$ para vidros fosfatos [25] e usando novamente os valores de α e β_{el} para vidros de fosfato, obtemos que $W_{mf} = 0,03\text{s}^{-1}$. Podemos comparar este valor com a taxa de decaimento total que é dada por: $W_{total} = 1/\tau_{exp}$. Utilizando o tempo de vida calculado experimentalmente para a amostra PAN dopada com 0,5 wt% de Pr³⁺ ($\tau_{exp} = 65,3 \text{ }\mu\text{s}$), temos que $W_{total} = 15319\text{s}^{-1}$, o que significa que a taxa de probabilidade de emissão por multifônon é desprezível em comparação com a taxa de decaimento total, mesmo para a menor concentração. Dessa forma, como o processo por relaxação multifônon é desprezível à medida que a concentração aumenta, e o tempo de vida diminui bruscamente, indica que o processo de transferência entre íons Pr-Pr é dominante para o nível $^1D_2$.

O processo de supressão na luminescência que leva a uma rápida diminuição do tempo de vida para maiores concentrações do nível $^1D_2$ pode ser devido a um, ou ambos processos seguintes: (i). relaxação cruzada entre íons de Pr-Pr; (ii). migração da energia de excitação, devido à transferência de energia ressonante entre íons de Pr³⁺ até que um centro de supressão de luminescência (ou qualquer outro íon ou defeito para que a energia possa migrar).

Foi visto na introdução teórica do capítulo 2 (seção 2.5.2) que quando se tem um processo de migração de energia prevalecendo sobre os processos de relaxação cruzada, o comportamento do decaimento da luminescência torna-se exponencial. Porém, aqui vemos que o comportamento não exponencial predomina nas curvas de decaimento da luminescência (conforme Figura 6.5), o que sugere que para o caso da supressão na luminescência do nível $^1D_2$ os processos de relaxação cruzada predominam. Dessa maneira, a Figura 6.6 mostra as possíveis rotas dos processos de relaxação cruzada que podem ocorrer a partir do nível $^1D_2$ levando a supressão na luminescência em função do aumento de concentração de Pr³⁺ [41, 45].

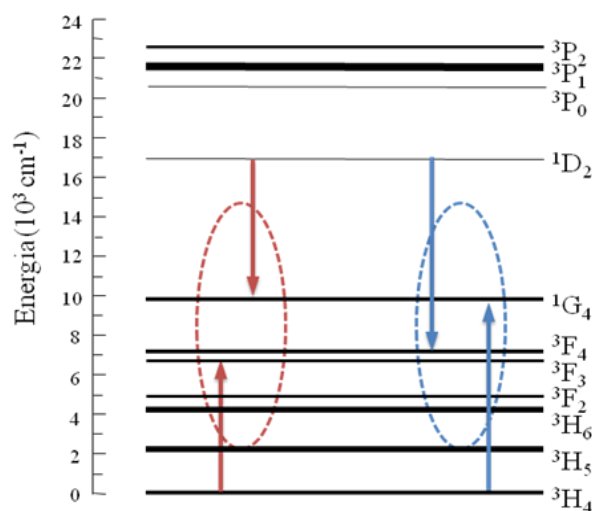


Figura 6.6: Possíveis rotas dos processos de relaxação cruzada que ocorrem a partir a partir do nível $^1\text{D}_2$ do íon Pr^{3+} . As setas descrevem as rotas dos processos de relaxação cruzada que levam há uma supressão na luminescência do nível $^1\text{D}_2$.

A partir da figura acima pode-se notar que as rotas de relaxação cruzada são provavelmente dadas por $(^1\text{D}_2 + ^3\text{H}_4) \rightarrow (^1\text{G}_4 + ^3\text{F}_4)$ ou $(^1\text{D}_2 + ^3\text{H}_4) \rightarrow (^3\text{F}_4 + ^1\text{G}_4)$. Estas rotas foram propostas na literatura para o caso vidros silicatos [175], bem como para um vidro zinco borato [172]. Infelizmente, neste ponto nós não conseguimos especificar qual das duas possibilidades é a mais provável. No entanto, diante dos dados obtidos acreditamos que estas rotas sejam as responsáveis pela supressão da luminescência do nível $^1\text{D}_2$ e consequentemente deslocamento do pico de emissão em torno de 600 nm visto na Figura 6.3 (a).

6.2 Varredura de Microluminescência

Para o vidro PAN dopado com concentrações crescentes de íons Pr^{3+} , assim como no caso do íon de Nd^{3+} , também foram realizadas medidas de microluminescência nos comprimentos de onda de emissão de 490 nm, 608 nm e 642 nm, que correspondem as seguintes transições: $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, respectivamente. Estas medidas foram realizadas no intuito de complementar as medidas transientes destacadas na seção anterior e fornecer dados que corroborem, ou não, com as mesmas. Para este caso utilizou-se um laser de Ar^+ operando em 457 nm como fonte de excitação.

Para melhor visualização dos comprimentos de onda nos quais foram obtidos os espectros de microluminescência, a Figura 6.7 mostra o espectro de emissão da matriz PAN dopada com 3,0 wt% de Pr³⁺. Podemos ver que existe uma banda de emissão na região entre 580 nm e 630 nm, devido a emissões simultâneas dos níveis $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ e $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ [41]. Esta foi uma das regiões no qual fizemos a varredura de microluminescência correspondente aos picos 608 nm e 642nm. A outra região em que também foi realizada a microluminescência foi a correspondente à transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ centrada em 490 nm, a qual também aparece marcada na Figura 6.7.

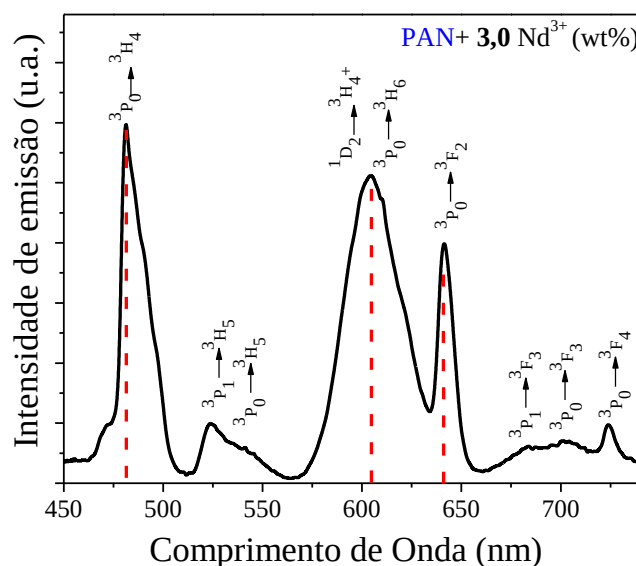


Figura 6.7: Espectros da intensidade e emissão da matriz PAN dopada com 3,0 wt% de Pr³⁺, com suas respectivas transições. As retas tracejadas marcam os picos escolhidos para a varredura de microluminescência.

As Figura 6.8 (a) e (b) inicialmente apresentam os valores dos comprimentos de difusão de fóton (L_D) em função da concentração de Pr³⁺, para o comprimentos de onda de emissão em 490 nm e 642nm, respectivamente.

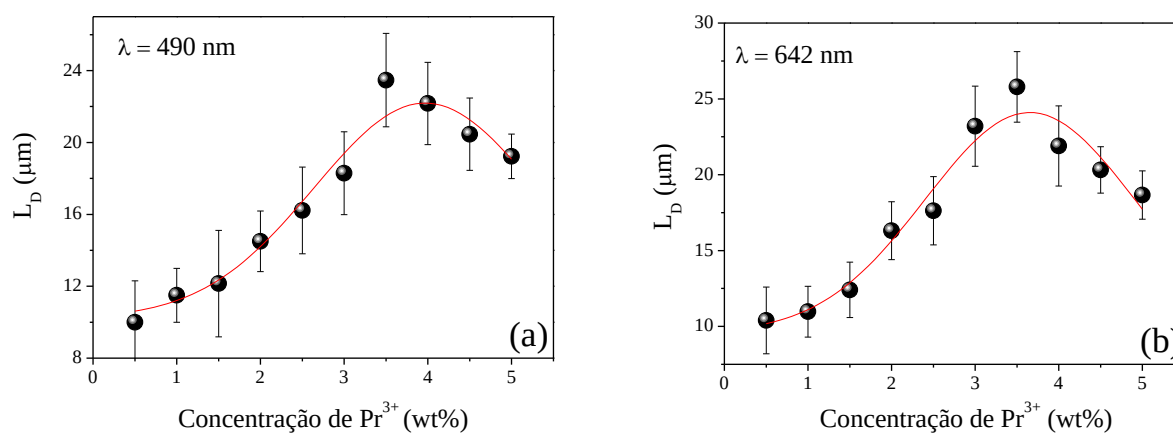


Figura 6.8: Dependência do comprimento de migração do fóton (L_D) em função da concentração de Pr³⁺, na matriz vítrea PAN, (a) correspondente a transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (emissão em 490 nm) e (b) correspondente à transição $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (emissão em 642 nm). As linhas sólidas, em ambos os gráficos, representam apenas um guia para os olhos.

Assim como no caso do Nd³⁺, pode ser visto na Figura 6.8, que ocorre um crescimento na migração de fótons para os picos de emissão centrados em 490 nm e 642 nm oriundas do nível $^3P_0$. O comprimento de difusão (L_D) aumenta com o acréscimo da concentração até um ponto em que há um máximo de difusão. Após esse ponto a migração começa a decrescer. O valor de L_D , em ambas as figuras, é máximo para a concentração em torno de 3,5% de Pr³⁺. Para a emissão em 490 nm ocorre uma forte reabsorção do fóton do estado fundamental para o nível $^3P_0$, conforme pode ser visto na Figura 6.1. Além disso, a pequena variação nos valores obtidos para o tempo de vida de luminescência em função da concentração a partir deste nível (Figura 6.4 (a)) indica que os processos de perdas não radiativas são menos efetivos que no caso do Nd³⁺. Este fato justifica uma concentração limite levemente maior quando comparada àquela do Nd³⁺. Mas, no entanto, o comportamento visto na Figura 6.8 basicamente segue a mesma trajetória para o caso da emissão em torno de 880 nm do íon de Nd³⁺, conforme foi visto na Figura 4.21 (a).

Para a emissão em 642 nm a absorção do estado fundamental não coincide com nenhum outro nível. Entretanto o comportamento de L_D em função da concentração é bastante similar àquele em 490 nm. Isto é um indicativo que pode haver absorção de estado excitado neste comprimento de onda. Sendo assim, necessita-se de medidas complementares para se confirmar esta hipótese.

Já a região correspondente ao pico 608 nm trata-se de uma região bastante peculiar para o caso do Pr³⁺. Como já visto anteriormente (Figura 6.3 (a)), devido às emissões simultâneas dos níveis $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ e $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, a banda de emissão com pico em torno de 600 nm sofre um deslocamento para maiores comprimentos de onda com o aumento da concentração. Esse fato pode ser compreendido como uma supressão na emissão do nível $^1D_2$ devido a processos não radiativos. Este efeito foi evidenciado a partir do comportamento do tempo de vida de luminescência em função da concentração a partir do nível $^1D_2$, conforme pode ser visto na Figura 6.4 (b). Dessa forma, o comportamento esperado para o comprimento de difusão de fótons seria o de somente decair em função da concentração.

Na Figura 6.9, pode-se perceber que o comportamento da migração de energia apresenta-se diferente dos demais. No caso da emissão em torno de 608 nm, onde se tem emissões simultâneas dos níveis $^1D_2$ e $^3P_0$, o valor de L_D não decresce em função da concentração. Como este valor se deve às emissões simultâneas de dois níveis, torna-se difícil interpretar os resultados, uma vez que, até o momento, através da varredura de microluminescência, não se consegue separar as emissões. Dessa forma, teremos que fazer um estudo mais aprofundado e buscar realizar novamente o experimento separando cada nível emissor. Vale ressaltar que a microluminescência nos fornece somente uma análise qualitativa dos dados até o presente momento.

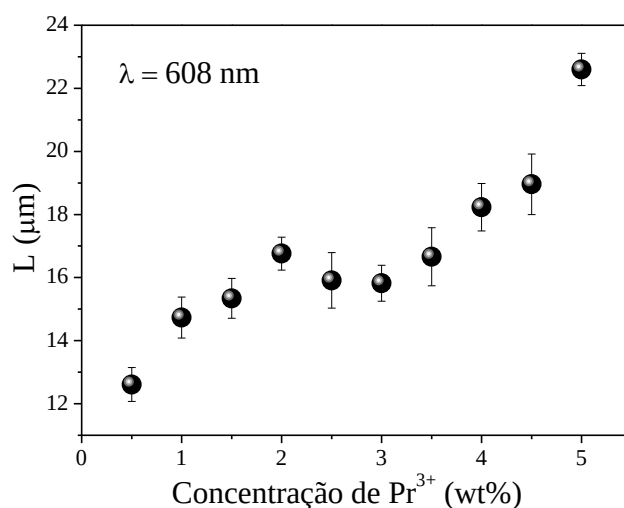


Figura 6.9: Dependência do comprimento de migração (L_D) em função da concentração de Pr³⁺, na matriz vítrea PAN, correspondente às transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_4 + ^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ (emissão em 608 nm).

No entanto observando a Figura 6.9, no qual o comportamento do comprimento de migração do fóton tende somente a aumentar em função da concentração (dentro do intervalo das concentrações de Pr³⁺ que estudamos neste trabalho), pode vir a ser um fato bastante interessante e vantajoso no que diz respeito a possíveis aplicações ópticas utilizando este comprimento de onda (~ 608 nm).

6.3 Conclusões do Capítulo

Em relação ao íon terra rara praseodímio, foram estudadas as propriedades espectroscópicas deste íon imerso no vidro PAN. Medidas de absorção e emissão a temperatura ambiente foram realizadas, o que nos permitiu compreender melhor as transições do Pr³⁺, principalmente no que diz respeito aquelas relacionadas com as emissões em função da concentração.

Através do estudo da luminescência no visível do íon Pr³⁺ no vidro PAN vimos que para baixa concentração a luminescência corresponde principalmente ao nível ¹D₂. Contudo à medida que se tem um aumento na concentração de Pr³⁺ foi constatado uma forte supressão na luminescência do nível ¹D₂, atribuída a processos de transferência de energia do tipo relaxação cruzada, que diminuem a eficiência quântica de luminescência e, conseqüentemente, a emissão da transição ¹D₂ → ³H₄. Já no caso da emissão do nível emissor ³P₀ vimos que não há uma variação significativa no tempo de vida de luminescência, mostrando que para este nível não há prevalência de processos de transferência de energia. Neste âmbito os tempos de vida obtidos experimentalmente para o vidro PAN dopado com Pr³⁺ foram cruciais e de extrema importância na análise da supressão de luminescência do nível ¹D₂ e ³P₀ observados nos espectros de emissão.

Também foram realizadas medidas de varredura de microluminescência para os picos de emissão centrados em 490 nm e 642 nm, no qual só há emissões oriundas do nível ³P₀, e também em 608 nm no qual as emissões são decorrentes tanto do nível ³P₀ quanto do nível ¹D₂. Dessa forma, para 490 nm e 642 nm vimos que o máximo comprimento de migração de fótons ocorreu para a concentração em torno de 3,5% de Pr³⁺. Porém, para 608 nm foi visto que a tendência dos valores para o comprimento de difusão de fótons é o de somente aumentar em função da concentração Pr³⁺. Este fato, no entanto, pode vir ser de grande vantagem em aplicações em que se utiliza este

comprimento de onda. Porém, será necessário uma análise mais profunda e discutir qual a ferramenta mais propícia para darmos continuidade em nossos estudos. No entanto, mesmo que a microluminescência nos forneça somente uma análise qualitativa dos dados, trata-se de uma técnica muito pouco explorada e pouco conhecida na literatura, sendo que para o caso do Pr³⁺ é a primeira vez que se faz este tipo de estudo. Assim, acreditamos que mesmo com esse aspecto trata-se de uma técnica de grande ajuda no estudo dos mecanismos de migração de fótons em materiais luminescentes.

Capítulo 7

Transferência de Energia entre Pontos Quânticos de CdSe/ZnS

7.1 Introdução Teórica

Antes de apresentar os resultados obtidos neste trabalho através do estudo de transferência de energia entre pontos quânticos utilizando a técnica de lente térmica, primeiramente iremos fazer uma breve introdução teórica sobre pontos quânticos semicondutores, voltando a atenção particularmente para o tipo núcleo/casca coloidal que foi estudado neste trabalho. Após a introdução teórica mostraremos primeiramente os resultados experimentais obtidos para pontos quânticos isolados e em seguida para a mistura de dois tamanhos diferentes de pontos quânticos.

7.1.1 Pontos Quânticos (PQ)

Um dos mais promissores materiais e em grande fase de desenvolvimento de pesquisa da era da nanociência e nanotecnologia são os pontos quânticos semicondutores. Um ponto quântico (PQ) é composto por apenas algumas centenas a milhares de átomos [176], sendo que muitas vezes ele é chamado também de “átomo artificial”. O número crescente de indústrias de fabricação de PQs é um reflexo do grande desenvolvimento e possibilidades de aplicações tecnológicas destes produtos, um vez que a gama de aplicação de PQs vai desde a biologia até tecnologia de células solares [176-180]. Dentro da área biomédica, sua aplicação é principalmente como marcadores biológicos [179, 180]. Neste âmbito, PQs vêm sendo amplamente estudados e desenvolvidos afim de possíveis aplicações tecnológicas.

Pontos quânticos são nanocristais semicondutores com tamanho menor do que o raio de Bohr do semicondutor *bulk*. Nesta escala seus portadores, ou seja, os elétrons e buracos sofrem um forte confinamento quântico nas três dimensões, modificando de

forma controlada as propriedades ópticas do cristal. Um dos controles mais importantes é o comprimento de onda dos picos de absorção e de emissão variando o tamanho dos pontos quânticos. A Figura 7.1 mostra a variação de energia da transição óptica entre os dois primeiros níveis confinados de um ponto quântico em função do tamanho do mesmo. Para PQs muito grandes a transição corresponde ao *gap* do material *bulk*. O espectro visível aparece com as cores correspondentes, desde o vermelho até o violeta. A depender do tamanho e da forma, estes pontos quânticos podem absorver e emitir luz em toda a região do espectro eletromagnético visível.

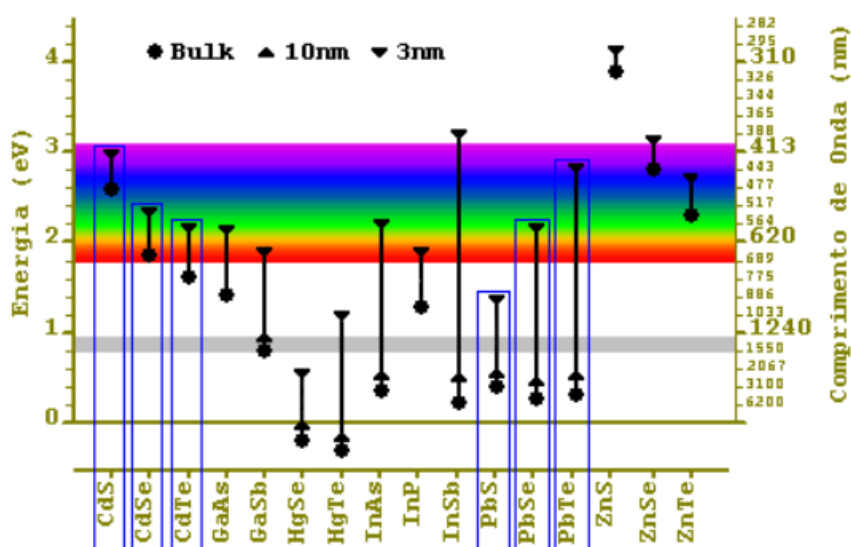


Figura 7.1: Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em ● o *gap* do *bulk*, em ▲ o *gap* de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ▼ *gap* de pontos quânticos com raio de 3 nm. A linha marcada em cinza horizontalmente compreendem a região de comunicação óptica que vai de 1300 a 1550 nm [181].

Neste contexto, para entender os pontos quânticos, devemos primeiro compreender os materiais que os compõem. Os semicondutores são uma classe de materiais, principalmente definidas pelas suas propriedades eletrônicas. Nos metais e outros condutores, as bandas de condução e de valência se sobrepõem, sem uma barreira significativa para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em isolantes, existe uma grande barreira de energia para que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para de condução, eliminando assim essencialmente a condução [182]. Nos semicondutores, no entanto, a barreira de energia para a condução é intermediária entre condutores e isolantes (Figura 7.2).

A energia necessária para propulsionar um elétron da camada de valência para a de condução é chamada energia de *gap* (E_g), que é a diferença entre os estados de maior energia da banda de valência e os estados de menor energia da banda de condução, geralmente medida em elétron-volt (eV). Tipicamente, os *gaps* de energia (E_g) para os metais, semicondutores, isolantes são menores que 0,1 eV, entre 0,5 e 3,5 eV, e maior do que 4 eV, respectivamente [182]. Em geral, um semicondutor conduz eletricidade apenas em circunstâncias especiais, por exemplo, quando a luz passa através dele [182].

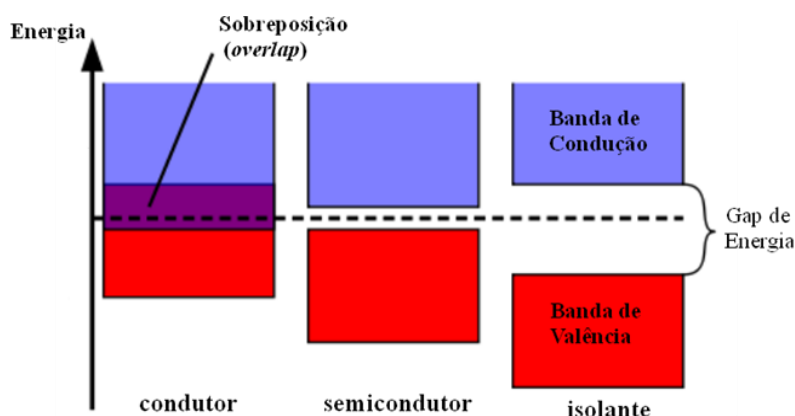


Figura 7.2: Barreiras de energia para os materiais condutores, semicondutores e isolantes [183].

Nos materiais semicondutores, à temperatura de zero Kelvin (zero absoluto), todos os elétrons encontram-se na banda de valência, ou seja, a banda de valência cheia e a banda de condução vazia. Neste estado o semicondutor tem características de um isolante, ou seja, não conduz eletricidade. À medida que a temperatura aumenta, os elétrons vencem a energia de *gap* e os níveis da banda de condução começam a ser preenchidos e consequentemente a condutividade elétrica do semicondutor aumenta. Esta "quantidade" de energia necessária para que o elétron efetue essa transição é chamada de *band gap*, ou energia de *gap*.

O espaço deixado na banda de valência pelo elétron promovido à banda de condução também participa do processo comportando-se como uma carga positiva. Estes são conhecidos como buracos. Quando uma determinada forma de transferência de energia, como por exemplo, radiação eletromagnética, é suficiente para excitar um semicondutor além da sua energia de *gap*, a absorção dessa energia faz com que os elétrons da banda de valência sejam promovidos para a banda de condução, gerando assim um par elétron-buraco, o qual pode passar para um estado ligado, também conhecido por *éxciton*.

7.1.2 Confinamento quântico

Os pontos quânticos têm um *gap* de energia ajustável devido a um conceito chamado de confinamento quântico. Para entender o confinamento quântico, precisamos olhar como as bandas de energia se comportam em átomos e estender o entendimento até a escala de um material *bulk*. Átomos têm as energias discretas no qual os elétrons podem residir, permitindo que mais de um elétron possa residir em um único nível de energia. Quando os átomos são reunidos, suas nuvens de elétrons passam a interagir e os estados são divididos em diferentes níveis de energia. Uma vez que o número de átomos que interagem atinge o nível de grandes quantidades, os estados são divididos em tantos níveis de energia que podem ser considerados contínuos, uma vez que o espaçamento entre os níveis de energia é infinitamente pequeno, isto é o que acontece no material *bulk* (Figura 7.3). Entretanto, os portadores confinados por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida sofrem um aumento da própria energia cinética. Isso faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o deslocamento do *gap* de absorção para o azul (energias maiores). Quanto menor o tamanho do material, maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

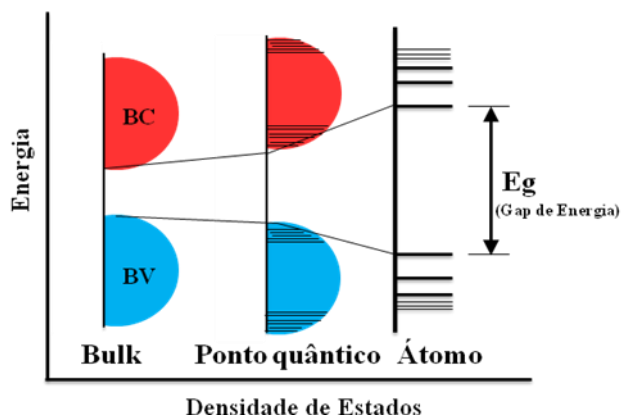


Figura 7.3: Do lado esquerdo um semicondutor *bulk*, possui as banda de condução (BC) e banda de valência (BV) contínuas separadas por um *gap* de energia "fixo", e os estados são contínuos. A figura do meio é caracterizada por estados atômicos discretos como as energias que são determinadas pelo pontos quânticos. E no lado direito os níveis discretos e bem separados de um átomo [184].

Quando o tamanho da estrutura cristalina é reduzido para a escala nanométrica em uma das direções e esta é envolvida por um segundo material que atua como barreira

de potencial, então a liberdade de movimento dos portadores naquela direção torna-se restrita. Estes confinamentos resultam na quantização de energia e em vários tipos de densidade de estados para elétrons e buracos que são características de maior interesse para a tecnologia de semicondutores de baixa dimensionalidade. A Figura 7.4 apresenta os tipos de confinamento quântico com as respectivas densidades de estados. Ao se falar de confinamento quântico a principal propriedade que deve ser analisada é a densidade de estados. A densidade de estados diz o número de estados possíveis a serem preenchidos por elétrons tanto na banda de condução, quanto na banda de valência por unidade de energia e volume.

Assim quando os átomos são colocados juntos de forma organizada para formar um cristal, seus níveis de energia se somam para formar bandas de energia. No caso do semicondutor *bulk*, a densidade de estados que os elétrons podem ocupar varia de um modo contínuo. Quando se coloca barreiras de potencial limitando o seu movimento em uma das direções da ordem de raio de Bohr dos portadores no material, verifica-se que ocorre uma mudança na densidade de estados de energia permitidos. Limitando um dos estados deste cubo tridimensional, os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e a densidade de estados eletrônicos se torna quantizada, conforme ilustrado na Figura 7.4 (b). Estes são os chamados poços quânticos. Se a limitação é feita novamente tem-se então os chamados fios quânticos (1 dimensão) e posteriormente os pontos quânticos (zero dimensão), no qual a densidade de estados é discreta e tem características similares a átomos [185].

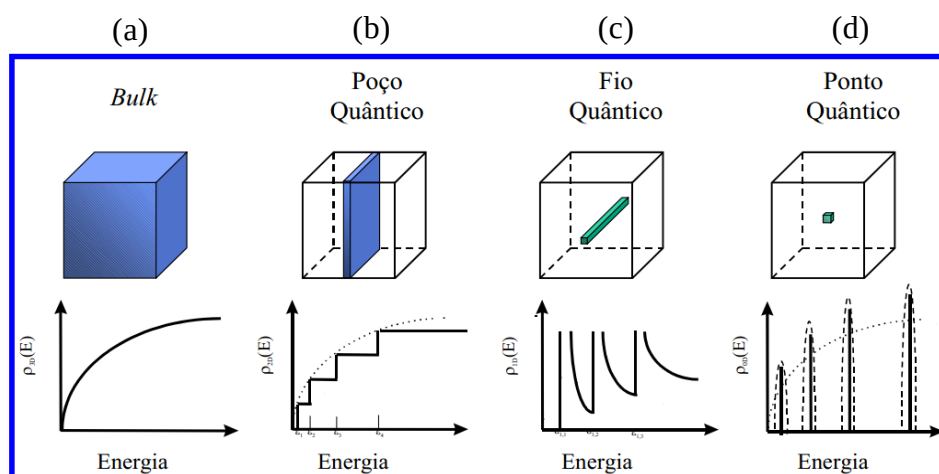


Figura 7.4: Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para: (a)3D, (b)2D, (c)1D e (d)0D (zero dimensão) [185].

No caso do cristal zero dimensional (ponto quântico), o elétron está confinado nas três dimensões, teoricamente nenhum movimento é possível. Nesse caso cada estrutura é considerada como um estado quântico podendo ser ocupado por dois elétrons. Assim, a densidade de estado para esse caso é considerada como sendo uma função delta. No caso de pontos quânticos, apesar de ser considerado um sistema zero dimensional, no processo de fabricação nem todos os pontos quânticos do material apresentam o mesmo tamanho, logo a função delta é substituída, por exemplo, por uma função Gaussiana.

Neste âmbito pode-se considerar um ponto quântico como sendo um cristal muito pequeno feito de materiais semicondutores, e por apresentar dimensões tão reduzidas (escala nanométrica), estabelecem aos seus portadores de carga confinamento quântico em todas as direções [176]. O diâmetro de um ponto quântico é de aproximadamente entre dois e dez nanômetros, o que os coloca em uma gama de tamanho especial que retém algumas propriedades dos materiais *bulk*, bem como algumas propriedades dos átomos e moléculas individuais. Como semicondutores, os pontos quânticos têm certas propriedades eletrônicas e ópticas associadas. Para semicondutores *bulk*, o *gap* de energia do material é uma barreira de energia definida entre as bandas de valência e de condução, em função da composição do material. Ao contrário de semicondutores *bulk*, o *gap* de energia de um ponto quântico também é influenciado pelo seu tamanho [176]. Pontos quânticos menores em diâmetro emitem luz em comprimentos de onda menores (ou seja, de maior energia) do que os PQs de tamanho maior. Isto faz com que o comprimento de onda da luz emitida seja ajustável dependendo do tamanho do PQs, ou seja, que ela varie desde a emissão no azul (PQs menores) até o vermelho (PQs maiores), conforme pode ser visto na Figura 7.5.

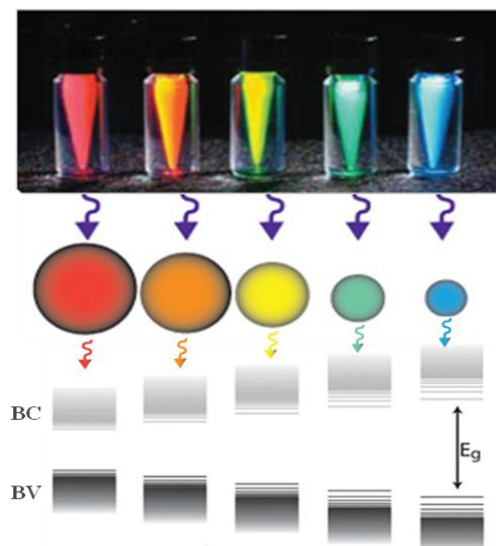


Figura 7.5: O comprimento de onda da luz emitida pelo ponto quântico é ajustável alterando o tamanho da partícula. Nesta imagem, todas as amostras de pontos quânticos estão sendo excitadas com o mesmo comprimento de onda, no UV, mas emitem em diferentes comprimentos de onda visíveis, dependendo do tamanho da partícula. O detalhe abaixo mostra uma representação esquemática do efeito de confinamento quântico e o aumento do *gap* de energia à medida que o tamanho do PQ é diminuído [177, 186].

Na Figura 7.5 também é destacado o efeito do confinamento quântico com relação ao tamanho dos PQs. Com a diminuição do tamanho do PQ o confinamento torna-se mais intenso favorecendo o aparecimento de níveis de energia discretos perto das bordas das bandas. Como resultado, as propriedades ópticas dos PQs semicondutores são fortemente dependentes do seu tamanho e forma, tornando possível ajustar o comprimento de onda de emissão.

Uma vez que os pontos quânticos têm apenas alguns nanômetros de diâmetro, a razão entre a superfície e o volume é muito elevada, tanto que aproximadamente 80% dos átomos residem sobre a superfície. Ter tal proporção elevada de superfície - volume sugere que as propriedades da superfície têm efeitos significativos sobre as propriedades ópticas e estruturais dos PQs. Defeitos de superfície, tais como ligações pendentes, surgem como armadilhas na superfície e podem funcionar como locais de recombinação não radiativa que diminuem o rendimento quântico de luminescência de pontos quânticos [187].

No entanto, os ligantes orgânicos que circundam os pontos quânticos coloidais empregam algum grau de passivação de superfície, mas não oferecem proteção suficiente do ambiente circundante, ou isolamento completo de defeitos superficiais. Para melhor passivação da superfície, um semicondutor secundário pode ser

epitaxialmente crescido em torno do núcleo da partícula. Depois de se revestir o núcleo com um semicondutor, o rendimento quântico do ponto quântico pode ser aumentado consideravelmente, em até dez vezes, bem como passa a exibir uma maior estabilidade contra a foto-oxidação e ataque do meio no qual o PQ está imerso [188].

Neste contexto os semicondutores nanocristalinos do tipo núcleo/casca (do inglês *core/shell*) vem sendo amplamente utilizados. Eles são formados por uma combinação de dois semicondutores distintos, em que um deles constitui o núcleo (do inglês *core*), que é recoberto por uma camada externa contendo outro tipo de semicondutor, a casca (do inglês *shell*). Nesses sistemas, além de se elevar o rendimento quântico de fotoluminescência, tem-se também um ganho de estabilidade dos nanocristais. Além disso, a escolha adequada dos materiais do núcleo e da casca permite estender a emissão desses nanomateriais para uma ampla faixa de comprimentos de onda do espectro [189].

Tipicamente, os PQs são compostos de um núcleo sólido e de uma casca. Geralmente este núcleo é o calcogeneto cádmio, uma vez que CdSe é o mais utilizado devido à disponibilidade de reagentes e a simplicidade de cristalização, que determina a cor do PQ. A casca, que geralmente é um semicondutor inorgânico de banda larga, como o ZnS que, devido a seu maior *gap* de energia (3.61 eV) em relação o CdSe (1.74 eV), impede a desativação não radiativa e também melhora a estabilidade. Além disso, o ZnS tem sido usado por ser termodinamicamente estável à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, permitindo o crescimento epitaxial de ZnS em núcleos de CdSe. Há, porém, uma incompatibilidade de ~ 12% entre o CdSe e ZnS, de maneira que os revestimentos tem que ser mais finos, pois os mais espessos tendem a formar monocamadas que diminuem o rendimento quântico, devido à formação de novos defeitos na interface [190].

Dessa forma, nesse tipo de PQ a banda de condução da casca apresenta energia mais alta que a banda de condução do núcleo, e a banda de valência do núcleo tem energia mais alta do que a banda de valência da casca. Como consequência disso, elétrons e buracos ficam confinados no núcleo, conforme ilustrado na Figura 7.6. (b)

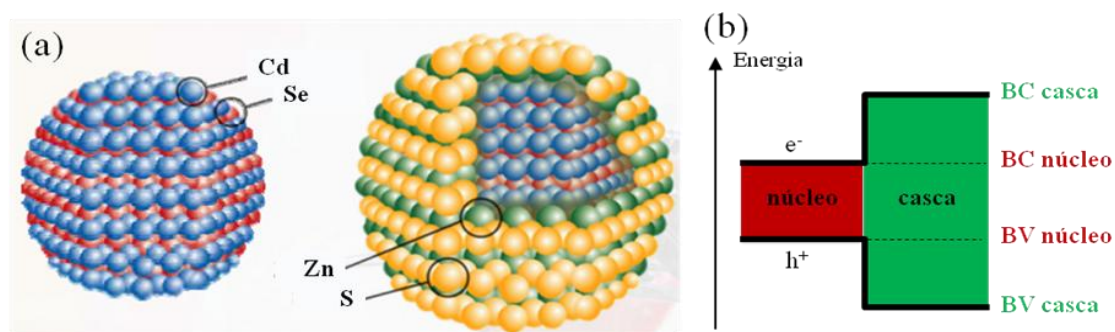


Figura 7.6: (a) Estrutura geral do ponto quântico núcleo/casca CdSe/Zns; (b) bandas de condução (BC) e banda de Valência (BV) do núcleo e da casca. e^- e h^+ se referem ao elétron e buraco, respectivamente [191].

A luminescência dos PQs é causada pela recombinação dos pares elétron-buraco, e inicia-se com a absorção de fótons com uma energia de excitação superior ao *gap* de energia do PQ. Isso excita um elétron da banda de valência para a banda condução e, portanto, provoca a formação de buracos. O elétron, então relaxa de volta a partir do seu estado excitado, com emissão de luz (luminescência). Enquanto a energia absorvida pode ser de qualquer valor maior do que o *gap* de energia, a energia emitida é proporcional ao *gap* de energia (essa proporcionalidade explica por que o espectro de emissão é estreito para PQs, com largura a meia altura entre 20-40 nm), e quando o *gap* diminui com um aumento de tamanho dos nanocristais, levando a um comprimento de onda de emissão voltado mais para o vermelho. Por apresentarem uma forte intensidade de luminescência, estes PQs são amplamente utilizados para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos, biomédicos, dentre outros [178, 180, 192, 193].

7.2 Nanocristais Semicondutores CdSe/ZnS

As amostras estudadas neste trabalho são pontos quânticos coloidais do tipo núcleo/casca de CdSe/ZnS dissolvidos em tolueno adquiridos através da Evident Technology Inc.. Trabalhamos com cinco diferentes diâmetros de nanocristais, cuja emissões vão desde o vermelho até o azul.

A Tabela 7.1 apresenta alguns dados dos pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS que foram utilizados neste trabalho, bem como a nomenclatura que foi utilizada para identificá-los. Também é mostrado o diâmetro das nanopartículas que foram

determinadas a partir do seu espectro de absorção, utilizando o método da referência [194]. Nesta referência, W. William Yu, *et. al.* [194], apresentam uma maneira de determinar o tamanho do núcleo de nanocristais utilizando a posição referente ao primeiro pico de absorção. Como se pode observar, o valor do diâmetro muda muito pouco em relação ao valor fornecido pelo fabricante.

Tabela 7.1: Informações técnicas dos pontos quânticos (CdSe/ZnS) retirados do Catálogo da Evident Technologies. *Dados calculados à partir dos espectros de absorção que foram obtidos experimentalmente neste trabalho utilizando o método descrito na referência [194].

	Produto	Pico Absorção (nm)	Pico Emissão (nm)	Diâmetro (nm) Fabricante	Diâmetro (nm) Calculado*
1	Maple Red-Orange	600	615	5,2	4,1
2	Birch Yellow	562	586	3,2	3,3
3	Hops Yellow	545	559	2,6	2,9
4	Catskill Green	523	546	2,4	2,6
5	Lake Placid Blue	473	490	1,9	2,1

A fim de obter amostras que pudessem ser armazenadas e usadas em experimentos futuros, foi feita a substituição do solvente tolueno por decano, uma vez que o tolueno é extremamente volátil, tornando assim difícil o manuseio e impossibilitando também que as amostras pudessem ser reutilizadas em futuras medidas experimentais. De acordo com as recomendações do fabricante (Evident Technologies), as amostras de PQ devem ser armazenadas sob refrigeração, a fim de evitar degradação. Assim, o procedimento usual é mantê-las em temperatura ambiente apenas por um intervalo de tempo, o suficiente para realização das medidas, e recolocá-las em seguida no refrigerador. A Tabela 7.2 mostra os valores da condutividade térmica (K), do calor específico (c_p), da densidade (ρ), do índice de refração (n), da difusividade térmica (D), e da variação do índice de refração em função da temperatura (dn/dT) para o decano.

Tabela 7.2: Propriedades termo-ópticas do decano [195].

Substância	K (W/m.K)	c_p (J/g.K)	ρ (g/cm³)	n	D (x10⁷ m²/s)	dn/dT (x10⁴ K⁻¹)
Decano	0,132	2,21	0,730	1,41	0,818	4,20

7.2.1 PQs coloidais CdSe/ZnS em função da concentração.

Inicialmente estudamos dois tamanhos diferentes de PQs em função da concentração: o Maple Red-Orange, com emissão no vermelho (615nm) e o Birch Yellow com emissão no laranja (586nm). As amostras contendo PQs de um mesmo tamanho foram feitas adicionando uma dada quantidade de pontos quânticos que estavam em tolueno numa solução de decano. As amostras então passaram por um agitador por volta de 4 horas para garantir a homogeneidade da mistura e também a completa evaporação do tolueno usado inicialmente como solvente. Essas amostras foram nomeadas de A1, com emissão em 615 nm, e foram chamadas de A2, as que possuem emissão em 586 nm.

Primeiramente foram preparadas as amostras A1 diluídas em decano nas proporções de 1:10 até 1:166, no qual obtivemos as seguintes concentrações:

- A1 (1:10) - 500 µl de decano + 50 µl PQs Maple Red (Solução com tolueno)
- A1 (1:25) - 500 µl de decano + 20 µl PQs Maple Red (Solução com tolueno)
- A1 (1: 50) - 500 µl de decano + 10 µl PQs Maple Red (Solução com tolueno)
- A1 (1:100) - 500 µl de decano + 5 µl PQs Maple Red (Solução com tolueno)
- A1 (1:166) - 500 µl de decano + 3 µl PQs Maple Red (Solução com tolueno)

Como as amostras estavam em solução desenvolvemos porta amostras específicos para armazenamento das mesmas. Uma fotografia das amostras é mostrada na Figura 7.7.



Figura 7.7: Fotografia das amostras de pontos quânticos A1 (emissão 615nm) nos porta amostras em solução de decano.

Posteriormente foram preparadas as amostras do grupo A2 em função da concentração. Tais amostras foram preparadas da mesma maneira que as citadas anteriormente. A diluição foi feita em decano obtendo as seguintes concentrações:

- A2 (1:100) - 1000 µl de decano + 10 µl PQs Birch Yellow (Solução com tolueno)

- A2 (1:50) - 1000 µl de decano + 20 µl PQs Birch Yellow (Solução com tolueno)
- A2 (1:33) - 1000 µl de decano + 30 µl PQs Birch Yellow (Solução com tolueno)
- A2 (1:25) - 1000 µl de decano + 40 µl PQs Birch Yellow (Solução com tolueno)
- A2 (1:20) - 1000 µl de decano + 50 µl PQs Birch Yellow (Solução com tolueno)

Para esse conjunto de amostras de pontos quânticos A1 e A2 foram obtidos os espectros de absorção e emissão, afim de observar os seus respectivos picos. As Figura 7.8 (a) e (b) apresentam os espectros de absorção e emissão para a amostra A1 (1:50) e A2 (1:20), respectivamente. Através dos mesmos podemos observar que os picos de emissão centrados em 615 nm (A1) e 586 nm (A2) são exatamente o mesmo fornecido pelo fabricante (ver Tabela 7.1), apresentando largura a meia altura de 32,5 nm para o PQ A1, e de 34,5 nm para o PQ A2. E os picos de absorção dos PQs A1 e A2 estão centrados em 600,5 nm e 564,5 nm, respectivamente.

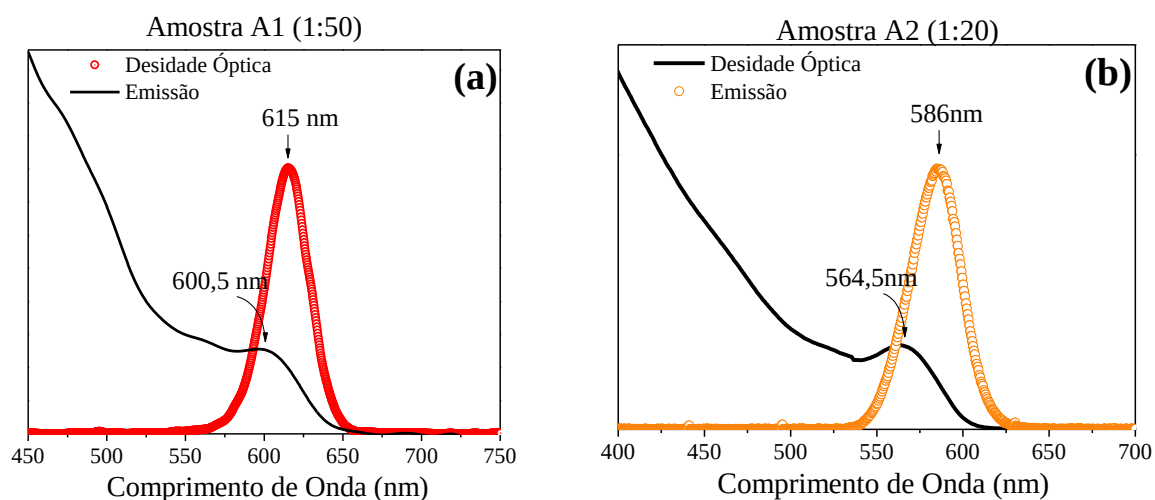


Figura 7.8: Espectros de absorção e emissão do ponto quântico (a) A1 (Maple Red) e (b) A2 (Birch Yellow) com concentração de 1:50 e 1:50, respectivamente, mostrando os locais dos picos de ambos. Para a emissão utilizou-se um laser de diodo operando em 405nm como fonte de excitação.

Nas Figura 7.9 (a) e (b) estão apresentados os espectros de absorção e emissão para as amostras de PQs A1 e A2, respectivamente, em função da concentração de solvente. Ambos espectros de emissão e absorção foram obtidos através do espectrômetro USB-HR4000 da Ocean Optics. Para a emissão de todas as amostras utilizou-se um laser de diodo operando em 405 nm como fonte de excitação.

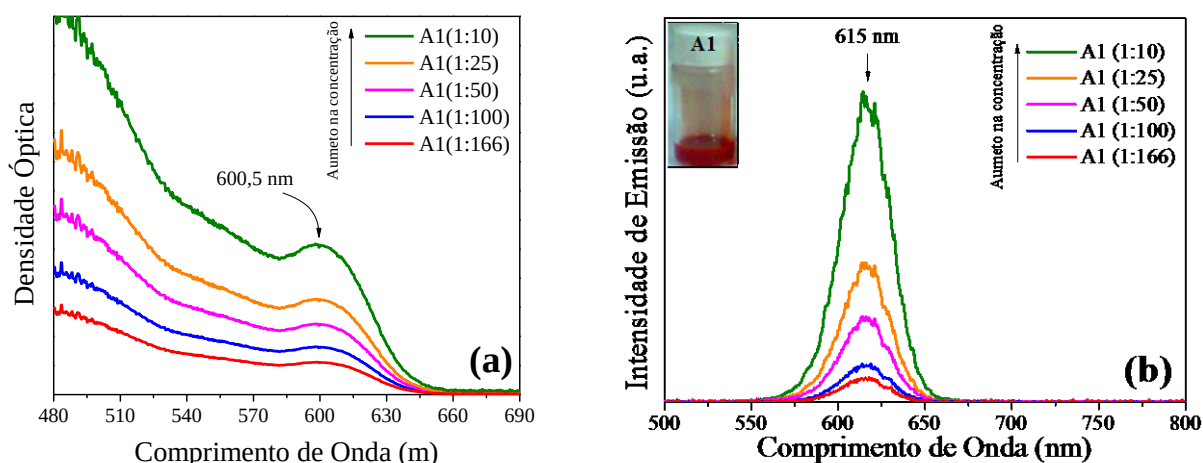


Figura 7.9: Espectros de (a) absorção e (b) emissão, dos PQs A1 (Maple Red) com concentrações crescentes diluídos em decano.

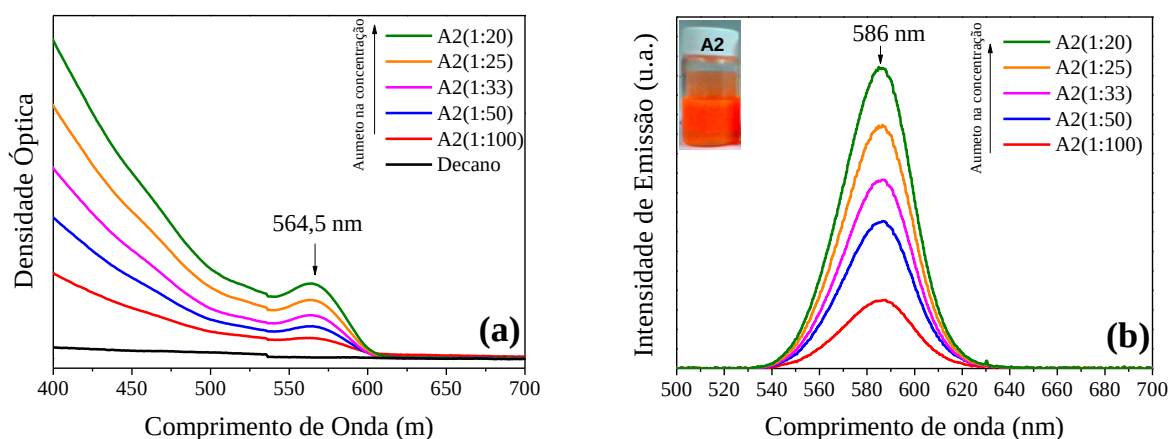


Figura 7.10: Espectros de (a) absorção e (b) emissão, dos PQs A2 (Birch Yellow) com concentrações crescentes diluídos em decano.

Uma vez que os espectros de absorção óptica nos fornece apenas um caráter qualitativo, para obtermos os valores da absorção óptica (α) fez-se necessário utilizarmos o mesmo comprimento de onda do laser que foi empregado nas medidas de lente térmica. Dessa forma, os valores de α (cm^{-1}) usando um laser como fonte de excitação, foram obtidos medindo-se a potência incidente e a transmitida de cada amostra a partir de um medidor de potência digital. Os valores foram usados na Equação (3.5), com o índice de refração (n) utilizado nos cálculos sendo o do decano. Foram realizadas cinco medidas com potências diferentes por amostra e foi tirada uma média das mesmas a fim de minimizar os erros nas medidas. As amostras também

foram posicionadas no mesmo lugar onde se realizou as medidas de LT, visando minimizar o erro experimental.

As Figura 7.11 (a) e (b) apresentam os valores dos coeficientes de absorção óptica, α , encontrados para as amostras A1 e A2, respectivamente, dopadas com concentrações crescentes de PQs.

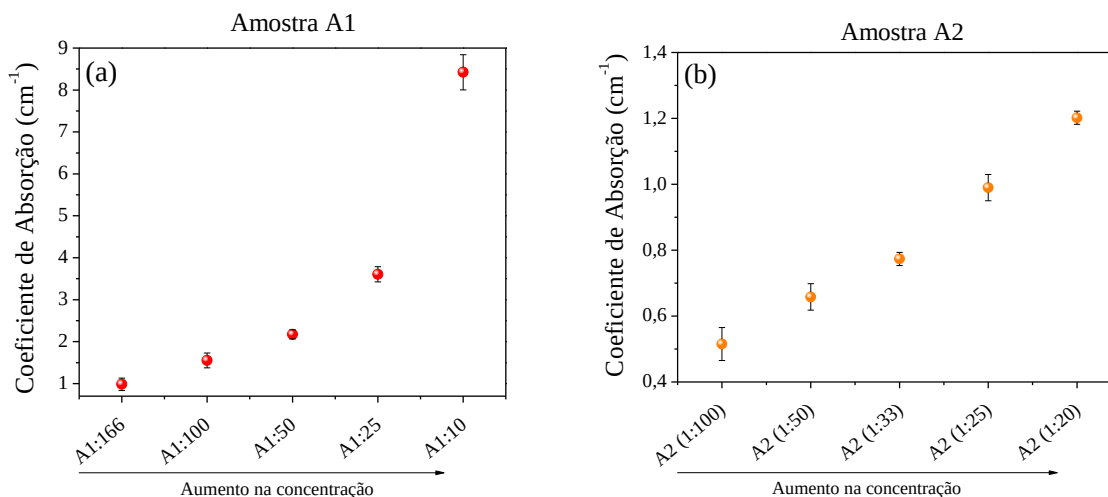


Figura 7.11: Valores dos coeficientes de absorção óptica encontrados para os PQs (a) A1 e (b) A2 variando a concentração, utilizando o comprimento de onda de excitação em 405 nm.

7.2.1.1 Medidas de Lente Térmica

Como já mencionado na seção 3.2.3 as medidas de lente térmica foram realizadas utilizando o laser de diodo operando em 405nm. A vantagem de excitar nesse comprimento de onda é que ele corresponde a uma alta absorção nas amostras, conforme pode ser visto no espectro de absorção da Figura 7.9. Conforme visto na seção 3.2.3.3, os parâmetros geométricos utilizados nesta montagem de LT foram: $m = 26,5$ e $V = 1,73$. A cintura do feixe de excitação medida foi de $35,5 \mu\text{m}$. Como feixe de prova utilizou-se um laser de HeNe operando em $632,8 \text{ nm}$, cuja cintura de feixe encontrada foi de $91,6 \mu\text{m}$. Para calibração da LT utilizou-se o decano puro, cuja difusividade térmica é conhecida e encontra-se listada na Tabela 7.2.

A Figura 7.12 mostra o transiente do sinal de LT para uma das amostras de PQs na temperatura ambiente. A potência do laser de excitação na amostra foi de $1,4 \text{ mW}$. A curva sólida corresponde ao ajuste teórico dos dados experimentais realizada via

Equação (3.27), utilizando-se θ , t_c e I_0 como parâmetros ajustáveis. A difusividade térmica obtida a partir do tempo característico de formação da LT via equação $t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D}$, foi igual a $D = (0,81 \pm 0,01) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor está em bom acordo com o valor da difusividade do decano puro que vale $0,818 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [195].

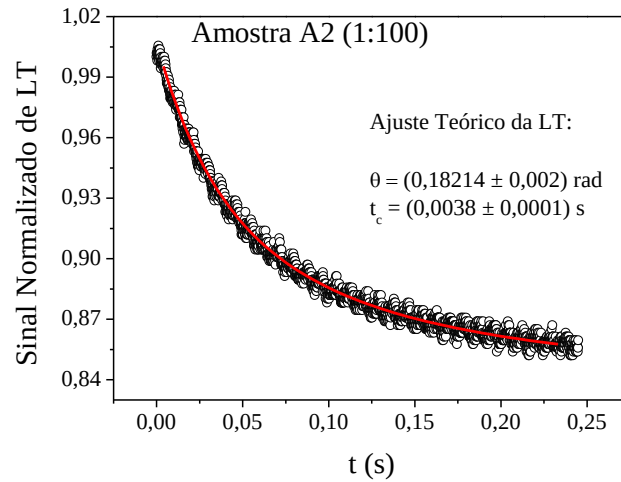


Figura 7.12: Sinal de LT para a amostra A2 (1:100) com $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, cuja potência de excitação é 1,4 mW.

A Figura 7.12 mostra um transiente decrescente no tempo, no qual implica se tratar de uma lente térmica divergente, ou seja, $dn/dT < 0$. Assim, o índice de refração cresce do centro para a borda do feixe de excitação, ou seja, radialmente, divergindo o feixe do laser de prova. Com os resultados obtidos pela LT foi possível analisar o comportamento da diferença de fase θ normalizada pela espessura efetiva (l_{eff}) vezes o coeficiente de absorção óptica (α) das amostras em função da potência de excitação. Dessa forma, nas Figura 7.13 (a) e (b) estão apresentados os resultados de $\theta/\alpha l_{\text{eff}}$ em função da potência para as amostras A1 e A2 com diferentes concentrações de PQs.

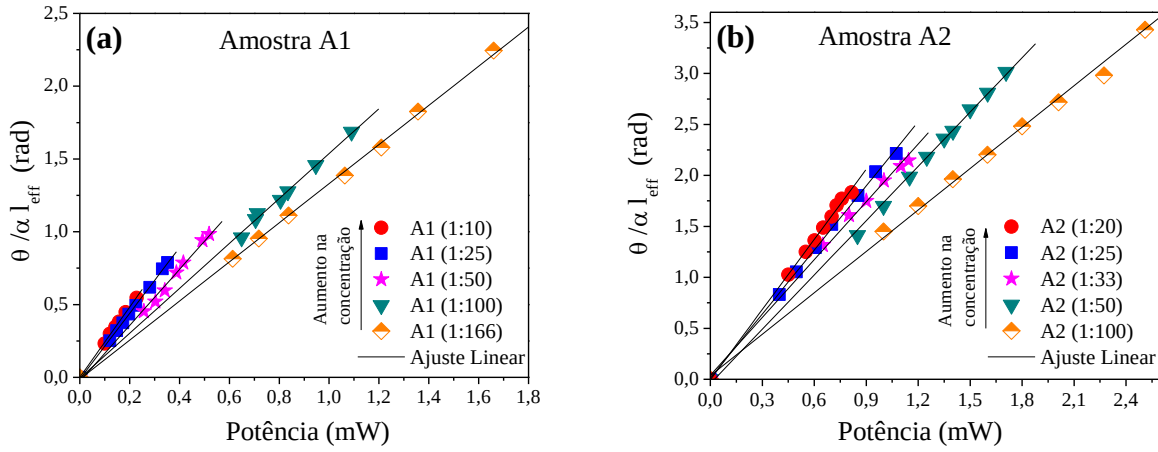


Figura 7.13: Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva (l_{eff}) vezes o coeficiente de absorção óptica (α) das amostras de PQs (a) A1 e (b) A2, obtidos através das medidas de LT, para diferentes concentrações de PQs em função da potência de excitação.

Nas Figura 7.13 (a) e (b) pode-se notar que com o aumento da concentração de PQs os valores de $\theta/\alpha l_{eff}$ aumentam. Dessa forma, pode-se concluir que quanto maior a concentração de PQs maior é o efeito de LT, ou seja, para as amostras mais concentradas há uma maior geração de calor. Um resultado já esperado, pois para maiores concentrações de PQs os processos de transferência de energia que podem acarretar em processos não radiativos (ou seja, que geram calor no sistema) tornam-se mais prováveis uma vez que a proximidade entre as nanopartículas é menor. Também pode ser notado que os valores de θ aumentam linearmente em função da potência, o que evidencia que estamos trabalhando no regime em que o modelo teórico da LT é aplicável, ou seja, variações de fase pequenas.

Como discutido na seção 3.2.3.4 a equação utilizada para calcular os valores da eficiência quântica de luminescência, supõe que os valores de $K^{-1} ds/dT$ seja aproximadamente o mesmo, tanto para a amostra referência quanto para as amostras dopadas. Dessa maneira, aqui utilizamos como amostra referência, o decano puro, e considerando os valores de suas propriedades termo-ópticas já conhecidas, através da Equação (3.29) obteve-se que $\Theta_{ref} = 5028 \text{ W}^{-1}$. Então tendo determinado os valores do $\langle \lambda_{em} \rangle$ através dos espectros de emissão das amostras de PQs e utilizando a Equação (3.33), encontramos os valores da eficiência quântica de luminescência. Nas Figura 7.14 (a) e (b) estão apresentados os valores de η , bem como os valores da energia absorvida

pelas amostras que é transformada em calor, ϕ , obtidos para os PQs A1 e A2 variando a com concentração através da LT.

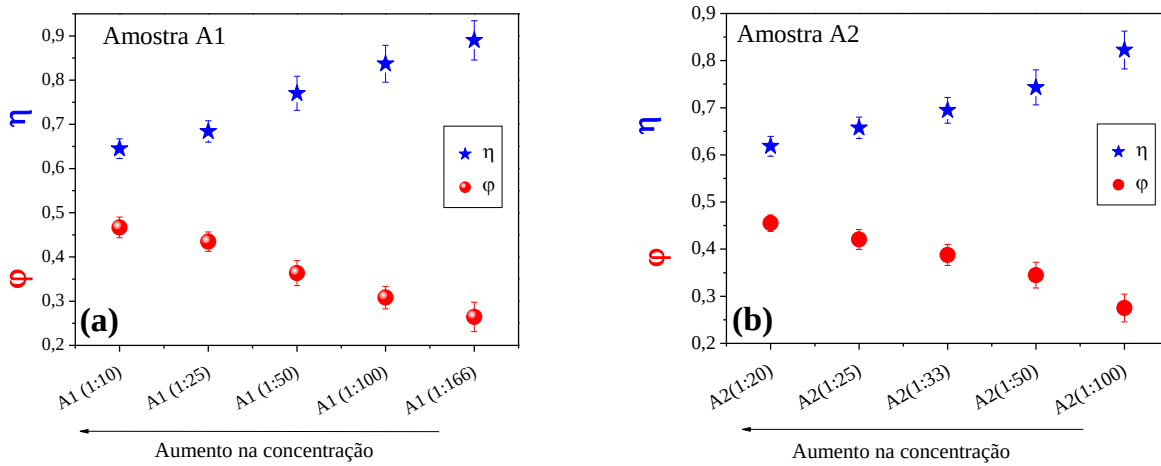


Figura 7.14: Eficiência quântica de luminescência (η) e fração da energia absorvida pelas amostras que é transformada em calor (ϕ) para as amostras de PQs (a) A1 e (b) A2, com concentrações crescentes.

Analisando as Figura 7.14 (a) e (b), pode-se observar que para ambas as amostras, à medida que se tem um aumento na concentração de PQs, há um decréscimo na eficiência quântica (η) (ou um aumento na geração de calor relacionada ao ϕ), ou seja, para baixas concentrações o valor de η tende a se aproximar da unidade. Como é sabido, um dos possíveis processos não radiativos que afetam a eficiência quântica é atribuída à interação entre PQs, que devido ao aumento da concentração, passam a interagir entre si transferindo energia de um para outro, o que diminui a eficiência quântica para altas concentrações [193]. Da mesma forma, uma vez que o aumento na concentração aumenta a taxa de decaimento não radiativo, há uma maior geração de calor ocasionando um aumento no efeito de lente térmica como observado na Figura 7.14.

7.2.2 Medidas de Lente Térmica em PQs coloidais CdSe/ZnS em função do tamanho dos nanocristais.

Nesta seção continuamos a trabalhar com os PQs coloidais, porém agora as amostras utilizadas nas medidas experimentais de LT foram pontos quânticos com

diferentes diâmetros, com intuito de se estudar, por exemplo, a dependência da eficiência quântica em relação ao tamanho dos PQs. Para este estudo consideramos os PQs Birch Yellow, Hops Yellow, Catskill Green e Lake Placid Blue, cujos picos de emissões correspondentes são: 586 nm, 559 nm, 550 nm e 495 nm, respectivamente, conforme Tabela 7.1. A figura abaixo mostra os PQs da Evident Technologies que foram utilizados neste trabalho antes de serem diluídos em decano.

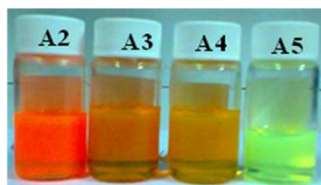


Figura 7.15: Fotografia dos PQs: A2: Birch Yellow, A3: Hops Yellow, A4: Catskill Green e A5: Lake Placid Blue, respectivamente.

A classe de amostras utilizando os PQs mostrados na Figura 7.15, como visto, foram nomeadas como série A. O método de preparação destas amostras foi o mesmo usado nas amostras anteriormente, utilizando o decano novamente como solvente. A diluição foi feita da seguinte maneira: para cada 30 μl de PQ adicionou-se 1000 μl de decano. Tivemos o cuidado de manter a mesma quantidade de PQ em todas as amostras para que pudéssemos posteriormente comparar os resultados obtidos das medidas realizadas. Dessa forma preparamos então as seguintes concentrações de amostras citadas abaixo:

- A2: 1000 μl de decano + 30 μl PQs Birch Yellow (Solução de PQs com tolueno)
- A3: 1000 μl de decano + 30 μl PQs Hops Yellow (Solução de PQs com tolueno)
- A4: 1000 μl de decano + 30 μl PQs Catskill Green (Solução de PQs com tolueno)
- A5: 1000 μl de decano + 30 μl PQs Lake Placid Blue (Solução de PQs com tolueno)

Os espectros de absorção e emissão foram obtidos também através do espectrômetro USB-HR4000, da Ocean Optics. As medidas foram realizadas utilizando cubetas comerciais de 2mm. Os resultados das medidas são apresentados nas Figura 7.16 (a) e (b). Pode-se observar no espectro de emissão (Figura 7.16 (a)) para diferentes tamanhos de PQs, que com a diminuição do tamanho do ponto quântico o pico de emissão desloca-se para regiões com menor comprimento de onda. Isso é um

fato conhecido, uma vez que para PQs menores o confinamento quântico se torna maior, conforme discuremos com mais detalhes um pouco mais adiante.

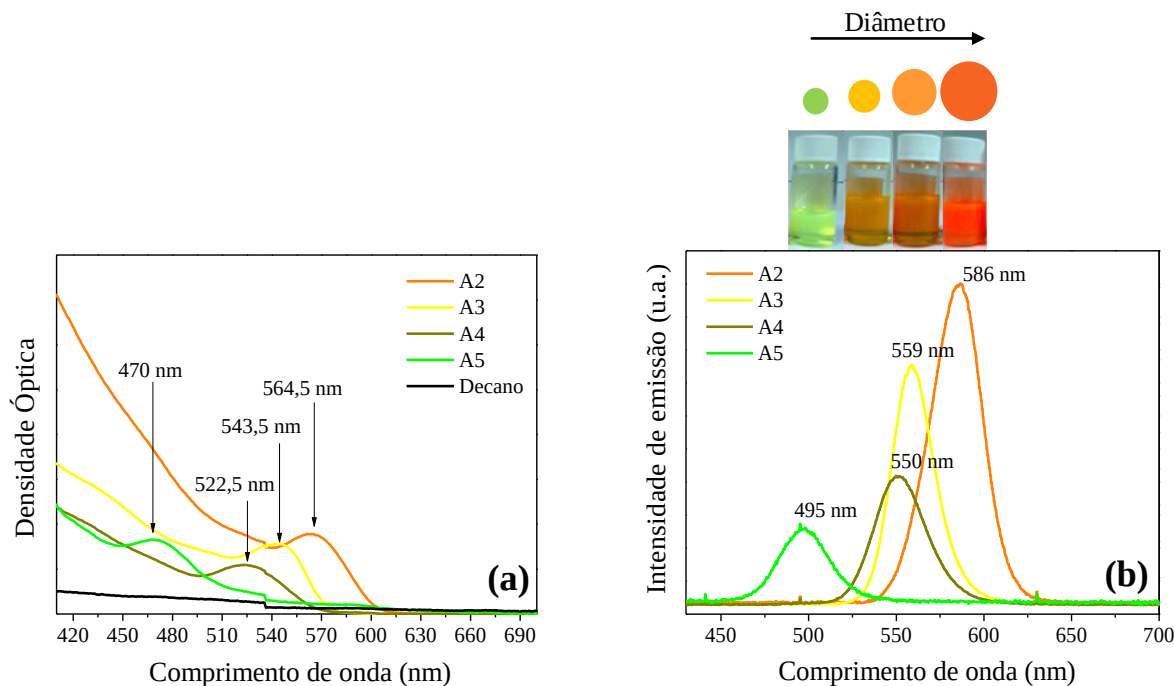


Figura 7.16: Espectros de (a) absorção e (b) emissão das amostras contendo PQs diluídos em decano, A2, A3, A4 e A5. Para os espectros de emissão utilizou-se um laser de diodo operando em 405 nm como fonte de excitação.

Também foram obtidos os valores da absorção óptica (α) no comprimento de onda do laser de excitação (405 nm). Dessa maneira, na Figura 7.17 são apresentados os valores de α , determinados para as amostras A2, A3, A4 e A5.

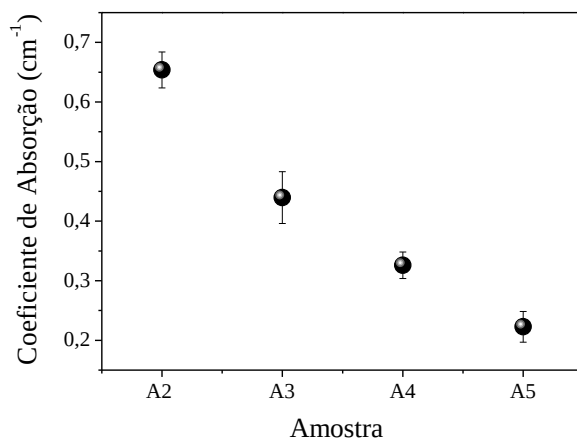


Figura 7.17: Coeficiente de absorção óptica das amostras A2, A3, A4 e A5, usando como excitação um laser de diodo operando em 405 nm.

Posteriormente foram realizadas as medidas de lente térmica com o mesmo laser de diodo operando em 405nm. Assim, na Figura 7.18 estão apresentados os valores da diferença de fase normalizados pela espessura efetiva das amostras vezes o coeficiente de absorção óptica ($\theta/\alpha l_{eff}$) em função da potência de excitação obtidos através das medidas de LT para as amostras A2, A3, A4 e A5.

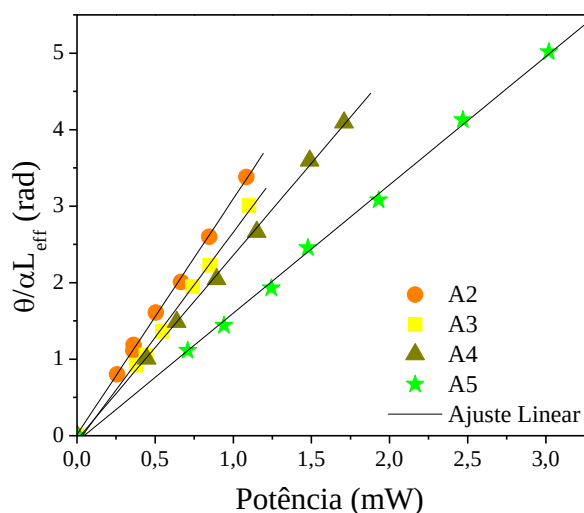


Figura 7.18: Diferença de fase (θ) normalizados pela espessura efetiva (l_{eff}) vezes o coeficiente de absorção óptica (α) das amostras A2, A3, A4 e A5, obtidos através das medidas de LT, com $\lambda_{exc} = 405$ nm em função da potência de excitação.

Na Figura 7.18 pode-se notar que com o aumento do tamanho do PQ, os valores de $\theta/\alpha l_{eff}$ aumentam, dessa forma pode-se concluir que quanto maior o tamanho do PQ, maior é o efeito de LT, ou seja, para os nanocristais de tamanhos maiores (ou menor energia de *gap*) há uma maior geração de calor. Este efeito é compreensível visto que para os PQs com menores *gaps* de energia a probabilidade de relaxação via processos não radiativos torna-se maior.

A partir dos dados extraídos das medidas de LT, e com as informações do solvente usado, o decano, obtivemos também os valores da eficiência quântica (η) para os PQ de diferentes tamanhos. Na Figura 7.19 estão apresentados os valores de η bem como os valores de ϕ obtidos para as amostras A2, A3, A4 e A5.

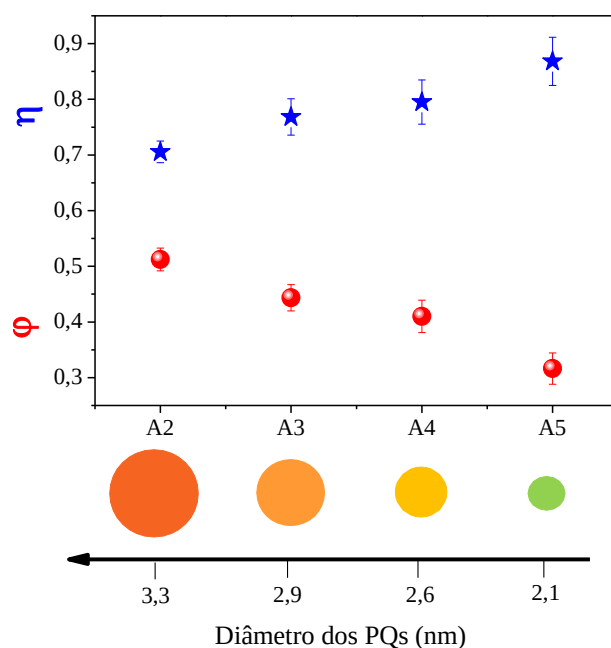


Figura 7.19: Eficiência quântica de luminescência (η) e fração da energia absorvida pelas amostras de PQs A2, A3, A4 e A5.

Analisando a Figura 7.19, pode-se observar que os valores de η são dependentes do tamanho dos núcleos dos PQs. À medida que se tem um aumento no tamanho dos mesmos, há um decréscimo na eficiência quântica (η), ou um aumento na geração de calor relacionada ao ϕ , fato este que pode ser visto através do aumento dos valores de θ/l_{eff} em função do aumento do tamanho dos PQs obtidos anteriormente pela LT e mostrados na Figura 7.18. Este mesmo comportamento em função do diâmetro do PQ, já foi observado para pontos quânticos coloidais também do tipo CdSe/ZnS imersos em tolueno [196].

Dessa maneira a amostra que apresenta melhor resultado para a eficiência quântica foi aquela cujo tamanho é de 2,1 nm, e emissão está em 495 nm. Nesse âmbito, é possível que a dependência dos valores de η sobre o tamanho dos PQs seja atribuída aos efeitos de confinamento quântico [196, 197]. Segundo Brus [198], há uma relação aproximada entre o tamanho da partícula do PQ e seu *gap* de energia resultante, com base no material a ser usado e o *gap* de energia na forma *bulk*. Em seu modelo Brus considera as propriedades do material *bulk*, o confinamento do PQ, e a atração de Coulomb entre o elétron e o buraco. Dessa forma ele consegue mostrar que o comprimento de onda da luz emitida, muda significativamente com pequenas mudanças

no tamanho do ponto quântico. Isso porque a interação de Coulomb muda com $1/R$, enquanto que o confinamento do ponto quântico varia com $1/R^2$. Dessa forma a variação em energia do limiar de absorção, devido ao confinamento quântico depende do tamanho do ponto quântico, uma vez que a energia de confinamento dos elétrons e buracos varia proporcionalmente com $1/R^2$. Assim, o confinamento quântico é dependente do tamanho dos nanocristais semicondutores com relação ao raio de Bohr do éxciton (a_e) [176].

Dependendo da relação entre o raio do nanocristal (R) e o raio de Bohr dos éxcitons, três regimes de confinamento são definidos: i) Se $R \ll a_e$, tem-se um regime de forte confinamento e ocorre a quantização de elétrons e buracos. Nesse caso, considera-se que as respectivas energias de confinamento dos buracos e dos elétrons sejam dominantes em relação à energia de interação Coulombiana. Com isso, para nanocristais muito pequenos, a energia devida à quantização é muito maior do que à de interação elétron-buraco. Assim, o termo que carrega $1/R$ pode ser desprezado e com isto praticamente não existe a formação de éxcitons neste regime de confinamento. Portanto, com esta aproximação obtêm-se uma separação da banda de condução e valência em um conjunto de níveis discretos de energia, onde os portadores se comportam quase que como partículas livres [199, 200]. ii) Se $R \approx a_e$, tem-se um regime de confinamento intermediário e somente os elétrons encontram-se confinados. Neste caso, o potencial de interação Coulombiana já não pode ser desprezado em comparação com a energia de confinamento. iii) Se $R \gg a_e$, obtêm-se o regime de confinamento fraco. Aqui a interação Coulombiana predomina e o movimento relativo do par elétron-buraco é dominado pelo efeito de Coulomb. Os estados dos portadores são os mesmos do semicondutor “*bulk*”.

Na Figura 7.20 tem-se uma representação simplificada das modificações introduzidas nos diagramas de níveis de energia devido ao efeito do tamanho do material.

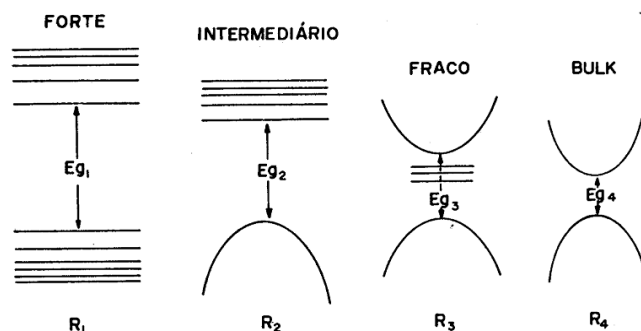


Figura 7.20: Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho. Sendo E_{gi} as energias dos *gaps* para cada tipo de confinamento, e R_i representa o raio de cada estrutura [200].

Na Figura 7.20 é possível ver que a redução no tamanho do material semiconductor provoca uma progressiva passagem de estados contínuos a discretos nos níveis de energia, com aumento da energia de *gap* para as transições ópticas permitidas. Uma característica a ser ressaltada é a presença dos níveis de éxciton logo abaixo da banda de condução para o regime de fraco confinamento. Estes níveis não ocorrem para regimes de forte e intermediário confinamento, devido a alta energia cinética dos portadores, que impede que os mesmos fiquem num estado ligado.

Desta maneira, PQs exibem sua forma atômica como espectros de energia discretos que são fortemente dependentes do tamanho, devido ao confinamento quântico tridimensional. Por exemplo, o valor do raio de Bohr do éxciton para uma nanopartícula de CdSe varia entre 4,9 e 5,7 nm [108, 201]. Contudo, neste trabalho, estudamos PQs de CdSe/ZnS cujo raios dos nanocristais variam entre 2,1 e 3,3 nm, o que permite dizer que trata-se de um regime de confinamento quântico moderado a forte. Porém, a medida que se aumenta o tamanho do nanocristal diminui-se cada vez mais o regime de confinamento. Neste contexto, tal como o tamanho do ponto quântico é reduzido, o espaçamento entre os níveis de energia de seus estados atômicos se torna maior do que a energia térmica disponível, inibindo o “despovoamento” induzido termicamente do menor estado eletrônico [176]. Como a energia devido ao confinamento do ponto quântico é diretamente proporcional a $1/R^2$, enquanto que a energia devida à interação elétron-buraco depende de $1/R$ [198], quando se tem nanocristais menores, a energia devida à quantização é muito maior do que a de interação elétron-buraco. Logo mais confinado o PQ se encontra.

Outra forma de se explicar o aumento de η com a diminuição do tamanho do nanocristal é através do *gap* de energia entre a banda de condução e a banda de valência, no qual também está relacionado com a cor da luz emitida pelo PQ. Neste âmbito a Figura 7.21 apresenta os PQs que estão sendo tratados aqui bem como os valores dos respectivos comprimentos de onda relativos às emissões e os *gaps* de energia correspondente para cada um.

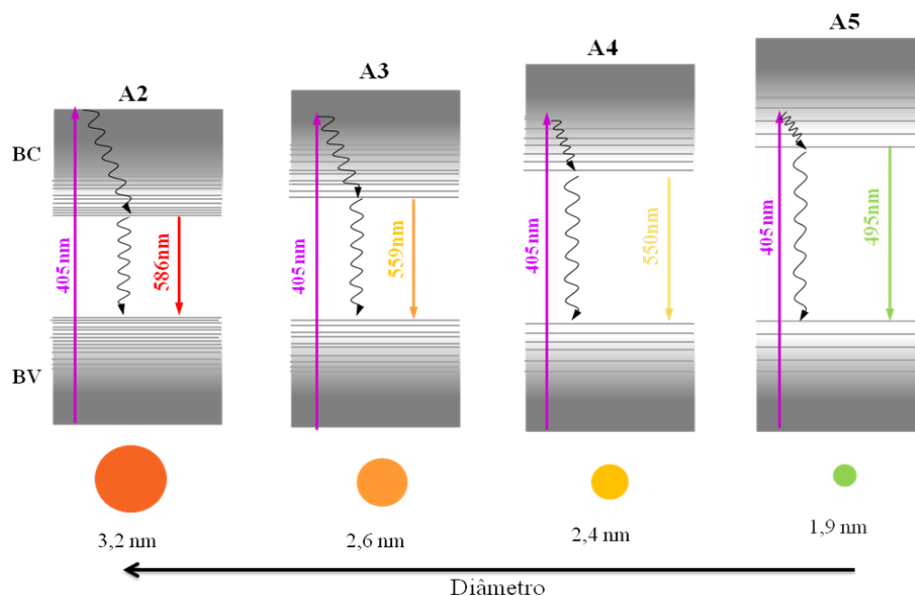


Figura 7.21: Esquema ilustrativo dos *gaps* de energia para cada ponto quântico tratado neste trabalho, bem como suas respectivas emissões. BC e BV correspondem às bandas de condução e valência respectivamente e 405 nm representa o comprimento de onda de excitação.

Analisando a Figura 7.21 pode-se observar que para PQs menores, a energia de *gap* é maior, e consequentemente o espaçamento entre os níveis de energia de seus estados atômicos é maior, e a emissão mais voltada para o azul, e devido ao confinamento quântico os níveis de energia tornam-se mais espaçados, ou seja, são mais discretos. Portanto, para esses PQs a perda por decaimento não radiativo, ou seja, por geração de calor é menor. Ao contrário, quando se tem PQs maiores, a energia de *gap* diminui, e os espaçamentos entre os níveis de energia são menores o que se aproxima mais de uma banda com níveis contínuos. Logo essa diminuição no *gap* acaba por acarretar uma maior probabilidade de decaimento não radiativo que gera mais calor no sistema afetando assim no valor da eficiência quântica de luminescência. Este fato, também é conhecido como defeito quântico, que é dado pela razão entre as energias do fóton gerado e a do fóton de bombeio. Assim, para pontos quânticos com *gap* de energia menor (ou seja, para o PQ de maior diâmetro), o defeito quântico é maior.

Consequentemente a fração de energia absorvida pela amostra que é transformada em calor (ϕ) é maior, logo menor é a eficiência quântica de luminescência, conforme Figura 7.19

Vale ressaltar aqui que para realização das medidas tomou-se todos os cuidados possíveis a fim de que a quantidade de PQ inserido em cada amostra fosse o mesmo para as comparações dos resultados. Uma vez tendo medido o valor de η para cada PQ separadamente, o que discutiremos a seguir é o caso em que mistura-se em proporções iguais dois PQs de tamanhos diferentes, afim de estudar o processo de transferência de energia entre os mesmos.

7.2.3 Transferência de Energia entre PQs coloidais CdSe/ZnS de diferentes tamanhos.

Nesta seção estudaremos a transferência de energia entre dois tipos de PQs coloidais CdSe/ZnS de diferentes tamanhos misturados em uma mesma solução. Neste processo a transferência de energia do tipo Förster (FRET), no qual só leva em consideração processos não radiativos, pode ocorrer entre os PQs de tamanhos diferentes quando a proximidade entre elas é pequena e, quando há uma sobreposição suficiente entre os espectros de emissão do doador e absorção do aceitador [202, 203].

A transferência de energia entre os íons opticamente ativos e moléculas é algo bem conhecido. A espécie inicialmente excitada é chamada de doador e a energia de excitação pode ser transferida de um doador para um aceitador, no qual ambos encontram-se em estreita proximidade. No caso de transferência de energia entre PQs, a transferência de energia é direcionada a partir dos PQs menores (maior *gap* de energia), ou seja, os doadores, para os PQs maiores (menor *gap* de energia) que são os aceitadores [193].

A modelagem quantitativa e compreensão dos processos de transferência de energia entre íons luminescentes têm sido baseados nos modelos propostos por Förster e Dexter, como já visto anteriormente na seção 2.5.1. Neste caso, a transferência de energia não envolve a emissão de um fóton, tratando então de transferência de energia não radiativa. Dessa forma, para os pontos quânticos também partiremos do pressuposto que a transferência de energia seja não radiativa.

Para tratar da eficiência de transferência de energia entre dois PQs de CdSe/ZnS com diâmetros diferentes misturados em uma mesma solução coloidal, propusemos um modelo teórico baseado nas equações de taxas do sistema, e encontramos uma equação geral para a carga térmica.

7.2.3.1 Modelo para equação de geração de calor

Para estimarmos a eficiência de transferência de energia entre dois pontos quânticos, usando como ferramenta a técnica de lente térmica, utilizaremos as equações de taxa obtidas para o conjunto desses pontos quânticos, e a partir daí deduziremos uma expressão para a carga térmica total desse sistema (ϕ_T). Esse método já foi empregado para estudo de transferência entre sistemas co-dopados com dois tipos de terras raras [16, 21-23]. No entanto, neste trabalho propusemos uma equação para ϕ_T para ser aplicada no estudo da eficiência de transferência de energia em um sistema contendo uma mistura de dois pontos quânticos de diferentes tamanhos.

Para calcularmos a carga térmica total do sistema e determinarmos a eficiência quântica de transferência de energia (η_{TE}) entre pontos quânticos de tamanhos diferentes consideremos o diagrama mostrado na Figura 7.22.

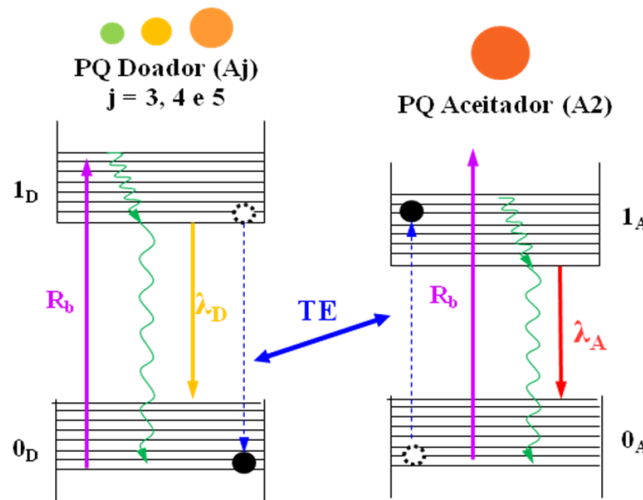


Figura 7.22: Diagrama de energia envolvendo um PQ doador e um PQ aceitador. As setas ascendentes representam a absorção de um fóton de bombeio pelo ponto quântico, as setas onduladas representam os processos de decaimento não radiativo, as setas descendentes representam as emissões características dos PQs, no qual λ_D e λ_A correspondem ao comprimentos de onda do PQ doador e aceitador, respectivamente; e as setas pontilhadas representam a transferência de energia entre os PQs.

No diagrama da Figura 7.22 R_b é a taxa de bombeamento, 0_D e 1_D representam as bandas de valência e de condução do ponto quântico doador, respectivamente, 0_A e 1_A representam as bandas de valência e de condução do ponto quântico aceitador e TE é o processo de transferência de energia entre os pontos quânticos.

Dessa maneira, as equações de taxa descrevendo a dinâmica desse sistema são dadas por:

$$\frac{dn_{1A}}{dt} = R_b n_{0A} - \frac{n_{1A}}{\tau_{1A}^{rad}} - W_{1A}^{mf} n_{1A} + k_{TE} n_{0A} n_{1D} \quad (7.1) (a)$$

$$\frac{dn_{1D}}{dt} = R_b n_{0D} - \frac{n_{1D}}{\tau_{1D}^{rad}} - W_{1D}^{mf} n_{1D} - k_{TE} n_{0A} n_{1D} \quad (7.1) (b)$$

Em que n_{0A} e n_{1A} representam as populações das bandas de valência e condução do ponto quântico aceitador e n_{0D} e n_{1D} representam as populações das bandas de valência e condução do ponto quântico doador; $(\tau_{1A}^{rad})^{-1}$ e $(\tau_{1D}^{rad})^{-1}$ são as taxas de decaimento radiativo do ponto quântico aceitador e doador, respectivamente; W_{1A}^{mf} e W_{1D}^{mf} são as taxas de decaimento por multifônons dos pontos quânticos aceitador e doador, respectivamente, e k_{TE} é o parâmetro relacionado com a transferência de energia entre os pontos quânticos.

As soluções dessas equações no estado estacionário são:

$$n_{1A} = R_b n_{0A} \tau_{1A} (1 + k_{TE} n_{0D} \tau_{1D}) \quad (7.2) (a)$$

$$n_{1D} = R_b n_{0D} \tau_{1D} \quad (7.2) (b)$$

No qual a taxa de decaimento total do PQ aceitador e doador podem ser expressas respectivamente por:

$$\frac{1}{\tau_{1A}} = \frac{1}{\tau_{1A}^{rad}} + W_{1A}^{mf} \quad (7.3) (a)$$

$$\frac{1}{\tau_{1D}} = \frac{1}{\tau_{1D}^{rad}} + W_{1D}^{mf} + k_{TE} n_{0A} \quad (7.3) (b)$$

Neste contexto a taxa de geração de calor total por unidade de volume, $H_T = H_A + H_D$, é a soma do calor gerado do ponto quântico aceitador (H_A) e do ponto quântico doador (H_D), e pode ser escrita como:

$$H_T = \underbrace{R_b n_{0A} (E_{exc} - E_{em}^A) + W_{1A}^{mf} n_{1A} E_{em}^A + k_{TE} n_{0A} n_{1D} (E_{em}^D - E_{em}^A)}_{\text{Taxa de calor gerado pelo ponto quântico aceitador (H}_A\text{)}} + \underbrace{R_b n_{0D} (E_{exc} - E_{em}^D) + W_{1D}^{mf} n_{1D} E_{em}^D}_{\text{Taxa de calor gerado pelo ponto quântico doador (H}_D\text{)}} \quad (7.4)$$

Na Equação (7.4), a primeira parte diz respeito aos processos relacionados com a geração de calor no ponto quântico aceitador e a segunda parte marcada é correspondente ao ponto quântico doador. Dessa forma os termos $R_b n_{0A} (E_{exc} - E_{em}^A)$ e $R_b n_{0D} (E_{exc} - E_{em}^D)$ correspondem a geração de calor devido ao defeito quântico, sendo E_{exc} a energia de excitação e E_{em}^A e E_{em}^D são as energias médias de emissão dos pontos quânticos aceitador e doador, respectivamente. Já os termos $W_{1A}^{mf} n_{1A} E_{em}^A$ e $W_{1D}^{mf} n_{1D} E_{em}^D$ referem-se a parte de geração de calor que é devido aos processos de decaimento multifônon, que são intrínsecos dos sistemas. E finalmente $k_{TE} n_{0A} n_{1D} (E_{em}^D - E_{em}^A)$ trata-se do termo relacionado com o processo de transferência de energia via processos não radiativos entre os PQs aceitador e doador.

Sabendo que a eficiência de transferência de energia pode ser dada pela equação:

$$k_{TE} n_{0D} \tau_{1D} = \eta_{TE}, \quad (7.5)$$

e que a energia absorvida que são transformadas em calor para o ponto quântico aceitador (φ_A) e doador (φ_D) podem ser expressas, respectivamente da seguinte maneira:

$$\varphi_A = 1 - \eta_A \quad \text{e} \quad (7.6) \text{ (a)}$$

$$\varphi_D = 1 - \eta_D - \eta_{TE}, \quad (7.6) \text{ (b)}$$

torna-se possível determinarmos a carga térmica total, φ_T . Dessa forma para os dois pontos quânticos temos que $\varphi_T = \varphi_A + \varphi_D$. Para tal levamos em consideração o fato de

que φ é dada pela razão entre a taxa de calor total gerado do sistema (H), e a taxa de bombeio ($R_b n_0 h \nu_{exc}$). Assim temos que:

$$\varphi_A = \frac{H_A}{R_b n_{0A} h \nu_{exc}} \quad \text{e} \quad (7.7) \text{ (a)}$$

$$\varphi_D = \frac{H_D}{R_b n_{0D} h \nu_{exc}}, \quad (7.7) \text{ (b)}$$

Finalmente diante de todas as considerações feitas até aqui, encontramos uma equação para a carga térmica total, φ_T , do sistema contendo a mistura de dois pontos quânticos de tamanhos diferentes, que é dada por:

$$\varphi_T = 2 - \eta_D \left(\frac{\lambda_{exc}}{\lambda_D} \right) - \eta_A (1 + \eta_{TE}) \left(\frac{\lambda_{exc}}{\lambda_A} \right), \quad (7.8)$$

onde η_D é a eficiência quântica do doador; η_A é a eficiência quântica do aceitador; η_{TE} é a eficiência quântica da transferência de energia entre os PQs; λ_{exc} é o comprimento de onda do laser de excitação; λ_D o comprimento de onda médio de emissão do doador e λ_A é o comprimento de onda médio de emissão do aceitador. Na Equação (7.8), podemos observar que se conhecermos os valores das eficiências quânticas de luminescência dos pontos quânticos doador e aceitador separadamente, e determinando o valor da carga térmica total do sistema através da técnica de lente térmica, é possível encontramos o valor de η_{TE} .

Para verificarmos a veracidade da Equação (7.8), basta tomarmos as condições de contorno limite no qual η_{TE} é igual a zero. Neste caso teremos somente a soma das cargas térmicas dos pontos quânticos doador e aceitador separadamente. Ou seja:

$$\lim_{\eta_{TE} \rightarrow 0} \varphi_T = \left[1 - \eta_D \left(\frac{\lambda_{exc}}{\lambda_D} \right) \right] + \left[1 - \eta_A \left(\frac{\lambda_{exc}}{\lambda_A} \right) \right]. \quad (7.9)$$

No qual o primeiro termo representa a carga térmica somente do PQ doador e o segundo termo é relativo somente a carga térmica do PQ aceitado. Dessa maneira, isto implica que a emissão de um PQ é independente da presença do outro.

7.2.3.2 Medidas de Lente Térmica para a mistura contendo dois PQs coloidais CdSe/ZnS de diferentes tamanhos.

Para preparação das amostras estudadas para o processo de transferência de energia utilizamos àquelas que já havíamos preparado e analisado na seção anterior, com concentração de 30 μl de PQ para 1000 μl de decano. Foram misturadas concentrações em proporções iguais dos PQs. Essa classe de amostras foi nomeada como série M, cujas composições foram:

- $M3 = A2 + A3 = 300 \mu\text{l} A2 + 300 \mu\text{l} \text{ de } A3$
- $M4 = A2 + A4 = 300 \mu\text{l} A2 + 300 \mu\text{l} \text{ de } A4$
- $M5 = A2 + A5 = 300 \mu\text{l} A2 + 300 \mu\text{l} \text{ de } A5$

Para comparação dos resultados fixamos o tamanho de um dos PQs, que no caso foi o A2 (que então é o ponto quântico aceitador), e misturamos a este, separadamente, os outros PQs A3, A4 e A5 (que são os pontos quânticos doadores), formando assim as misturas com dois tamanhos diferentes de PQs. Para uma melhor visualização a Figura 7.23 apresenta o diagrama esquemático dos PQs misturados com seus respectivos *gaps* de energia, bem como a transferência de energia entre eles.

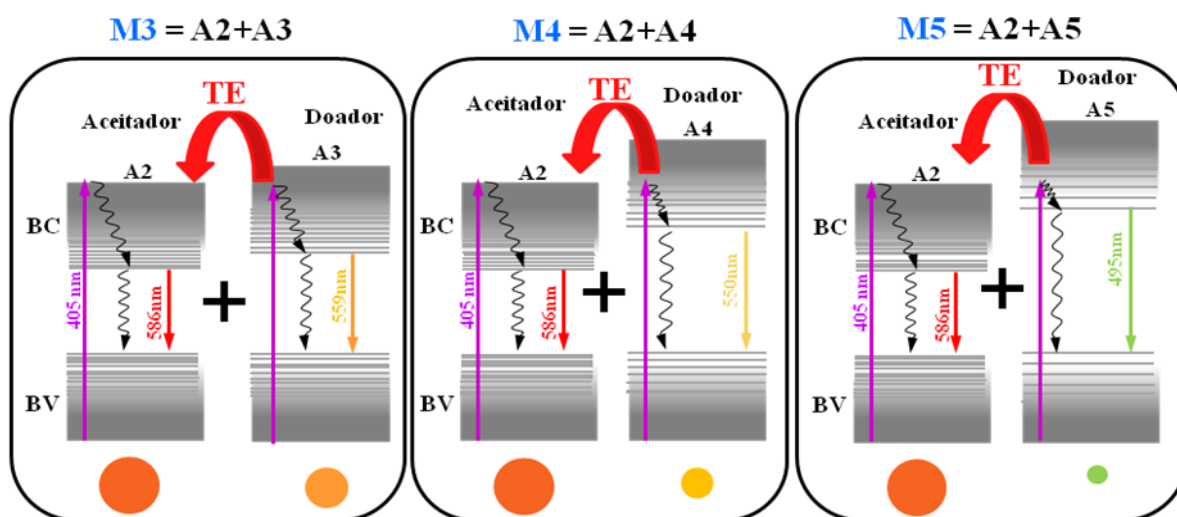


Figura 7.23: Esquemática dos diagramas de energia bem como os tamanhos dos pontos quânticos que foram misturados. Onde TE representa a transferência de energia entre eles.

No sistema descrito na Figura 7.23, o ponto quântico com diâmetro menor (e mais alta energia de *gap*) pode transferir energia não radiativamente para o ponto quântico de diâmetro maior (de menor energia de *gap*) quando há sobreposição

suficiente entre absorção do aceitador (PQ maior) e a emissão do doador (PQ menor), e quando a distância entre os PQs é relativamente pequena. Para investigar esta sobreposição a Figura 7.24 apresenta os espectros de absorção dos pontos quânticos individuais A2 (aceitador) e as emissões dos PQs A3, A4 e A5, que no nosso caso são os doadores.

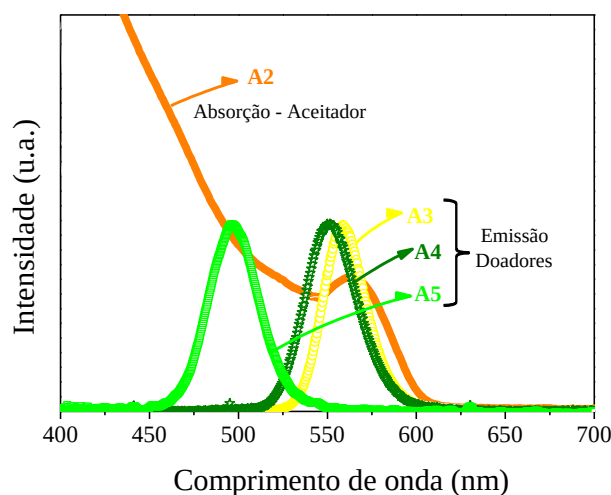


Figura 7.24: Espectro da sobreposição espectral entre a absorção do ponto quântico individual A2, aceitador; e as emissões dos PQs individuais A3, A4 e A5, que são os doadores. As intensidades dos espectros estão em unidades arbitrárias.

Já os espectros de absorção e emissão para as misturas contendo dois tamanhos diferentes de PQs foram obtidos também através do espectrômetro USB-HR4000 da Ocean Optics, e para a emissão foi utilizado novamente o comprimento de onda de 405 nm. Os resultados das medidas são apresentados na Figura 7.25. Através dos espectros é possível observar para cada uma das amostras misturadas, M3, M4 e M5, os picos de absorção e emissão de cada PQ isolado.

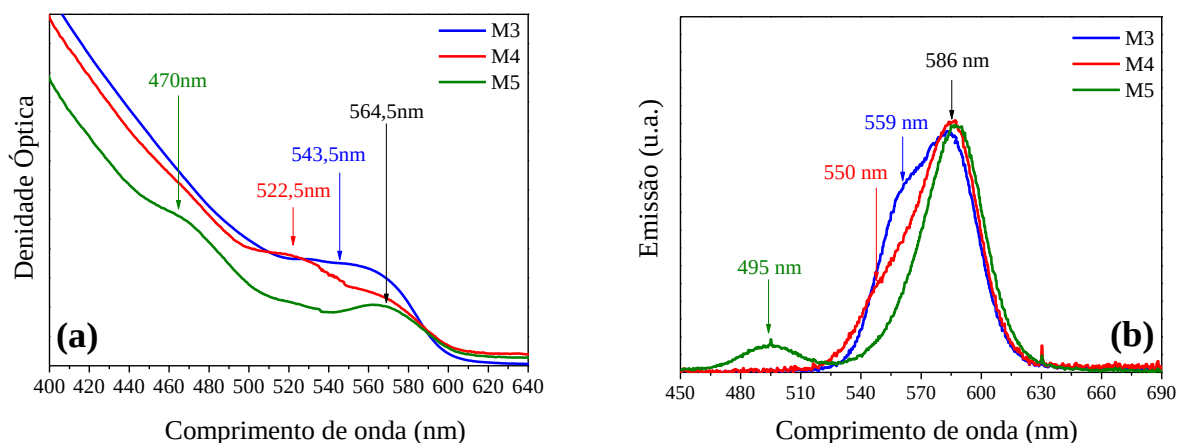


Figura 7.25: Espectros de (a) absorção e (b) emissão das amostras contendo PQs diluídos em decano, M3, M4 e M5. Para luminescência utilizou-se um laser de diodo operando em 405nm como fonte de excitação.

Da mesma maneira como foi realizada nas outras amostras citadas anteriormente, mediu-se os valores do coeficiente de absorção óptica, α , para as amostras M3, M4 e M5. A Figura 7.26 apresenta esses valores.

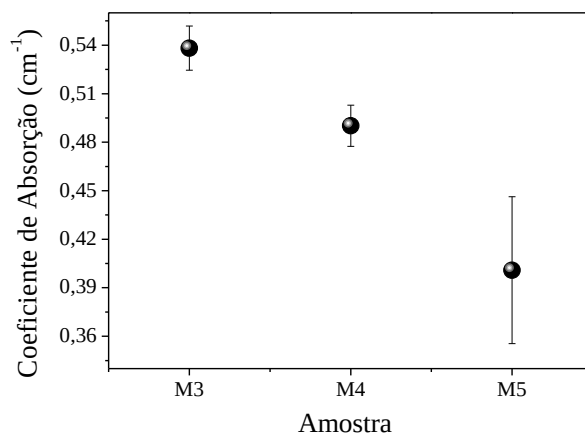


Figura 7.26: Coeficiente de absorção óptica dos amostras M3, M4 e M5, usando como excitação um laser de diodo operando em 405 nm.

Nesse grupo de amostras realizamos medidas de LT, e através dessas medidas encontramos o valor do ϕ , que como vimos na Equação (7.8) é um parâmetro crucial para podermos determinar a eficiência da transferência de energia entre os PQs de tamanhos diferentes. Na Figura 7.27 temos os resultados de LT ($\theta/\alpha l_{eff}$) para as

respectivas amostras de PQs misturados M3, M4 e M5. Aqui o valor da difusividade térmica encontrada para as amostras contendo as misturas de dois diferentes tamanhos de PQs foi basicamente a mesma do decano puro.

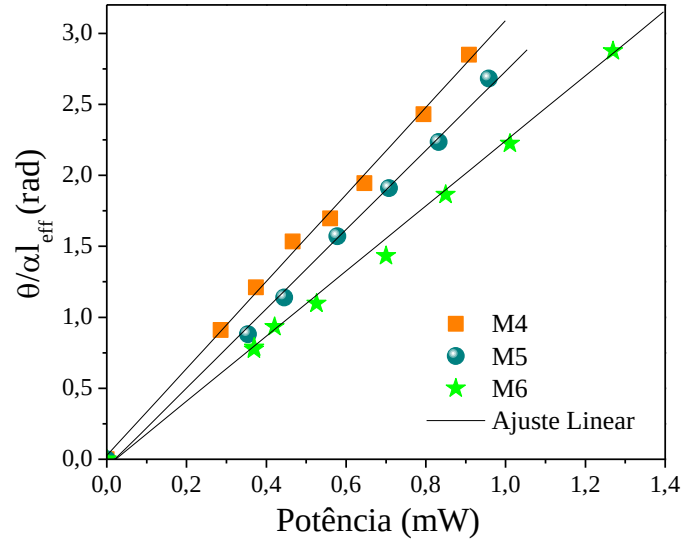


Figura 7.27: Diferença de fase (θ) normalizada pela espessura efetiva das amostras (l_{eff}) vezes o coeficiente de absorção óptica (α) para as amostras M4, M5 e M6, obtidos através das medidas de LT, com $\lambda_{exc} = 405$ nm em função da potência de excitação.

Na Figura 7.27 podemos perceber que para a amostra M3, onde temos a mistura de dois PQs com picos de emissão mais próximos um do outro ($A2 = 586$ nm e $A3 = 559$ nm), o sinal de LT é maior. Em contrapartida, a amostra M5 no qual tem-se os picos de emissão mais afastados vemos que o sinal de LT é menor. Dessa maneira podemos dizer que quanto mais próximos os picos de emissão dos PQs tem-se uma maior geração de calor. Este fato pode ser justificado devido a sobreposição espectral entre os pontos quânticos. Para a mistura M3 pode-se observar que há uma maior sobreposição entre a absorção do PQ aceitador (PQ A2) e a emissão do doador (PQs A3), conforme visto na Figura 7.24. Dessa forma, maior é a eficiência de transferência de energia não radiativa entre eles, o que ocasiona um maior calor gerado no sistema. Então, quando o valor do *gap* de energia do PQ aceitador (A2) é mais próximo ao valor do *gap* de energia do PQ doador (A3, A4 ou A5), a ocorrência de transferência de energia é mais provável (ou mais eficiente) o que aumenta o calor gerado na amostra.

A partir dos dados extraídos das medidas de LT obtivemos o valor da energia que é transformada em calor (ϕ_T). A Figura 7.28 mostra os valores de ϕ_T para as amostras contendo a mistura de dois PQs de diferentes diâmetros: M3, M4 e M5.

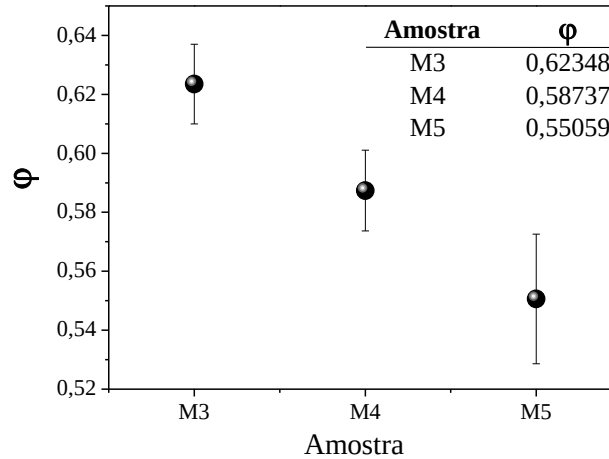
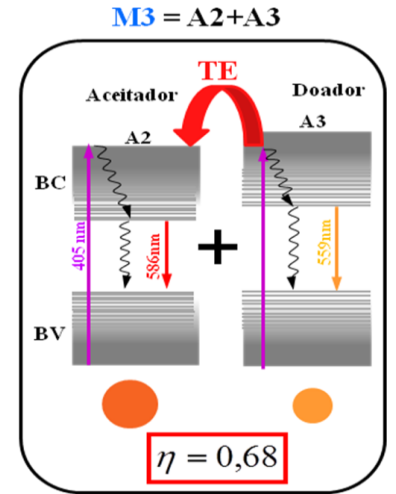


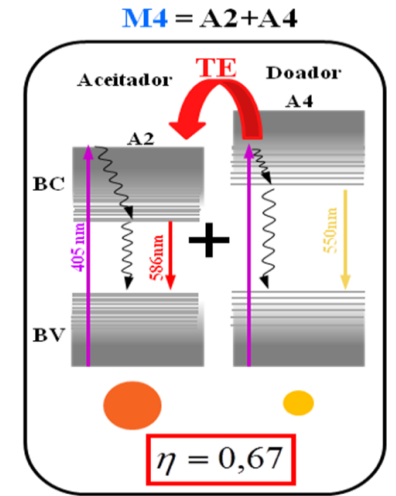
Figura 7.28: Fração da energia absorvida pelas amostras que é transformada em calor (ϕ_T) para as amostras de PQs M3, M4 e M5.

Como podemos notar o valor do ϕ_T aumenta à medida que misturamos PQs com tamanhos de diâmetros mais próximos um do outro. Ou seja, para a mistura M3 a geração de calor é maior, devido a maior sobreposição espectral entre os PQs A2 e A3 (Figura 7.24). Dessa maneira, conhecendo ϕ_T para as amostras M3, M4 e M5 e partindo da equação da carga térmica total, dada na Equação (7.8), e tendo determinado, através da lente térmica usando o método da amostra referência, os valores de η_A e η_D para as amostras contendo os PQs individuais A2, A3, A4 e A5, foi possível fazermos uma estimativa dos valores da eficiência de transferência de energia (η_{TE}) para as amostras de pontos quânticos contendo as misturas com dois tamanhos diferentes (M3, M4 e M5), nos quais os valores utilizados para η_A , η_D , λ_A e λ_D , bem como η_{TE} encontrada para cada amostra estão listados abaixo:

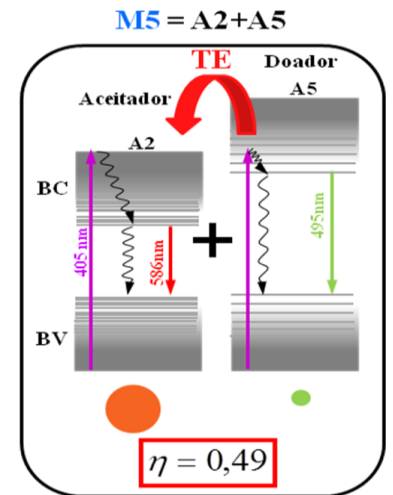
$$\mathbf{M3} = \mathbf{A2} + \mathbf{A3} \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0,62348 \\ \eta_D = \eta_{A3} = 0,768 \\ \lambda_D = \lambda_{A3} = 559\text{nm} \\ \eta_A = \eta_{A2} = 0,706 \\ \lambda_A = \lambda_{A2} = 586\text{nm} \end{array} \right. \rightarrow \eta_{TE} = 0,68$$



$$\mathbf{M4} = \mathbf{A2} + \mathbf{A4} \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0,59737 \\ \eta_D = \eta_{A4} = 0,795 \\ \lambda_D = \lambda_{A4} = 546\text{nm} \\ \eta_A = \eta_{A2} = 0,706 \\ \lambda_A = \lambda_{A2} = 586\text{nm} \end{array} \right. \rightarrow \eta_{TE} = 0,67$$



$$\mathbf{M5} = \mathbf{A2} + \mathbf{A5} \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0,56059 \\ \eta_D = \eta_{A4} = 0,868 \\ \lambda_D = \lambda_{A4} = 495\text{nm} \\ \eta_A = \eta_{A2} = 0,706 \\ \lambda_A = \lambda_{A2} = 586\text{nm} \end{array} \right. \rightarrow \eta_{TE} = 0,49$$



Como podemos observar o valor de η_{TE} diminui à medida que se tem uma diferença maior nos diâmetros dos PQs misturados. Neste processo de transferência de energia de energia entre os PQs, além da transferência direta do doador para o aceitador, pode ocorrer uma transferência de volta do aceitador para o doador. Tal processo é denominado retro transferência de energia (do inglês “*back-transfer*”) e caso ele ocorra deve ser contabilizado para obtermos uma transferência de energia efetiva do doador para o aceitador, descontando-se a porção da energia que lhe é transferida de volta. No entanto, neste trabalho foi excluída a hipótese de retro transferência de energia, uma vez que foram realizadas medidas de emissão excitando-se somente o PQ aceitador e não observou-se nenhuma emissão relativa ao PQ doador.

Para uma comparação com os dados de η_{TE} obtidos pela lente térmica, estimamos os valores de η_{TE} através dos espectros de emissão dos PQs, calculando a redução da intensidade da emissão do doador na presença do aceitador. A maneira de se calcular a eficiência da transferência de energia é através do tempo de vida e da intensidade da emissão do doador. Para tal utiliza-se a emissão relativa do doador na ausência (F_D) e na presença (F_{DA}) do aceitador. As equações são dadas por [83]:

$$\eta_{TE} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (7.10) \text{ (a)}$$

$$\text{ou } \eta_{TE} = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} \quad (7.10) \text{ (a)}$$

em que τ_D e τ_{DA} correspondem aos tempos de vida do PQ doador na ausência e na presença do PQ aceitador, respectivamente, e F_D e F_{DA} são as intensidade dos espectros de luminescência do PQ doador na ausência e na presença do PQ aceitador, respectivamente.

As Figura 7.29 (a), (b) e (c) apresentam os espectros das intensidades de emissão dos pontos quânticos doadores na presença e na ausência do aceitador.

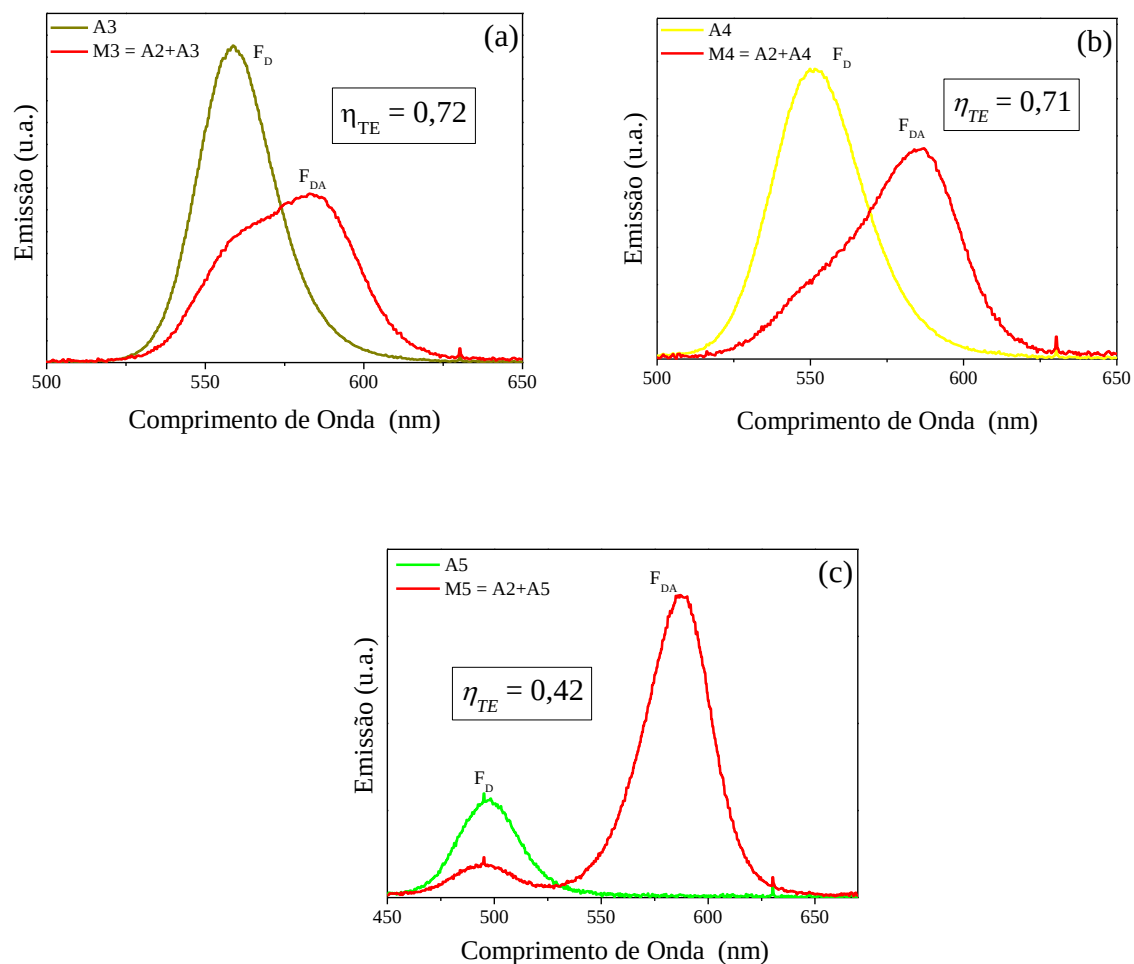


Figura 7.29: Comparação das intensidades de luminescência dos PQs doadores (A3, A4 e A5) na ausência e na presença do PQ aceitador. **(a)** Amostra contendo a mistura de PQs M3 e somente o doador A3; **(b)** Amostra contendo a mistura de PQs M4 e doador A4; **(c)** Amostra contendo a mistura de PQs M5 e doador A5.

Como pode ser observado na Figura 7.29, há uma supressão na luminescência do doador quando na presença do aceitador, para todas as amostras. Isso se deve a perda devido à transferência de energia. E esta supressão é mais forte quando os dois PQs analisados possuem quase o mesmo diâmetro, ou seja, quando há uma maior sobreposição do espectro de absorção do PQ aceitador em relação ao PQ doador. Comparando os valores de η_{TE} estimados usando o modelo teórico proposto neste trabalho com o auxílio da técnica de lente térmica, com àqueles que foram determinados através dos espectros de emissão do PQ doador na ausência e na presença do PQ aceitador, podemos concluir que os resultados corroboram muito bem entre si.

Conforme a Equação (7.10) (a) pode-se ver que, outra maneira de se determinar a eficiência quântica de transferência energia entre os pontos quânticos é através de medidas do tempo de vida de luminescência. No entanto, não foi possível realizarmos tais medidas, uma vez que não temos equipamentos suficientes. Mas esperamos realizá-las o mais breve em outra universidade, para que possamos fazer também uma comparação com os dados obtidos pela lente térmica.

Como visto na teoria do capítulo 2 (seção 2.5) a taxa de transferência de energia seguindo o modelo de Förster-Dexter é dada por $W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_C}{r} \right)^6$. Onde R_C também é conhecido como raio de Förster. Assim, a taxa de transferência de energia depende fortemente da distância r de separação entre doador e aceitador, do rendimento quântico do doador e da sobreposição espectral da emissão do doador com a absorção do aceitador, que no nosso caso essa sobreposição é de ~100%, conforme pode ser visto na Figura 7.24.

Os raios de Förster que variam entre 20 a 90 Å são convenientes para os estudos de macromoléculas biológicas [83]. Estas distâncias são comparáveis ao tamanho de biomoléculas, e qualquer condição que afeta a distância entre doador e aceitador (DA) irá afetar a taxa de transferência de energia. Assim, pode-se supor que a transferência de energia ocorrerá se as propriedades espectrais são adequadas e a distância entre DA é comparável ao raio de Förster.

A teoria da transferência de energia ressonante é um pouco complexa, por isso aqui iremos descrever apenas as equações finais. Dessa maneira, considerando um par de doador e aceitador, separados por uma distância (r), a taxa de transferência de energia é dada por [83]:

$$W_{D \rightarrow A} = \frac{\eta_D \kappa^2}{\tau_D r^6} \left(\frac{9000(\ln 10)}{128\pi^5 N n^4} \right) \int_0^\infty F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda. \quad (7.11)$$

Na qual η_D e τ_D é a eficiência quântica e o tempo de vida do doador na ausência do aceitador, n é o índice de refração do meio (no nosso caso é o índice do decano, que vale 1,41), N é o numero de Avogadro, $\epsilon_A(\lambda)$ é o coeficiente de extinção do aceitador no comprimento de onda λ , que é normalmente dado em unidades de $M^{-1} cm^{-1}$, e $F_D(\lambda)$ é a intensidade de emissão do doador no intervalo de comprimento de onda entre λ e $\lambda + \Delta\lambda$

corrigida com a intensidade total (área sob a curva) e normalizada à unidade. Portanto trata-se de um parâmetro adimensional. O termo κ^2 é um fator que descreve a orientação relativa no espaço das transições de dipolos do doador e do aceitador, e é geralmente assumido como sendo igual a 2/3, o qual é apropriado para uma média randômica entre os ângulos dos dipolos do doador e do aceitador. O termo $\int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda$ representa a integral de sobreposição espectral entre a emissão do doador e absorção de aceitador e é denominado de $(J(\lambda))$. No cálculo de $J(\lambda)$ deve-se usar o espectro de emissão corrigido com a sua área normalizada à unidade.

Na concepção de um experimento bioquímico geralmente é mais fácil pensar em distâncias do que nas taxas de transferência. Por esta razão a equação de W_{D-A} é escrita em termos do raio de Förster, R_C . A esta distância, a metade das moléculas do doador decaem por transferência de energia e a outra metade decai pelas taxas radiativas e não radiativas habituais. Então tem-se que [83]:

$$R_C^6 = \frac{9000(\ln 10)\eta_D\kappa^2}{128\pi^5 N n^4} \int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (7.12)$$

$$R_C^6 = 8,79 \times 10^{-5} (\kappa^2 n^{-4} \eta_D J(\lambda)) (\text{em } \text{\AA}^6)$$

Portanto, diante de todas as considerações feitas acima, para determinarmos o valor do raio de Förster, primeiramente determinamos o valor do coeficiente de extinção molar, ε_A , para o ponto quântico aceitador, que no nosso caso é o A2. Para determinação de ε_{A2} , utilizamos a equação dada por Yu *et. al.* [194], e encontramos que $\varepsilon_{A2} = 1,4 \times 10^5 M^{-1} \text{cm}^{-1}$ (onde M é molar), valor este relativo ao primeiro pico de absorção. Posteriormente determinamos o valor do raio de Förster, R_C , através da Equação (7.12), considerando que $\kappa^2 = 2/3$, $n = 1,41$ (índice de refração do decano), $\eta_{DA3} = 0,788$ (a eficiência quântica do PQ A3), $\eta_{DA4} = 0,795$ (a eficiência quântica do PQ A4) e $\eta_{DA5} = 0,868$ (a eficiência quântica do PQ A5). Dessa maneira obtivemos que para $M3 = A2 + A3$, o valor do raio de Förster foi de $R_C^{M3} = 75 \text{\AA}$, para $M4 = A2 + A4$, $R_C^{M4} = 74 \text{\AA}$ e para $M5 = A2 + A5$, $R_C^{M5} = 69 \text{\AA}$. Dessa maneira podemos perceber que os valores de R_C para as misturas de pontos quânticos M3, M4 e M5 estão dentro dos valores de 20 a 90 $\text{\AA}$, que são convenientes para os estudos de macromoléculas

biológicas, uma vez que estas distâncias são comparáveis ao tamanho de biomoléculas [83]. E nestas distâncias já é conhecido que o modelo de Förster para a transferência de energia pode ser bem aplicado.

Uma vez tendo determinado o raio de Förster, que corresponde a distância no qual a eficiência do FRET é de 50%, é possível calcular a distância entre os pontos quânticos. Se a taxa de transferência é muito mais rápida do que a taxa de decaimento então a transferência de energia será eficiente. Se a taxa de transferência é mais lenta do que a taxa de decaimento irá ocorrer pouca transferência de energia durante o tempo de vida do estado excitado, então FRET será ineficiente.

A eficiência da transferência de energia (η_{TE}) é a fração de fótons absorvidos pelo doador que são transferidos para o aceitador. Esta fração é dada pela equação [83]:

$$\eta_{TE} = \frac{W_{D-A}}{\tau_D^{-1} + W_{D-A}}. \quad (7.13)$$

que é a razão entre a taxa de transferência e a taxa de decaimento total do doador na presença de aceitador. Recordando que $W_{DA} = \tau_D^{-1}(R_C / r)^6$, pode-se facilmente reorganizar a Equação (7.13) para se obter:

$$\eta_{TE} = \frac{R_C^6}{R_C^6 + r^6}. \quad (7.14)$$

Dessa forma, utilizando a equação dada acima e considerando os valores de η_{TE} determinados através da lente térmica, encontramos a distância r para cada amostra contendo dois PQs de diferentes tamanhos. Para M3 = A3+A3 $\rightarrow r_{M3} = 66,1\text{Å}$; para M4 = A2+A4 $\rightarrow r_{M4} = 65,8\text{Å}$ e para M5 = A2+A5 $\rightarrow r_{M5} = 76,9\text{Å}$.

Para melhor visualização, a Tabela 7.3 apresenta os valores encontrados para a eficiência de transferência de energia pelo método da lente térmica (η_{TE} (LT)) e pelos espectros de emissão (η_{TE} (PL)), os valores do raio de Förster, R_C , e da distância r entre os PQs, para as amostras M3, M4 e M5.

Tabela 7.3: Valores das eficiência de transferência de energia pelo método da lente térmica (η_{TE} (LT)) e pelos os espectros de emissão (η_{TE} (PL)), os valores do raio de Förster (R_C), e da distância r entre os PQs, para as amostras M3, M4 e M5.

Amostra	η_{TE} (LT)	η_{TE} (PL)	R_C (Å)	r (Å)
M3 = A2+A3	$0,68 \pm 0,07$	$0,72 \pm 0,11$	75	66,1
M4 = A2+A4	$0,67 \pm 0,07$	$0,71 \pm 0,11$	74	65,8
M5 = A2+A5	$0,49 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,06$	69	76,9

Neste trabalho foram estimados os valores da transferência de energia, η_{TE} , nas misturas contendo dois pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS de diferentes diâmetros utilizando o modelo teórico proposto, no qual usamos o valor da carga térmica total para cada mistura de PQs, obtidos com a técnica de lente térmica. Estes valores foram calculados e comparados com aqueles obtidos através da área da intensidade de luminescência do PQ doador na ausência e na presença do PQ aceitador, como visto na Tabela 7.3, e concluímos que ambos corroboram entre si. Diante disso, podemos dizer que a lente térmica pode vir a ser uma ferramenta de grande utilidade, não só para estudos de transferência de energia em sistemas vítreos e/ou cristalinos co-dopados [21-23], como também em sistemas coloidais contendo pontos quânticos como no caso desta tese.

Com os valores encontrados para R_C e r que estão reportados na Tabela 7.3, podemos afirmar que estamos trabalhando em um regime no qual a teoria de Förster é bem aceita. Como mencionado, os raios de Förster que variam entre 20 a 90 Å são convenientes para os estudos de transferência de energia em sistemas contendo agentes doadores e aceitadores [83, 204]. Neste âmbito, para sistemas no qual tem-se uma baixa concentração de agentes doadores e aceitadores, ou seja, a distância entre doador e aceitador torna-se muito grande, o modelo proposto por Förster torna-se inviável.

Vale ressaltar que no campo dos processos de transferência de energia que envolve PQs coloidais de diferentes diâmetros, a falta de homogeneidade da distribuição da distância entre PQs pode vir a ser um problema bastante crítico. Existe uma vasta variedade de trabalhos que estudam a transferência de energia entre PQs [184, 202, 205], mas que, no entanto é mais difícil de determinar a distribuição das distâncias entre doadores e aceitadores com a mesma precisão como é feito, por exemplo, em íons terras raras imersos em matrizes vítreas ou cristalinas, em que a estrutura do cristal e/ou vidro impõe distâncias discretas entre doador-aceitador. Somente em estruturas bem

ordenadas e auto-organizadas de PQs pode-se obter informações mais quantitativas sobre o número de aceitadores em distâncias específicas. Apesar da natureza mais complexa de processos de transferência de energia em sistemas coloidais de PQs, é um caminho inicial utilizar os mesmos métodos de análise desenvolvidos para processos de transferência de energia entre os íons terras raras opticamente ativos, em sistemas contendo PQs coloidais, uma vez que eles servem como um ponto de partida para as análises. No entanto, temos visto que o modelo de Förster tem sido amplamente utilizado para os estudos entre PQs, e entre PQs e moléculas e mostrando resultados plausíveis e compatíveis [193, 202, 205-209].

Portanto, neste trabalho nós propusemos o modelo teórico para a carga térmica no qual tornou-se possível estimarmos o valor da eficiência de transferência de energia para as mistura de dois PQs de tamanhos diferentes. E para que pudéssemos efetuar uma comparação destes resultados utilizamos o método baseado nas intensidades de emissão dos PQs, já bastante conhecido na literatura [83, 203, 210, 211] para calcular o valor de η_{TE} (Figura 7.29), e concluímos que os resultados corroboram muito bem entre si.

7.3 Conclusões do Capítulo

Neste capítulo, primeiramente mostramos que através do uso da técnica de lente térmica (TL) usando o método da amostra referência foi possível determinar os valores da eficiência quântica de luminescência (η) para dois conjuntos de diferentes concentrações de pontos quânticos núcleo/casca CdSe/ZnS dispersos em soluções coloidais de decano. Assim para um mesmo tamanho de ponto quântico (PQ) foi constatado que o valor de η diminui a medida que se tem um aumento na concentração de PQs. Este fato é explicado devido a processos de transferência de energia entre PQs, o que acarreta num aumento de geração de calor, diminuindo η para altas concentrações.

Também mostramos que o valor de η está diretamente relacionado aos tamanhos dos nanocristais, uma vez que para PQs com maior diâmetro, o valor de η apresenta-se mais baixo em comparação com aqueles que possuem um diâmetro menor.

Finalmente foi demonstrado que é possível usar a técnica da lente térmica para analisar um sistema contendo PQs coloidais CdSe/ZnS de dois diferentes tamanhos. Dessa maneira propusemos um modelo para calcular a carga térmica utilizando as

equações de taxa do sistema. Dessa forma, conhecendo a eficiência quântica de luminescência dos pontos quânticos individuais foi possível estimarmos o valor de η_{TE} dos PQs misturados. Estes valores foram comparados com aqueles obtidos utilizando as áreas dos espectros de emissão, mostrando uma boa concordância entre si. Isto indica que a técnica de lente pode ser uma ferramenta poderosa no estudo de transferência de energia entre sistemas contendo PQs, bem como para outros sistemas similares.

Além disso, baseando no modelo de Förster-Dexter, nós também estimamos os valores dos raios críticos de Förster, bem como a distância entre os pontos quânticos para as amostras M3, M4 e M5, garantindo assim que o processo de transferência de energia entre os PQs trata-se de um processo não radiativo.

Capítulo 8

Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras

8.1 Conclusões Gerais

Neste trabalho estudamos muitas das importantes propriedades ópticas da matriz vítrea fosfato PAN dopada com diferentes concentrações de íons terras raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} . Dessa maneira de acordo com todas as análises dos dados experimentais, cálculos e observações realizadas neste trabalho, se mostram importantes quando tentamos entender as propriedades ópticas desses materiais luminescentes e direcionar a novas aplicações, como sensores e dispositivos ópticos, meio ativo para lasers e entre outros. Neste contexto, podemos concluir que a matriz vítrea PAN pode vir a ser uma opção interessante como material, com um baixo custo, para aplicação em dispositivos ópticos. Portanto, a escolha do íon terra rara dependerá da região (visível e/ou infravermelho) e das características requeridas para cada aplicação. Por exemplo, o caso do Nd^{3+} oferece a vantagem de possuir intensas absorções em torno de 800 nm, e por isso poderem ser bombeados com lasers de diodo, que atualmente estão disponíveis no mercado a baixo custo e alta potência. Para este íon foram analisados, utilizando várias técnicas distintas, os processos de transferência de energia que podem acarretar perdas no sistema. E concluímos que os valores dos parâmetros relacionados com as perdas por transferência de energia encontram-se muito próximos com vidros comerciais fosfatos reportados na literatura.

Outro exemplo a ser citado são os bons valores das propriedades ópticas encontradas para o vidro PAN dopado com Er^{3+} em comparação a outros vidros reportados na literatura, no que diz respeito à emissão centrada em torno de 1530 nm. Fato este que viabiliza possíveis aplicações deste sistema em amplificadores ópticos. Além disso, constatamos que para o vidro PAN dopado com Pr^{3+} o valor do comprimento médio de migração dos fótons tende somente a crescer em função da concentração de dopante na região em torno de 608 nm. Esta análise usando a técnica de varredura de microluminescência ainda não foi reportada na literatura para o íon Pr^{3+} .

Dessa forma, nosso estudo pode trazer informações novas e complementares e ainda possibilitar possíveis aplicações para a utilização em aplicativos ópticos neste comprimento de onda.

Além dos estudos ópticos na matriz vítrea dopada com íons emissores terras raras, também demonstramos neste trabalho que o uso da técnica de lente térmica é uma poderosa ferramenta para se obter valores da eficiência de transferência de energia (η_{TE}) entre PQs coloidais CdSe/ZnS. Este fato é de grande importância uma vez que, pelo nosso conhecimento, não há relatos do uso da LT para estudos de η_{TE} entre PQs descrito na literatura. Assim acreditamos que estes resultados possam inspirar uma investigação mais aprofundada de sistemas similares.

8.2 Perspectivas Futuras

Como perspectivas de futuros trabalhos que podem ser realizados baseados nesta tese podemos citar:

- ✓ Análise das propriedades ópticas da matriz vítrea PAN dopada com Yb^{3+} , uma vez que várias medidas experimentais já foram realizadas, mas que no entanto não foram ainda analisadas.
- ✓ Análises e estudos complementares para o estudo da eficiência de transferência de energia para os pontos quânticos CdSe/ZnS, utilizando medidas de tempo de vida de luminescência.
- ✓ Estender o modelo proposto para determinar a eficiência de transferência de energia através da lente térmica, para outros sistemas de diferentes espécies de doador e aceitador, por exemplo, sistemas compostos de pontos quânticos e corantes.
- ✓ Realizar medidas de lente térmica no vidro PAN dopado com Pr^{3+} usando como fonte de excitação um laser operando em $\sim 590\text{nm}$ para que se possa determinar

a eficiência quântica do nível emissor $^1D_2$ e estudar mais a fundo os processos de transferência de energia a partir deste nível.

- ✓ Realizar medidas de experimentais de cavidade laser nos vidros PAN dopados com Nd^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} , afim de verificar o potencial de emissão laser destes materiais.

Apêndice A

Medidas das cinturas dos feixes de prova e excitação

Para se determinar os parâmetros m e V utilizados na técnica de LT foram realizadas medidas das cinturas dos feixes de excitação e de prova. Para isto utilizamos um medidor de diâmetro de feixe Omega Meter – Beam Profiler, Thorlabs. Partindo da teoria de propagação de feixes gaussianos, sabemos que a intensidade do feixe é dada por:

$$I(r) = I_0 e^{-2r^2/\omega^2(z)}. \quad (\text{A.1})$$

Onde: $\omega^2(z) = \omega_0^2(1 + z^2/z_c^2)$, sendo $z_c(z) = \pi\omega_0^2/\lambda$ a chamada distância ou parâmetro confocal do feixe, ω_0 a cintura do feixe no ponto de máxima intensidade axial. Para determinar o valor de ω_0 , foi medido o diâmetro do feixe em várias posições à frente da lente passando pelo seu foco e indo um pouco além deste, tomando o cuidado de obter mais pontos na região do foco nominal da lente (no caso, 20 cm). Fazendo o gráfico do quadrado dos valores de ω obtidos com o medidor em função da distância da posição do medidor até a lente, temos uma parábola que pode ser ajustada pela equação $y = a + bz + cz^2$, fornecendo as constantes a , b e c . O centro da parábola, $z_0 = -b/2c$, indica a posição de menor diâmetro do feixe. Na figura A.1 temos o gráfico dos pontos obtidos experimentalmente para a determinação do diâmetro do feixe do laser de He-Ne, em 632 nm, utilizado como feixe de prova. A partir do ajuste dos dados obtivemos: $a = 69,7 \pm 0,7$, $b = -3,65 \pm 0,04$ e $c = 0,0486 \pm 0,0005$. Utilizando estes dados encontramos a posição da cintura do feixe do laser de He-Ne dada pela equação $z_0 = -b/2c$ igual a $z_0 = z_{0p} = (37,7 \pm 0,4)\text{cm}$. O valor obtido para z_{0p} é o indicado na régua do trilho óptico, fazendo a correção o foco da lente medido é de 22cm.

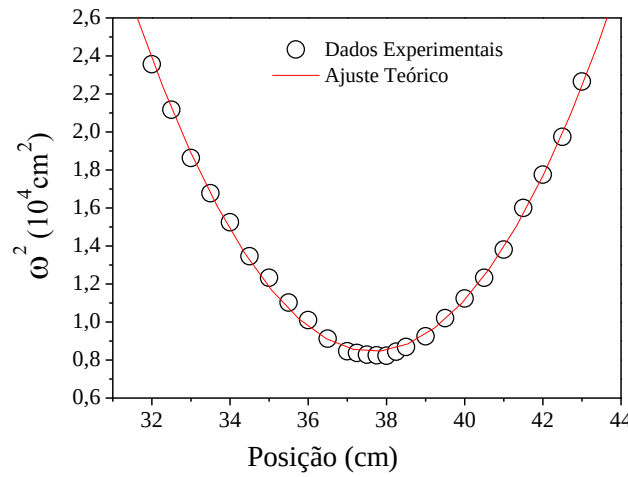


Figura A.1: Quadrado do diâmetro do feixe do laser de He-Ne em função da distância da lente convergente de foco $f=20$ cm. Os dados experimentais foram ajustados com a equação da parábola.

De posse do valor de z_{0p} , podemos então, a partir do mesmo gráfico determinar o valor do parâmetro confocal do laser de prova, z_{cp} . Para isto deslocamos a parábola ω^2 para a origem ($z' = z - z_{0p}$) e ajustamos novamente a curva. Os novos valores encontrados para as constantes foram: $a = 0,845 \pm 0,007$, $b = 0,006 \pm 0,0015$ e $c = 0,0486 \pm 0,0005$. Logo, fazendo $z_{cp} = \sqrt{a/c}^{10}$, determinamos o parâmetro confocal do feixe de prova. Para o feixe de prova $z_{cp} = (4,16 \pm 0,2)$ cm. Finalmente, usando este valor determinamos a cintura do feixe na posição de foco, $\omega_{0p} = (9,16 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ cm. Seguindo o mesmo procedimento podemos determinar também a posição e a cintura do feixe de excitação.

Este procedimento deve ser realizado tanto para o feixe do laser de prova, quando para o feixe do laser de excitação.

¹⁰ De $\omega^2 = \omega_{0p}^2 + \frac{\omega_{0p}^2}{z_{0p}^2} z^2$

Referências Bibliográficas

- [1] X. Feng, S. Tanabe, and T. Hanada, *Spectroscopic Properties and Thermal Stability of Er^{3+} -Doped Germanotellurite Glasses for Broadband Fiber Amplifiers*, Journal of the American Ceramic Society, **84** (2001) 165-171.
- [2] J. S. Wang, et al., *1.3 μm emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **178** (1994) 109-113.
- [3] P. C. Becker, N. A. Olsson, and J. R. Simpson, *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology*, Academic Press, 1999.
- [4] C. Jacinto, et al., *Fourfold output power enhancement and threshold reduction through thermal effects in an $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped optical fiber laser excited at 1.064 μm* , Optics Letters, **24** (1999) 1287-1289.
- [5] D. Liang and J. Almeida, *Highly efficient solar-pumped Nd:YAG laser*, Optics Express, **19** (2011) 26399-26405.
- [6] A. A. Andrade, et al., *Thermal lens measurements of fluorescence quantum efficiency in Nd^{3+} -doped fluoride glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **284** (2001) 255-260.
- [7] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, *Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers*, Journal of Non-Crystalline Solids, **263** (2000) 318-341.
- [8] M. L. Baesso, et al., *Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **219** (1997) 165-169.
- [9] T. H. Maiman, *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature, **187** (1960) 493-494.
- [10] H. G. Yang, et al., *Energy transfer and frequency upconversion in Pr^{3+} -doped ZBLAN glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, **352** (2006) 5469-5474.
- [11] D. N. Messias, et al., *Thermal and optical properties of Yb^{3+} - and Nd^{3+} -doped phosphate glasses determined by thermal lens technique*, Journal of Quantum Electronics, **43** (2007) 751-757.
- [12] Y. K. Sharma, S. S. L. Surana, and R. K. Singh, *Optical absorption and fluorescence spectra of Pr (III) doped borosilicate glasses and their Judd-Ofelt*

- analysis to study lasing characteristics*, Indian Journal of Pure & Applied Physics, **46** (2008) 239-244.
- [13] V. K. Rai, K. Kumar, and S. B. Rai, *Upconversion in Pr^{3+} doped tellurite glass*, Optical Materials, **29** (2007) 873-878.
- [14] D. B. M. Pereira, et al., *Aplicação de Amplificadores de Fibras Dopadas com Érbio na Banda L*, Revista do DETUA, **3** (2002) 628-633.
- [15] N. G. Boetti, et al., *Thermal stability and spectroscopic properties of erbium-doped niobic-tungsten-tellurite glasses for laser and amplifier devices*, Journal of Luminescence, **132** (2012) 1265-1269.
- [16] C. C. Santos, et al., *Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped lead phosphate glasses for photonic application*, Journal of Physics D: Applied Physics, **42** (2010) 025102.
- [17] J. P. Gordon, et al., *Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples*, Journal of Applied Physics, **36** (1965) 3.
- [18] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, *A Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry*, Chemical Physics, **165** (1992) 385-396.
- [19] J. Shen, M. L. Baesso, and R. D. Snook, *3-Dimensional Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry and Time-Resolved Measurements of Thin-Film Samples*, Journal of Applied Physics, **75** (1994) 3738-3748.
- [20] S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne, *Laser-Induced Thermal Lens Effect - a New Theoretical-Model*, Applied Optics, **21** (1982) 1663-1669.
- [21] V. Pilla, et al., *Thermo-optical properties and nonradiative quantum efficiency of Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -co-doped tellurite glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **352** (2006) 3598-3602.
- [22] G. S. N. Eliel, et al., *Spectroscopic investigation and heat generation of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ codoped aluminosilicate glasses looking for the emission at 2 μm* , Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, **30** (2013) 1322-1328.
- [23] C. Jacinto, et al., *Thermal lens study of energy transfer in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -co-doped glasses*, Optics Express, **15** (2007) 9232-9238.
- [24] L. A. Gomez, et al., *Nonresonant third-order nonlinearity of antimony glasses at telecom wavelengths*, Journal of Applied Physics, **100** (2006) 116105.

- [25] M. J. F. Digonnet, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [26] G. F. Yang, et al., *Laser-diode-excited intense luminescence and green-upconversion in erbium-doped bismuth-germanate-lead glasses*, *Spectrochimica Acta Part A*, **69** (2008) 41-48.
- [27] B. Xu, et al., *Visible laser operation of Pr^{3+} -doped fluoride crystals pumped by a 469 nm blue laser*, *Optical Express*, **19** (2011) 1191-1197.
- [28] D. Serrano, et al., *Ytterbium sensitization in $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ for silicon solar cells efficiency enhancement*, *Optical Materials*, **33** (2011) 1028-1031.
- [29] J. H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Maringá, Maringá, 2004.
- [30] J. D. Lee, *Química Inorgânica não tão concisa*, Edgard Blucher, São Paulo, 1996.
- [31] O. A. Ohlweiler, *Química inorganica*, Edgard Blucher, São Paulo, 1971.
- [32] P. Urquhart, *Review of Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, IEE Proceedings - Journal Optoelectronics, **135** (1988) 385-402.
- [33] Y. Hasegawa, Y. Wada, and S. Yanagida, *Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, **5** (2004) 183-202.
- [34] A. F. H. Librantz, *Estudo Comparativo das Emissões do $\text{Nd}(3+)$ nas configurações $4f^2-5d$ e $4f^3$ Induzidas pela Excitação Multifotônica em Cristais de YLF, GLF e LLF*, Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 2000.
- [35] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, Springer, New York, 2005.
- [36] R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer, New York, 1998.
- [37] E. Snitzer and R. Woodcock, *$\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ glass laser*, *Applied Physics Letters*, **6** (1965) 45-46.
- [38] J. Chang, et al., *Modeling S and C-band optical amplification in thulium and erbium codoped fluoride fiber*, *Optics Communications*, **263** (2006) 84-90.
- [39] R. Osellame, et al., *Lasing in femtosecond laser written optical waveguides*, *Applied Physics A*, **93** (2008) 17-26.

- [40] R. I. Laming, et al., *Multichannel crosstalk and pump noise characterization of Er^{3+} -doped fibre amplifier pumped at 980nm*, Electronics Letters, **25** (1989) 455-456.
- [41] R. Balda, et al., *Spectroscopic properties of Pr^{3+} ions in fluorophosphate glass*, Optical Materials, **13** (1999) 159-165.
- [42] V. K. Rai, S. B. Rai, and D. K. Rai, *Spectroscopic properties of Pr^{3+} doped in tellurite glass*, Spectroch. Acta, Part A, **62** (2005) 302-306.
- [43] R. Balda, et al., *Spectroscopic properties of Pr^{3+} ions in lead germanate glass*, Journal of Physics: Condensed Matter, **11** (1999) 7411-7421.
- [44] A. Rai and V. K. Rai, *Optical properties and upconversion in Pr^{3+} doped in aluminum, barium, calcium fluoride glass* Spectrochim. Acta, part A, **63** (2006) 27-31.
- [45] M. Voda, et al., *Optical properties of Pr^{3+} -doped lithium tetraborate glasses*, Journal of Alloys and Compounds, **323** (2001) 250-254.
- [46] B. Zhou and E. Y.-B. Pun, *Superbroadband near-IR emission from praseodymium-doped bismuth gallate glasses.*, Optics Letters, **36** (2011) 2958-2960.
- [47] Z. Liu, et al., *Diode-pumped $Pr^{3+} : LiYF_4$ continuous-wave deep red laser at 698 nm*, Journal of the Optical Society of America B, **30** (2013) 302-305.
- [48] B. Xu, et al., *Highly efficient InGaN-LD-pumped bulk $Pr:YLF$ orange laser at 607 nm*, Optics Communications, **305** (2013) 96-99.
- [49] B. R. Judd, *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*, Physical Review, **127** (1962) 750-761.
- [50] G. S. Ofelt, *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, Journal of Chemical Physics, **37** (1962) 511.
- [51] R. Peacock, et al., *The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions* Springer Berlin/Heidelberg, (1975) 83-12.
- [52] J. H. V. Vleck, *The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids*, The Journal of Physical Chemistry, **41** (1937) 67-80.
- [53] S. Gasiorowicz, *Física Quântica*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- [54] D. E. McCumber, *Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra*, Physical Review, **136** (1964) A954-A957.

- [55] W. B. Fowler and D. L. Dexter, *Relation between Absorption and Emission Probabilities in Luminescent Centers in Ionic Solids*, Physical Review, **128** (1962) 2154.
- [56] M. J. Weber, *Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate*, Physical Review B, **8** (1973) 54-64.
- [57] B. M. Walsh, *Judd-Ofelt theory: principles and practices*, Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, (2006) 403-433.
- [58] A. A. Kaminskii, *Laser crystals: their physics and properties*, Berlin 1990.
- [59] W. T. Carnall, P. R. Fields, and B. G. Wybourne, *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+}* , The Journal of Chemical Physics, **42** (1965) 3797.
- [60] M. J. Weber, *Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3* , Physical Review, **157** (1967) 262-227.
- [61] M. Eyal, E. Greenberg, and R. Reisfeld, *Spectroscopy of Praseodymium (III) in Zirconium Fluoride Glass*, Chemical Physics Letters, **117** (1985) 108.
- [62] B. E. Bowlby and B. D. Bartolo, *Applications of the Judd-Ofelt theory to the praseodymium ion in laser solids*, Journal of Luminescence, **100** (2002) 131-139.
- [63] E. V. Uhlmann, et al., *Spectroscopic properties of rare-earth-doped calcium-aluminate-based glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **178** (1994) 15-22.
- [64] R. E. Reisfeld and C. K. Jorgensen, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, North Holland, Amsterdam, 1984.
- [65] C. K. Jørgensen and R. Reisfeld, *Judd-Ofelt parameters and chemical bonding*, Journal of the Less Common Metals, **93** (1983) 107-112.
- [66] S. Mohan, K. S. Thind, and G. Sharma, *Effect of Nd^{3+} Concentration on the Physical and Absorption Properties of Sodium-Lead-Borate Glasses*, Brazilian Journal of Physics, **37** (2007) 1306-1313.
- [67] K. Binnemans, et al., *Optical properties of Nd^{3+} -doped fluorophosphate glasses*, Journal of Alloys and Compounds, **275** (1998) 455-460.
- [68] A. Kumar, D. K. Rai, and S. B. Rai, *Optical properties of Er^{3+} ions doped in oxyfluoroborate glass*, Spectrochimica Acta Part A, **58** (2002) 3067-3075.
- [69] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Wiley, 2005.

- [70] J. A. Caird, A. J. Ramponi, and P. R. Staver, *Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses*, The Journal of the Optical Society of America B, **8** (1991) 1391-1403.
- [71] L. A. Riseberg, W. B. Gandrud, and H. W. Moos, *Multiphonon Relaxation of near-Infrared Excited States of $\text{LaCl}_3 - \text{Dy}^{3+}$* , Physical Review, **159** (1967) 262.
- [72] C. Jacinto, *Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos 2006.
- [73] L. G. V. Uitert and L. F. Johnson, *Energy Transfer Between Rare Earth Ions*, Journal of Chemical Physics, **44** (1966) 3514.
- [74] D. N. Messias, *Estudo das contribuições térmica e eletrônica na variação do índice de refração de materiais dopados com íons emissores*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [75] C. Jacinto, et al., *Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited upconversion fluorescence emission in Yb^{3+} -sensitized Er^{3+} -doped optical fiber*, Applied Physics B, **70** (2000) 185-188.
- [76] Y. Xu, et al., *Effect of Fe impurity on the optical loss of Nd-doped phosphate laser glass*, Chinese Optics Letters, **3** (2005) 701.
- [77] P. R. Ehrmann and J. H. Campbell, *Nonradiative Energy Losses and Radiation Trapping in Neodymium-Doped Phosphate Laser Glasses*, Journal of the American Ceramic Society, **85** (2002) 1061-1069.
- [78] Y. Xu, et al., *Effect of copper impurity on the optical loss and Nd^{3+} nonradiative energy loss of Nd-doped phosphate laser glass*, Journal of rare Earths, **29** (2011) 614-617.
- [79] Y. Yan, A. J. Faber, and H. d. Waal, *Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **181** (1995) 283-290.
- [80] S. E. Stokowski, *Laser glass: an engineered material*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-96331, 1987.
- [81] T. Förster, *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*, Annalen der Physik, **437** (1948) 55-75.
- [82] D. L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*, The Journal of Chemical Physics, **21** (1953) 836-850.

- [83] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [84] O. Svelto, *Principles of Lasers*, Springer, 1998.
- [85] T. Kushida, *Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials*, Journal Physical Soc. Japan, **34** (1973) 1318-1337.
- [86] S. L. K. Payne S.A., Kway W.L., Tassano J.B and Krupke W.F *The mechanism of Tm-Ho energy transfer in LiYF₄*, Journal Physical. Condensed Matter, **4** (1992) 8525-8542.
- [87] M. Yokota and O. Tanimoto, *Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance*, Journal of the Physical Society of Japan, **22** (1967) 779-784.
- [88] I. R. Martin, et al., *Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Tanimoto model for any kind of multipole interaction*, Journal of Chemical Physics, **111** (1999) 1191.
- [89] Y. K. Voron'ko, et al., *Nature of nonradiative energy relation in condensed media with high activator concentrations*, Soviet Physics. JETP, **44** (1977) 251-261.
- [90] A. I. Burshtein, Sov. Phys. JETP, **57** (1983) 1165.
- [91] V. Ostroumov, et al., *Study of luminescence concentration quenching and energy transfer upconversion in Nd-doped LaSc₃(BO₃)₄ and GdVO₄ laser crystals*, Journal of the Optical Society of America B - JOSA B, **15** (1998) 1052-1060
- [92] F. Batalioto, et al., *Optical measurements of Nd³⁺/Yb³⁺ codoped fuoroindogallate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **273** (2000) 233-238.
- [93] C. Lurin, et al., *Energy transfer in a Nd³⁺-Yb³⁺ borate glass*, Journal of Physical Chemistry Solids, **46** (1985) 1083-1092.
- [94] V. M. Martins, *Desenvolvimento e caracterização fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terras-raras*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, Uberlândia, 2009.
- [95] A. A. Andrade, et al., *Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique*, Review of Scientific Instruments, **74** (2003) 857-859.

- [96] S. A. Payne, et al., *Infrared Cross - Section Measurements for Crystals Doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+}* , IEEE - Journal Quantum Electronics, **28** (1992) 2619.
- [97] J. Furthner and A. Penzkofer, *Emission spectra and cross-section spectra of neodymium laser glasses*, Optical and Quantum Electronics, **24** (1992) 591-601.
- [98] W. J. Miniscalco and R. S. Quimby, *General procedure for the analysis of Er^{3+} cross sections*, Optics Letters, **16** (1991) 258.
- [99] W. F. Krupke, et al., *Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet*, JOSA B, **3** (1986) 102-114.
- [100] P. Boulanger, *Mesures d'absorption dans les états excités de l'ion Er^{3+} dans des matériaux laser solides*, Tese de doutorado, Université de Caen Basse Normandie, Caen, 1998.
- [101] R. C. C. Leite, R. S. Moore, and J. R. Whinnery, *Low Absorption Measurements by Means of Thermal Lens Effect Using He-Ne Laser (Absorption 10-3 to 10-5 Cm^{-1} Stimulated Raman Scattering E-T)*, Applied Physics Letters, **5** (1964) 141.
- [102] C. Hu and J. R. Whinnery, *New Thermooptical Measurement Method and a Comparison with Other Methods*, Applied Optics, **12** (1973) 72-79.
- [103] J. Shen, A. J. Soroka, and R. D. Snook, *Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry Based on Probe Beam Profile Image Detection*, Journal of Applied Physics, **78** (1995) 700-708.
- [104] D. S. Kliger, *Ultrasensitive laser spectroscopy*, Academic Press, New York, 1983.
- [105] S. E. Bialkowski, *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*, New York, 1996.
- [106] J. Shen and R. D. Snook, *A Radial Finite-Model of Thermal Lens Spectrometry and the Influence of Sample Radius Upon the Validity of the Radial Infinite-Model*, Journal of Applied Physics, **73** (1993) 5286-5288.
- [107] M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook, *Mode-Mismatched Thermal Lens Determination of Temperature-Coefficient of Optical-Path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelengths*, Journal of Applied Physics, **75** (1994) 3732-3737.

- [108] I. Gerdova and A. Haché, *Third-order non-linear spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS core shell quantum dots*, Optics Communications, **246** (2005) 205-212.
- [109] U. Woggon, *Single semiconductor nanocrystals: Physics and applications*, Journal of Applied Physics, **101** (2007) 081727.
- [110] B. Bhattacharjee, et al., *Colloidal CdSe-ZnS core-shell nanoparticles: Dependence of physical properties on initial Cd to Se concentration*, Physica E, **33** (2006) 388-393.
- [111] E. Munin, A. B. Villaverde, and M. Bass, *Broad band, tunable passive Q-switching with semiconductor doped glass filters*, Optics Communications, **108** (1994) 278-282.
- [112] M. J. Bruchez, et al., *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels*, Science, **281** (1998) 2013-2016.
- [113] S. M. Lima, *Espectroscopia de Lente Térmica e de Lente de População em Sólidos Dopados com Íons Terras Raras*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [114] M. L. Baesso, et al., *Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids*, Physical Review B, **57** (1998) 10545-10549.
- [115] C. Jacinto, et al., *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - A review*, Journal of Non-Crystalline Solids, **352** (2006) 3582-3597.
- [116] S. M. Lima, et al., *Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to Nd³⁺-doped fluoride glass*, Applied Physics Letters, **78** (2001) 3220-3222.
- [117] R. S. Quimby and W. M. Yen, *Photoacoustic measurement of absolute efficiencies in solids*, Optics Letters, **3** (1978) 181-183.
- [118] C. Jacinto, 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, **73** (2006) 125107.
- [119] A. F. G. Monte, J. M. R. Cruz, and P. C. Morais, *An Experimental Design for Microluminescence*, Review of Scientific Instruments, **68** (1997) 3890-3892.

- [120] E. O. Serqueira, et al., *Mean free path for excitation energy migration in Nd³⁺-doped glasses as a function of concentration*, Journal Applied Physics, **99** (2006) 036105.
- [121] F. A. M. Marques, et al., *Enhanced spatial energy transfer in Er-doped silica glasses*, Optical Materials, **32** (2010) 1248-1250.
- [122] A. F. G. Monte and D. N. Messias, *Photon migration at multiple frequencies in YLiF₄:Nd³⁺ crystal*, Journal of Luminescence, **130** (2010) 674-677.
- [123] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, New York, 1978.
- [124] A. E. Profio, *Light transport in tissue*, Applied Optics, **28** (1989) 2216-2222.
- [125] J. C. Schotland, *Continuous-wave diffusion imaging*, Journal of the Optical Society of America A - JOSA A, **14** (1997) 275-279.
- [126] B. C. Wilson and M. S. Patterson, *The physics of photodynamic therapy*, Physics in Medicine and Biology, **31** (1986) 327.
- [127] A. F. G. Monte, et al., *Phonon-wind-based transport in InGaAs-InP quantum well under intense optical excitation*, Physical Review B, **62** (2000) 6924-6927.
- [128] E. Cavalli, et al., *Optical spectroscopy of Nd³⁺ in KLa(MoO₄)₂ crystals*, Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, **16** (1999) 1958-1965.
- [129] N. Faure, et al., *Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO₄ and NaGd(WO₄)₂*, Applied Physics B, **63** (1996) 593-598.
- [130] T. S. Lomheim and L. G. D. Shazer, *Optical absorption and fluorescence intensities of Nd³⁺ in the garnets CaY₂Mg₂Ge₃O₁₂ and Gd₃Ga₅O₁₂ and the biaxial crystal La₂Be₂O₅*, Physical Review B, **20** (1979) 4343-4356.
- [131] J. Almeida, D. Liang, and E. Guillot, *Improvement in solar-pumped Nd:YAG laser beam brightness*, Optics & Laser Technology, **44** (2012) 2115-2119.
- [132] J. Almeida, et al., *A 40Wcw Nd:YAG solar laser pumped through a heliostat: a parabolic mirror system*, Laser Physics, **23** (2013) 065801.
- [133] M. Landoa, et al., *A solar-pumped Nd:YAG laser in the high collection efficiency regime*, Optics Communications, **222** (2003) 371-381.
- [134] U. Brauch, et al., *Solar Pumped Solid State Lasers for Space - Space Power Transmission*, SPS 91 - Power from space; Proceedings of the 2nd International Symposium, **10** (1991) 285-294.

- [135] I. Pe'er, N. Naftali, and A. Yogeve, *High power, solar pumped, laser amplifier for free space laser communication* Nonimaging Optics: Maximum Efficiency Light Transfer IV, R. Winston, ed., Proc. SPIE, **3139** (1997) 194-204.
- [136] R. J. DeYoung, et al., *A NASA high-power space-based laser research and applications program*, United States, 1983.
- [137] M. J. Weber, D. C. Ziegler, and C. A. Angell, *Tailoring stimulated emission cross sections of Nd³⁺ laser glass: Observation of large cross sections for BiCl₃ glasses*, Journal of Applied Physics, **53** (1982) 4344.
- [138] M. Ajroud, et al., *Investigation of the spectroscopic properties of Nd³⁺-doped phosphate glasses*, Journal of Physics: Condensed Matter, **12** (2000) 3181-3193.
- [139] R. Reisfeld, *Luminescence and prediction of transition probabilities for solar energy and lasers*, Journal of the Less Common Metals, **112** (1985) 9-18.
- [140] A. S. S. Camargo, *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺*, Tese de doutorado, USP, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [141] R. R. Jacobs and M. J. Weber, *Dependence of the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ induced-emission cross section for Nd³⁺ on glass composition*, Journal of Quantum Electronics, IEEE, **12** (1976) 102-111.
- [142] A. Tesar, et al., *Optical properties and laser parameters of Nd³⁺-doped fluoride glasses*, Optical Materials, (1992) 217-234.
- [143] A. R. Devi and C. K. Jayasankar, *Optical properties of Nd³⁺ ions in lithium borate glasses*, Materials Chemistry and Physics, **42** (1995) 106119.
- [144] V. M. Martins, et al., *Concentration dependent fluorescence quantum efficiency of neodymium doped phosphate glass matrix*, Journal of Luminescence, **130** (2010) 2491-2494.
- [145] S. L. Oliveira, et al., *Upconversion in Nd³⁺-doped glasses: Microscopic theory and spectroscopic measurements*, Journal of Applied Physics, **103** (2008) 023103.
- [146] V. Pilla, P. R. Impinnisi, and T. Catunda, *Measurement of saturation intensities in ion doped solids by transient nonlinear refraction*, Applied Physics Letters, **70** (1997) 817.

- [147] A. A. Andrade, *Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-Scan ao estudo de sólidos dopados*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- [148] A. Steimacher, *Desenvolvimento e Caracterização de Vidros Aluminosilicato de Cálcio Dopados com Nd^{3+}* , Tese de Doutorado, Universidade Federal de Maringá, Maringá, 2008.
- [149] B. Ahrens, et al., *Neodymium-doped fluorochloro-zirconate glasses as an upconversion model system for high efficiency solar cells*, Physica status solidi A, **205** (2008) 2822-2830.
- [150] D. Graham-Rowe, *Solar-powered lasers*, Nature Photonics, **4** (2010) 64-65.
- [151] J. Dong, M. Bass, and C. Walters, *Temperature-dependent stimulated-emission cross section and concentration quenching in Nd^{3+} -doped phosphate glasses*, Optical Society of America Journal B - JOSA B, **21** (2004) 454-457.
- [152] J. L. Doualan, et al., *Excited-state absorption and up-conversion losses in the Nd-doped glasses for high-power lasers*, Physical Review B, **62** (2000) 4459-4463.
- [153] A. S. S. Camargo and L. A. O. Nunes, *Técnica de bombeio e prova para medidas de absorção de estado excitado e de emissão estimulada, em materiais sólidos dopados com íons terras raras*, Química Nova, **31** (2008) 2083-2090.
- [154] C. Jacinto, *Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos 2006.
- [155] W. J. Lima, et al., *Energy transfer upconversion on neodymium doped phosphate glasses investigated by Z-scan technique*, Optical Materials, **35** (2013) 1724-1727.
- [156] X. Zou and T. Izumitani, *Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} - doped glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **161** (1993) 68-80.
- [157] A. A. Reddy, et al., *Optical properties of highly Er^{3+} - doped sodium-aluminium-phosphate glasses for broadband 1.5 μm emission*, Journal of Alloys and Compounds, **509** (2011) 4047-4052.
- [158] D. M. Gruen, C. W. DeKock, and R. L. McBeth, *Electronic Spectra of Lanthanide Compounds in the Vapor Phase*, Advances in Chemistry, **71** (1967) 102-121.

- [159] H. E. Heidepriem, et al., *Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er^{3+} in fluoride phosphate and phosphate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **240** (1998) 66-78.
- [160] F. Liu, et al., *Infrared luminescence of transparent glass ceramic containing $\text{Er}^{3+}:\text{NaYF}_4$ nanocrystals*, Journal of Alloys and Compounds, **467** (2009) 317-321.
- [161] C. C. Santos, et al., *Thermal lens study of thermo-optical properties and concentration quenching of Er^{3+} -doped lead pyrophosphate-based glasses*, Journal Applied Physics, **111** (2012) 123101.
- [162] Y. G. Choi, et al., *Comparative study of energy transfers from Er^{3+} to Ce^{3+} in tellurite and sulfide glasses under 980 nm excitation*, Journal of Applied Physics, **88** (2000) 3832.
- [163] S. X. Dai, et al., *Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb^{3+} :phosphate glasses*, Journal of Luminescence, **104** (2003) 55-63.
- [164] S. Dai, et al., *Concentration quenching in erbium-doped tellurite glasses*, Journal of Luminescence, **117** (2006) 39-45.
- [165] Y. Zhou, et al., *Effect of hydroxyl groups in erbium-doped tellurite- and bismuth-based glasses*, Optical Fiber Technology, **16** (2010) 318-322.
- [166] H. Desirena, et al., *Concentration effect of Er^{3+} ion on the spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped phosphate glasses*, Optical Materials, **28** (2006) 560-568.
- [167] G. N. V. Hoven, et al., *Absorption and emission cross sections of Er^{3+} in Al_2O_3 waveguides*, Applied Optics, **36** (1997) 3338-3441.
- [168] C. H. Huang and L. McCaughan, *Evaluation of Absorption and Emission Cross Sections of Er-Doped LiNbO_3 for Application to Integrated Optic Amplifiers*, Journal of Light Technology, **12** (1994) 803-809.
- [169] D. D. Chen, et al., *Thermal stability and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped niobium tellurite glasses for broadband amplifiers*, Materials Chemistry and Physics, **90** (2005) 78-82.
- [170] S. Shen, M. Naftaly, and A. Jha, *Tm^{3+} - and Er^{3+} -doped tellurite glass fibers for a broadband amplifier at 1430 to 1600 nm*, Proc. SPIE 3849 - Infrared Optical Fibers and Their Applications, **10** (1999) 103-110.

- [171] J. H. Choi, et al., *Novel alkaline-free Er^{3+} - doped fluorophosphate glasses for broadband optical fiber lasers and amplifiers*, Journal of Alloys and Compounds, **450** (2008) 540-545.
- [172] L. del Longo, et al., *Optical spectroscopy of zinc borate glass activated by Pr^{3+} ions*, Journal of Non-Crystalline Solids, **231** (1998) 178-188.
- [173] M. Yamane and Y. Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [174] J. M. F. V. Dijk and M. F. H. Schuurmans, *On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for $4f-4f$ transitions in rareearth ions*, Journal of Chemical Physics, **78** (1983) 5317.
- [175] Y. G. Choi, J. H. Baik, and J. Heo, *Spectroscopic properties of $Pr^{3+}: ^1D_2 - ^1G_4$ transition in SiO_2 - based glasses* Chemical Physics Letters, **406** (2005) 436-440.
- [176] V. I. Klimov, *Nanocrystal Quantum Dots*, CRC Press, 2010.
- [177] Y. P. Kim, *Quantum Dots – A Variety of New Applications* Energy: Transfer-Based Multiplex Analysis Using Quantum Dots, Hanyang University, Republic of Korea, 2012.
- [178] M. G. Panthani and B. A. Korgel, *Nanocrystals for Electronics*, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, **3** (2012) 287-311.
- [179] J. Li, et al., *Preparation of Quantum Dot Bioconjugates and their Applications in Bio-Imaging*, Current Pharmaceutical Biotechnology, **11** (2010) 662-671.
- [180] B. A. Kairdolf, et al., *Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications*, Annual Review of Analytical Chemistry, **6** (2013) 143-162.
- [181] W. L. Moreira, *Síntese e Estabilização de Pontos Quânticos Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI*, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [182] S. M. Resende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [183] J. J. Angell, *Synthesis and Characterization of CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots for Increased Quantum Yield*, Tese de doutorado, The Faculty of the Department of Materials Engineering, California, 2011.
- [184] P. T. K. Chin, *Luminescent Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Technische Universiteit Eindhoven, 2008.

- [185] M. L. Redígolo, *Caracterização ótica de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea*, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, 2002.
- [186] C. M. Donegá, *Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals*, Chemical Society Reviews, **40** (2011) 1512-1546.
- [187] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, *Core/Shell Semiconductor Nanocrystals*, Small, **5** (2009) 154-168.
- [188] M. Grabolle, et al., *Stability and fluorescence quantum yield of CdSe-ZnS quantum dots-influence of the thickness of the ZnS shell*, Annals of the New York Academy of Sciences, **1130** (2008) 235-241.
- [189] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry, **100** (1996) 468-471.
- [190] B. O. Dabbousi, et al., *(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites*, Journal of Physical Chemistry, (1997) 9463-9475.
- [191] http://www.evidenttech.com/products/core_shell_evidots/overview.php.
- [192] J. Park, et al., *Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals*, Angewandte Chemie International Edition, **46** (2007) 4630-4660.
- [193] A. L. Rogach, *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application*, New York, 2008.
- [194] W. W. Yu, et al., *Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals*, Chemistry of Materials, **15** (2003) 2854-2860.
- [195] <http://ion.chem.usu.edu/~sbiolkow/Research/Tablevalues.html>, Parameters for Common Solvents Used in Photothermal and Photoacoustic Spectrometry.
- [196] V. Pilla, et al., *Radiative quantum efficiency of CdSe/ZnS core-shell colloidal solutions: size-dependence*, Optics Communications, **281** (2008) 5925-5928.
- [197] V. Pilla and E. Munin, *Fluorescence quantum efficiency of CdSe/ZnS quantum dots functionalized with amine or carboxyl groups*, Journal of Nanoparticle Research, **14** (2012) 1147.
- [198] L. Brus, *Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory*, Journal Physics Chemical, **90** (1986) 2555-2560.

- [199] V. C. R. Reynoso, *Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do tipo CdTe e CdTexS_{1-x} em Matrizes Vítreas Borosilicatos*, Tese de Doutorado, Unicamp, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, 1996.
- [200] J. A. M. Neto, *Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo CdTexS_{1-x} em Vidros Borosilicatos*, Tese de Doutorado, Unicamp, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas 1992.
- [201] M. Nirmal, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, *Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots-surface localization of the photogenerated exciton*, Physical Review B, **50** (1994) 2293-2300.
- [202] M. Lunz and A. L. Bradley, *Concentration dependence of Forster resonant energy transfer between donor and acceptor nanocrystal quantum dot layers: Effect of donor-donor interactions*, Physical Review B, **83** (2011) 115423.
- [203] Y. C. Lin, et al., *Effect of donor-acceptor concentration ratios on nonradiative energy transfer in closely packed CdTe quantum dots*, Applied Physics Letters, **95** (2009) 133123.
- [204] F. A. E. Turrillas and A. Abad-Fuentes, *Applications of quantum dots as probes in immunosensing of small-sized analytes*, Biosensors and Bioelectronics, **41** (2013) 12–29.
- [205] S. A. Crooker, et al., *Spectrally Resolved Dynamics of Energy Transfer in Quantum-Dot Assemblies: Towards Engineered Energy Flows in Artificial Materials*, Physical Review Letters, **89** (2002) 186802
- [206] C. R. Kagan, et al., *Electronic Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Solids*, Physical Review Letters, **76** (1996)
- [207] K. Becker, et al., *Electrical control of Forster energy transfer*, Nature Materials, **5** (2006) 777-781.
- [208] G. Allan and C. Delerue, *Energy transfer between semiconductor nanocrystals: Validity of Förster's theory*, Physical Review B, **75** (2007) 195311.
- [209] S. W. Clark, J. M. Harbold, and F. W. Wise, *Resonant Energy Transfer in PbS Quantum Dots*, Journal of Physical Chemistry C, **111** (2007) 7302-7305.
- [210] X. Zhang, et al., *Enhanced Quantum Efficiency in Mixed Donor-Acceptor Nanocrystal Quantum Dot Monolayers* Transparent Optical Networks (ICTON), (2011) 1-4.

- [211] M. Lunz, et al., *Two-Dimensional Forster Resonant Energy Transfer in a Mixed Quantum Dot Monolayer: Experiment and Theory*, Journal of Physical Chemistry C, **113** (2009) 3084-3088.