



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Giselly dos Santos Bianchi

Estado excitado ressonante e mecanismos de relaxação no vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Tb^{3+} e co-dopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} : estudo com a espectroscopia de espelho térmico

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Maringá/PR, 28 de Abril de 2014



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Giselly dos Santos Bianchi

Estado excitado ressonante e mecanismos de relaxação no vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Tb^{3+} e co-dopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} : estudo com a espectroscopia de espelho térmico

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de Doutor em Física.

Maringá/PR, 28 de Abril de 2014



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Giselly dos Santos Bianchi

Estado excitado ressonante e mecanismos de relaxação no vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Tb^{3+} e co-dopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} : estudo com a espectroscopia de espelho térmico

Este exemplar compreende a redação final da Tese defendida pela aluna Giselly dos Santos Bianchi

Maringá, 28 de Abril de 2014.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

Prof. Dr. Tomaz Catunda

Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Maringá/PR, 28 de Abril de 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

B577e Bianchi, Giselly dos Santos
Estado excitado ressonante e mecanismos de relaxação no vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Tb^{3+} e co-dopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} : estudo com a espectroscopia de espelho térmico / Giselly dos Santos Bianchi. - - Maringá, 2014.
95 f. : il. color., tabs., figs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Física - Espectroscopia de espelho térmico. 2. Vidro - Aluminossilicato de cálcio. 3. Têrbio. 4. Itêrbio. I. Astrath, Nelson Guilherme Castelli, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22.ed.535.3
MGC - 001129

Dedico este trabalho especialmente

ao meu querido e amado esposo

Eder

*“O Senhor é meu pastor,
nada me faltará.”*

Salmo 22

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por todas as bênçãos concedidas;

Agradeço a melhor família do mundo, por fazer o possível e o impossível e por todos os sacrifícios feitos para que eu pudesse chegar até aqui. Meus pais, Arlindo e Cleusa, pela educação, cuidados e confiança. Pelo exemplo de vida que são para mim. Ao meu irmão Danillo pelo carinho de sempre e por todo apoio e motivação.

Ao meu marido Eder, pelo amor, carinho, companheirismo, apoio e paciência. Não existem palavras para traduzir o meu sentimento. Obrigada por tudo que têm feito por mim. Tudo seria muito mais difícil sem você;

Ao Professor Nelson não só pela orientação mas também por toda a paciência, tempo e dedicação durante este trabalho;

Ao Professor Mauro pela dedicação, tempo e contribuição nesse trabalho;

Ao Professor Malacarne pela contribuição nesse trabalho;

Ao professor Dr. Luiz Antonio de O. Nunes pelas medidas de luminescência e tempo de vida e pela importante contribuição nesse trabalho;

Aos professores Luis J. Borrero-Gonzales, Tomaz Catunda, Carlos Jacinto, Luiz Humberto C. Andrade e Sandro M. Lima pela contribuição nesse trabalho;

À Dra. Idelma A. A. Terra pelas medidas de luminescência e contribuição nesse trabalho;

Ao Professor Jurandir pela presença, dedicação e disposição;

Ao Professor Medina pela presença, dedicação e disposição ao bom andamento dos laboratórios;

Ao Professor Bento pela dedicação e pela oportunidade de participar do GEEF;

À Professora Fran Sato, pelo carinho, dedicação e disposição em todos os momentos. Pela amizade querida. Enfim, agradeço por tudo. Todas as palavras do mundo não poderiam expressar tamanha gratidão por todo apoio;

Ao Professor Wilson por sempre disponibilizar seu laboratório e seus conhecimentos;

Ao Vitor pela dedicação, paciência e por estar sempre disposto a ajudar. Muito Obrigada por tudo Vitor.

À minha amiga Denise por compartilhar de todos os momentos no laboratório de Lente Térmica;

Ao pessoal do forno: Aline, Zé Renato, Rogério, Robson e Marcelo, por compartilhar seus conhecimentos no processo de síntese das amostras; Obrigada por tudo;

Às amigas que moram no meu coração Ana, Aline, Denise e Tai, pela carinhosa companhia, pela disposição em ajudar e por todos os momentos. Como é bom conviver com vocês;

Ao pessoal do GEF: Gutierrez, Francine, Elton, Leandro, Gustavo, Nicolas, Otávio, Lidiane, Wesley, Vinícius, Thiago, Júlio e Angela pela disposição e pelas conversas e risadas;

Os funcionários do DFI e, em especial, à Akiko, à Monica, ao Serginho, ao Marcio e Jurandir, pela dedicação;

Às agências, Capes, CNPQ, FINEP e Fundação Araucária, pelo apoio financeiro;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

Resumo

Processos de relaxação e absorção ressonante de estado excitado em vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Tb^{3+} e codopados com Tb^{3+}/Yb^{3+} são quantitativamente analisados. Modelos teóricos que descrevem os processos de excitações, emissão upconversion e transferência de energia entre íons são desenvolvidos e aplicados na interpretação dos resultados obtidos por medidas de deformação superficial por excitação laser usando a espectroscopia de espelho térmico. Para os vidros dopados com Tb^{3+} , a eficiência quântica da fluorescência do nível 5D_4 foi próxima da unidade, enquanto que para o nível 5D_3 decresceu com a concentração de Tb^{3+} . Medidas de espectroscopia de emissão suportaram esses resultados. As seções de choque de absorção de estado excitado foram determinadas e apresentaram valores de três a quatro ordens de magnitude maiores que a seção de choque de absorção do estado fundamental. Para os vidros codopados Tb^{3+}/Yb^{3+} , medida do calor gerado nas amostras co-dopadas permitiu mostrar a ocorrência de conversão descendente de energia com aumento significativo da emissão das amostras em 980nm do íon Yb^{3+} . Este resultado sugere que este material é um candidato para ser utilizado como sensibilizador para melhorar a eficiência das atuais células solares à base de silício. Medidas convencionais de espectroscopia foram realizadas para validar os resultados obtidos com a técnica de espelho térmico. Em conclusão, os resultados experimentais e teóricos deste trabalho demonstraram que a espectroscopia de espelho térmico é uma ferramenta analítica vantajosa para medidas quantitativas de processos de relaxação difíceis de serem quantificados por técnicas espectroscópicas convencionais. Além disso, o vidro preparado se mostrou promissor para o desenvolvimento da nova geração de células solares híbridas que têm potencial de serem mais eficientes em relação às atuais de silício.

Abstract

Resonant excited-state absorption and relaxation processes in Tb^{3+} -doped and Tb^{3+}/Yb^{3+} -codoped aluminosilicate glasses are quantitatively evaluated. Theoretical models describing the excitation steps, upconversion emission and energy transfer between ions are developed and applied to interpret the results from laser-induced surface deformation using the thermal mirror spectroscopy. For the Tb^{3+} -doped glasses the fluorescence quantum efficiency of level 5D_4 was found to be close to unit and concentration independent, while for the level 5D_3 it decreases with Tb^{3+} concentration. Emission spectroscopy measurements supported these results. Excited-state absorption cross-sections are found to be more than three orders of magnitude higher than the ground-state absorption cross-section. For the Tb^{3+}/Yb^{3+} -codoped glasses, measurement of heat generated presented the occurrence of energy down conversion with significant increase of the emission from samples in 980nm. This result suggests that this material is a candidate to be used as a sensitizer to improve the efficiency of the current solar cells based on silicon. Conventional spectroscopic measurements were performed to validate the results obtained with thermal mirror method. In conclusion, the experimental and theoretical results of this study demonstrated that thermal mirror spectroscopy is an advantageous analytical tool for quantitative measurement of relaxation processes difficult to quantify by conventional spectroscopic techniques. Furthermore, the glass prepared is promising for the development of a new generation of hybrid solar cells have the potential to be more effective compared with today's silicon.

Sumário

Resumo.....	VIII
Abstract.....	IX
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	12
1. Capítulo 1	14
1.1 Introdução.....	14
1.2 Objetivos.....	19
2. Capítulo 2 - Fundamentação teórica	20
2.1. Vidro aluminossilicato de cálcio	20
2.2. Terras raras	22
2.3. Terra rara térbio	25
2.4. Terra rara itérbio	26
2.5. Sistema térbio-itérbio	27
2.6. Processos de transferência de energia.....	28
2.6.1. Relaxação cruzada	29
2.6.2. Conversão ascendente de energia (<i>upconversion</i>).....	30
2.6.3. Conversão descendente de energia (<i>downconversion</i>).....	30
2.6.4. Absorção de estado excitado.....	31
3. Capítulo 3 - Preparação de amostras e métodos experimentais	32
3.1. Preparação das amostras	32
3.2. Arranjo experimental para a técnica de espelho térmico	33
3.3. Parâmetros geométricos da montagem de espelho térmico	35
3.4. Medidas espectroscópicas convencionais	37
4. Capítulo 4 - Modelo teórico para a técnica de espelho térmico – aproximação finita.....	39
4.1. Perfil de temperatura.....	39
4.2. Perfil de deformação superficial	44

4.3.	Propagação do feixe de prova	50
4.4.	Diferença de Fase e Intensidade do Feixe de Prova	53
5.	Capítulo 5 - Resultados e discussão	56
5.1.	Vidros LSCAS dopados com Tb^{3+}	56
5.2.	Espelho Térmico nos vidros LSCAS dopados com Tb^{3+}	62
5.3.	Vidros LSCAS dopados com Tb^{3+} - Yb^{3+}	71
5.4.	Espelho Térmico nos vidros LSCAS co-dopados com Tb^{3+} - Yb^{3+}	75
	Capítulo 6 - Conclusão	84
	Apêndice A - Comandos de Ajuste: Espelho Térmico	85
	Apêndice B - θ/P	87
	Referências Bibliográficas	88

Lista de Símbolos e Abreviaturas

θ_{ET}	Amplitude do sinal de espelho térmico (m^{-1})
γ	Ângulo entre os feixes de prova e excitação
k	Condutividade térmica (W/cmK)
D	Difusividade térmica (cm^2/s)
A_0	Coefficiente de absorção óptica da matriz (cm^{-1})
A_{ion}	Coefficiente de absorção óptica do íon (cm^{-1})
t_c	Tempo característico de formação do espelho térmico (s)
n	Índice de refração
α_T	Coefficiente de expansão térmica (K^{-1})
η	Eficiência quântica de luminescência
φ	Fração de luz (energia) convertida em calor
$\langle \lambda_{em} \rangle$	Comprimento de onda de emissão médio
λ	Comprimento de onda do feixe laser
λ_e	Comprimento de onda do feixe laser de excitação
λ_p	Comprimento de onda do feixe laser de prova
c	Calor específico à pressão constante (J/Kg)
ρ	Densidade volumétrica (g/cm^3)
ν	Razão de Poisson
ω_{0e}	Raio do feixe de excitação na posição da sua cintura (amostra) (cm)
ω_{0P}	Raio do feixe de prova na posição da sua cintura (cm)
ω_{1P}	Raio do feixe de prova na posição da amostra (cm)
m	Razão entre o quadrado dos raios dos feixes de prova e de excitação
$(\omega_{1P}/\omega_{0e})^2$	
V	(z_1/z_c) com z_1 sendo a distância entre a amostra e a cintura do feixe de prova

z_c	Distância confocal dos feixes de excitação ou de prova dada por
$z_c = (\pi\omega_0^2 / \lambda)$	
z_{0e}	Distância do centro da lente do laser de excitação até a amostra
z_2	Distância entre a amostra e o detector do laser de prova
P_e	Potência do laser de excitação
P_p	Potência do feixe de prova
Tb^{3+}	Térbio
Yb^{3+}	Itérbio
AEE	Absorção do estado excitado
$ i\rangle$	Nível de energia
N_i	Densidade de população relativa
τ_j	Tempo de vida experimental do nível j
$\tau_{rad,j}$	Tempo de vida radiativo do nível j
$ j\rangle$	Estado excitado
W_j^{rad}	Probabilidade de transição radiativa do nível j
W_{ji}^{mf}	Decaimento multifônon não radiativo do nível $ j\rangle$ para o nível $ i\rangle$
W^{RC}	Relaxação cruzada dos níveis $ 3\rangle \rightarrow 2\rangle$ para os níveis $ 0\rangle \rightarrow 1\rangle$
R_1	Taxa de bombeio do estado fundamental
R_2, R_3	Taxa de bombeio do estado excitado
σ_{02}	Seção de choque do estado fundamental
σ_{24}, σ_{35}	Seção de choque do estado excitado
I	Intensidade do feixe de excitação
E_e	Energia do fóton de excitação
E_j	Energia média de emissão do fóton
LE	Laser de excitação
LP	Laser de prova
ET	Espelho térmico
LT	Lente térmica

1. Capítulo 1

1.1 Introdução

É bem conhecido que as propriedades ópticas e térmicas são quantidades físicas muito importantes para se classificar as possíveis funcionalidades de um dado material. Dependendo da aplicação visada, conhecer os valores absolutos destas propriedades pode determinar a viabilidade ou não do uso do material em um dado sistema. Em especial, para aplicações em sistemas ópticos é necessário conhecer a figura de mérito do material em relação aos processos de termalização, eficiência quântica de emissão, índice de refração e mecanismos de transferência de energia.

As medidas para se obter estas propriedades têm sido cada vez mais aprimoradas pela comunidade científica, sempre visando a determinação de parâmetros realísticos que permitam prever com precisão o comportamento dos materiais utilizados quando em operação em um dado sistema óptico. É reconhecido que a utilização de feixes lasers para o desenvolvimento de novas ferramentas experimentais tem trazido grandes avanços nesta área. Aliado a isto, novos modelos teóricos desenvolvidos para cada método têm auxiliado para uma melhor completeza da avaliação dos fenômenos físicos envolvidos nas medidas. Por exemplo, as técnicas baseadas nos fenômenos fototérmicos [1] vêm sendo utilizadas para se determinar as propriedades ópticas e térmicas de materiais transparentes e opacos. Nestas técnicas, a detecção da taxa de conversão de absorção de luz em calor na amostra ao invés da medida da luminescência, as define como complementares às medidas realizadas com a espectroscopia convencional. Isto permite a obtenção de informações não acessíveis quando medidas convencionais são realizadas. Em especial para este trabalho, uma das vantagens destes métodos é permitir medidas para a determinação de processos de transferência de energia [2],[3] difíceis de serem determinados por métodos convencionais. Isto pode permitir a realização de correlação entre estes processos e a composição e/ou método de preparação do material, auxiliando na procura por

novos materiais mais eficientes e com propriedades otimizadas para serem utilizados em sistemas ópticos que demandam estabilidade e alta precisão durante seu funcionamento.

Os métodos fototérmicos são caracterizados pela geração de ondas térmicas em uma amostra depois que a mesma gerou calor em razão da absorção da radiação incidente. Nesse processo, pode-se avaliar tanto as propriedades de difusão de calor no material, quanto o comportamento óptico do mesmo. Há atualmente uma diversidade de técnicas fototérmicas. Cada uma delas é caracterizada pela forma de detecção e arranjo experimental empregados, além das características das amostras estudadas, tais como classificação em termos dos regimes de valores do coeficiente de absorção óptica, se é sólida ou líquida, e ainda de suas dimensões geométricas. Entre estas técnicas destacamos a Espectroscopia Fotoacústica que tem a vantagem de permitir medidas em amostras na forma de pó e semi-sólidas [4]-[7]; a Espectroscopia de Lente Térmica para estudos de amostras transparentes [8]-[11] e os métodos de deformação superficial de especial interesse para o estudo de sólidos opacos [12],[13].

O efeito de lente térmica foi um dos primeiros métodos fototérmicos a ser descoberto, sendo observado quatro anos após o desenvolvimento do primeiro laser, em 1964. Gordon e colaboradores [14] observaram o efeito de lente térmica quando realizavam experimentos de efeito Raman no interior da cavidade de um laser de He-Ne. Logo após terem posicionado amostras no interior desta cavidade, eles notaram a ocorrência de transientes de potência e mudanças na divergência do feixe. Em seguida, estes pesquisadores propuseram uma descrição teórica para descrever o efeito, a qual considerava que quando um feixe laser passa através de um material com absorção óptica finita, o calor gerado induz mudança no índice de refração. Como esperado, esta mudança apresentou perfil espacial semelhante ao da intensidade do feixe laser que a induziu. Como consequência, a propagação do laser é modificada no campo distante apresentando variação de intensidade que revela haver divergência ou convergência do feixe, semelhante ao que ocorre quando o mesmo passa por uma lente óptica. Este efeito foi denominado de “lente térmica (LT)”. Em 1966, este fenômeno foi observado em amostras posicionadas fora da cavidade do laser [15] e a técnica foi empregada para se determinar pela primeira vez o coeficiente de absorção óptica de vários líquidos altamente transparentes como metanol, etanol, hexano, entre outros. Desta forma, estes autores mostraram

que o método de LT é muito sensível por permitir medidas de valores para o coeficiente de absorção óptica bem menores do que 10^{-3} cm^{-1} . Este é o limite de detecção dos espectrofotômetros ópticos convencionais regularmente utilizados para este fim [16].

Nos anos posteriores, vários arranjos experimentais foram desenvolvidos visando aumentar a sensibilidade da técnica. A configuração com dois feixes lasers com diâmetros diferentes na amostra, denominada de descasada, foi mostrada ser mais sensível e permite medida do coeficiente de absorção óptica da ordem de 10^{-8} cm^{-1} [17].

O tratamento teórico da técnica de LT foi desenvolvido por diversos autores que abordaram várias configurações experimentais, incluindo diferentes regimes de dimensão das amostras, do intervalo de tempo da medida e dos regimes de valores dos coeficientes de absorção óptica das amostras [17]-[23]. Na configuração de dois feixes, um dos lasers é usado para gerar a lente térmica, denominado feixe de excitação, e outro é denominado feixe de prova.

O efeito de lente térmica (LT) depende do coeficiente de absorção óptica, do coeficiente de expansão térmica e da condutividade térmica do material analisado. O desenvolvimento da lente térmica ocorre em intervalos de tempo da ordem de milissegundos, que é o tempo necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado. A ELT é atualmente um método largamente empregado no estudo das propriedades ópticas e térmicas de materiais transparentes, sejam eles sólidos, líquidos ou gases [24]-[38]. O experimento de lente térmica na configuração descasada considera a variação de temperatura na amostra, a mudança de fase do laser de prova ao passar pela lente térmica gerada. A intensidade do laser de prova no detector pode ser determinada quantitativamente. Os parâmetros físicos que podem ser determinados quantitativamente direto dos experimentos são: a mudança de fase na frente de onda do laser de prova e a difusividade térmica da amostra.

Recentemente, ao invés de se monitorar a intensidade do laser de prova transmitido pela amostra na medida de lente térmica, estudos foram realizados avaliando-se a reflexão deste feixe na superfície da amostra, o que ocorre como consequência da deformação superficial [39]-[42] induzida pelo laser de excitação. Este método foi denominado de Espelho Térmico (ET) e mostrou ser particularmente importante para o estudo de sólidos transparentes e opacos.

Da mesma forma como na lente térmica, o efeito de espelho térmico é induzido pela geração de calor após a amostra absorver energia de um feixe laser que incide sobre sua superfície. O aumento de temperatura gera deformação na superfície da amostra, como ilustrado na Figura 1.1, que é dependente do tempo na escala de milissegundos. Essa deformação age como um espelho para o feixe de prova refletido da superfície da amostra. Dependendo do coeficiente de expansão térmica linear do material ser positivo ou negativo, haverá a formação de um espelho côncavo ou convexo, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 1.2. Além do coeficiente de expansão térmica, a amplitude dessa deformação também depende diretamente do coeficiente de absorção óptica da amostra. Medindo a deformação que depende das propriedades de condução de calor do material, propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da amostra podem ser obtidas.

A técnica de espelho térmico [44] no modo descasado e resolvido no tempo consiste em ter a área do feixe de excitação na superfície da amostra menor do que a do feixe de prova. Os modelos teóricos para esta técnica foram desenvolvidos recentemente em nosso grupo tanto para amostras com baixo coeficiente de absorção óptica [44] como para materiais opacos [45],[46]. Os modelos foram resolvidos para lasers de excitação com perfil de intensidade gaussiana [44]-[47] ou do tipo degrau [48],[49]. Vários trabalhos foram realizados empregando-se o método no estudo de materiais semitransparentes e opacos [53],[50]-[54]. Em minha dissertação de mestrado [55] utilizei a técnica de espelho térmico para analisar as propriedades térmicas e mecânicas de amostras de aço inoxidável.

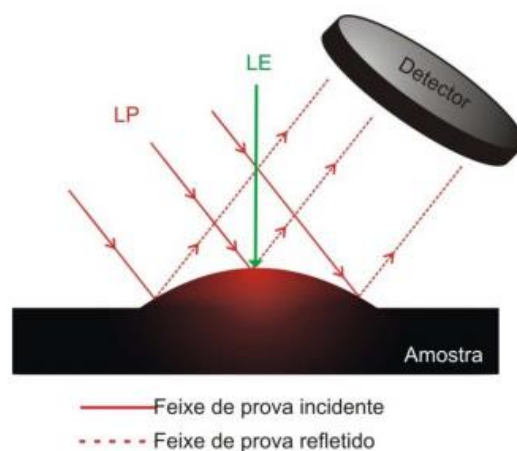


Figura 1.1: Ilustração da formação do efeito de espelho térmico devido à incidência do feixe de excitação (LE). O feixe de prova (LP) monitora este efeito sendo refletido pela superfície deformada da amostra [43].

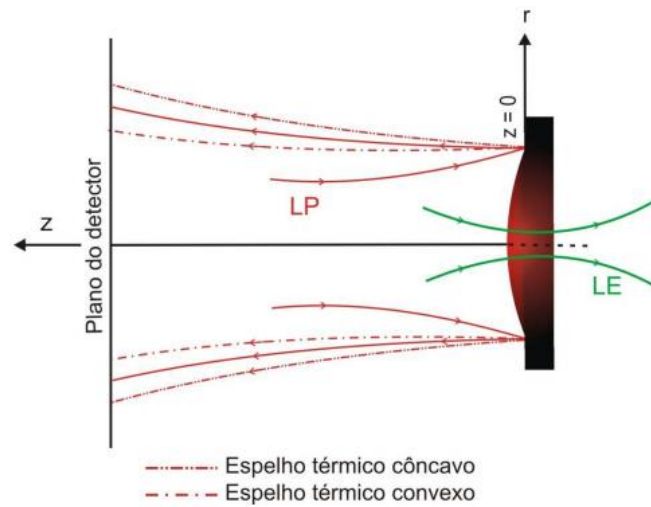


Figura 1.2: Formação de espelho térmico convexo e côncavo na superfície da amostra [43], que podem ocorrer para materiais com coeficientes de expansão térmica positivos ou negativos, respectivamente.

As Espectroscopias de LT e de ET podem ser consideradas vantajosas, pois são técnicas altamente sensíveis e remotas, não exigindo contato entre a amostra e o detector. Tem sido mostrado que a espectroscopia de espelho térmico pode ser usada como uma ferramenta analítica muito sensível para medidas quantitativas de processos de transferência de energia em materiais luminescentes.

A escolha do material para ser estudado nesta tese teve como motivação principal a procura de sistemas foto conversores para melhorar a eficiência de células solares de silício. Esta linha de investigação é um tema atual e tem sido importante na busca de sensibilizadores para converter a energia solar absorvida na região do visível para íons que tenham níveis de energia emissores na região do gap do Si, em 980 nm. Este processo é denominado de conversão descendente de energia [56] e tem sido apontado como uma das rotas possíveis para se melhorar a eficiência das atuais células solares de silício. Os íons de Nd^{3+} e Tb^{3+} são terras raras indicados para atuarem como absorvedores no visível, enquanto que o íon de Yb^{3+} tem as características desejadas de um emissor em 980 nm [57].

Outro aspecto, não menos importante, é a escolha da matriz hospedeira para se incorporar estes íons de modo a se maximizar as propriedades de emissão desejadas. Esta matriz deve apresentar viabilidade técnica em termos de produção em larga escala e ser economicamente viável para uma possível futura aplicação no intuito de melhorar a eficiência de células solares à base de silício. Nossa opção foi sugerir o vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS)

como candidato para a matriz hospedeira. Esta justificativa foi baseada no fato de que nosso grupo de pesquisa vem estudando este vidro ao longo dos últimos 15 anos, tendo adquirido experiência no desenvolvimento de um grande número de formulações que apresentaram altas taxas de emissão luminescentes para os íons dopantes. A explicação para esta característica tem sido atribuída às suas propriedades ópticas e termomecânicas que são superiores às apresentadas por outras famílias de vidros. Além disso, o processo de preparação das amostras a vácuo permite minimizar a presença de moléculas de hidroxila do vidro final, aumentando as taxas de luminescência dos íons dopantes.

Desta forma, parece promissor o uso deste material para a melhoria das atuais células solares à base de silício. Isto pode contribuir para que essas células solares superem o limite “clássico” de eficiência fotovoltaica (29%) das atuais células solares de silício.

Portanto, obtidas as amostras, é muito importante determinar os processos de transferência de energia destes íons luminescentes. Isto demanda a obtenção de parâmetros como eficiência quântica de emissão e taxas de relaxação. Desta forma, é oportuna a utilização de novos métodos de análise que permitam medir estes parâmetros quantitativamente, em especial quando os processos ocorridos na amostra são difíceis de serem obtidas por métodos convencionais.

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi utilizar a técnica de espelho térmico para estudar o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopado com Tb_4O_7 e co-dopado com Tb_4O_7 e Yb_2O_3 . Nas amostras dopadas, os estudos foram direcionados para a avaliação da ocorrência de absorção do estado excitado e dos processos de relaxação em função da concentração do dopante, enquanto que para as amostras co-dopadas, as taxas de geração de calor foram avaliadas em termos do mecanismo de conversão descendente de radiação, focando-se a emissão em 980 nm. Experimentos de espectroscopia óptica foram realizados no Instituto de Física da USP de São Carlos visando validar os resultados e a interpretação teórica das medidas realizadas com a técnica de espelho térmico.

2. Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1. Vidro aluminosilicato de cálcio

Embora os vidros sejam conhecidos desde a antiguidade, sua descoberta envolve muitas controvérsias entre os historiadores que não dispõem de dados sobre a verdadeira origem deste material. O fato é que a descoberta do vidro teve grande importância para a humanidade [58]. Ele é um material presente em nosso cotidiano e é valorizado por suas aplicações desde objetos decorativos até dispositivos utilizados na área de telecomunicações, instrumentos médicos, lasers e janelas inteligentes.

Atualmente, há uma grande quantidade de formulações de vidros que podem apresentar as mais variadas propriedades. De interesse para este trabalho, abordaremos o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica. Shepard e colaboradores [59] descreveram pela primeira vez a formação do vidro aluminato de cálcio. Esta formulação se mostrou difícil de ser obtida e muito instável, exigindo a utilização de temperaturas elevadas, acima de 1700 °C. Mesmo assim, eles só conseguiram obter pequenas quantidades do vidro em cada processo de fusão. Assim, décadas mais tarde, outros pesquisadores [60]-[62] adicionaram sílica nesta formulação obtendo-se o vidro aluminosilicato de cálcio. Este sistema se mostrou estável e permite a produção do vidro em escala industrial. Um fato importante ocorreu em 1978 quando Davy [63] demonstrou que o vidro aluminosilicato de cálcio podia ser preparado a partir de fusão a vácuo. Isto permitiu eliminar a presença de radicais OH⁻ do vidro, aumentando a transmissão de radiação desde o ultravioleta até o infravermelho, aproximadamente até 5 µm. Segundo Davy, uma das composições mais estáveis que ele observou foi o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) [64],[65] que é a formulação utilizada neste trabalho.

Este vidro apresenta propriedades estruturais muito superiores em relação aos vidros convencionais [57]. Entre elas destaca-se o campo cristalino de curto alcance

que tem natureza covalente e é muito semelhante à estrutura granada observada nos monocristais de YAG. Esta característica aliada à ausência de moléculas OH^- na estrutura do vidro têm possibilitado a obtenção de espectros de emissão com altas taxas de luminescência. Por exemplo, a eficiência quântica deste vidro dopado com Yb^{3+} , na emissão em torno de 980 nm, é da ordem de aproximadamente 99% [66]. Além disso, as emissões deste vidro em geral são mais largas e ocorrem em posições espectrais deslocadas em relação às de outros vidros, cerâmicas ou monocristais.

Considerando que a região de 980 nm é a de máxima eficiência das células solares à base de silício, isto nos motivou fazer estudos nos quais preparamos amostras deste vidro com íons Yb^{3+} e co-dopadas com o sensibilizador Tb^{3+} [67]. Estas amostras apresentam absorção óptica do íon sensibilizador Tb^{3+} na região espectral onde o sol tem alta taxa de intensidade de emissão, em torno de 480 nm. Desta forma, foi possível induzir os mecanismos de conversão descendente de luz, no qual a absorção de um fóton pelo íon sensibilizador na região do visível (onde o sol tem alta intensidade de emissão) gerou, via transferência de energia para o íon de Yb^{3+} , dois fótons na região de 980 nm, exatamente onde ocorre a maior eficiência das células solares de silício.

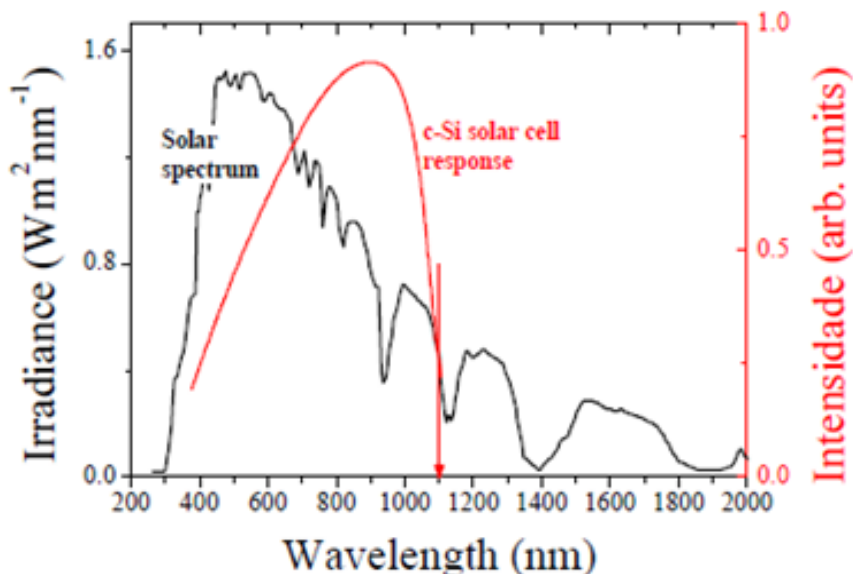


Figura 2.1: Espectro de emissão solar e espectro de absorção do silício.

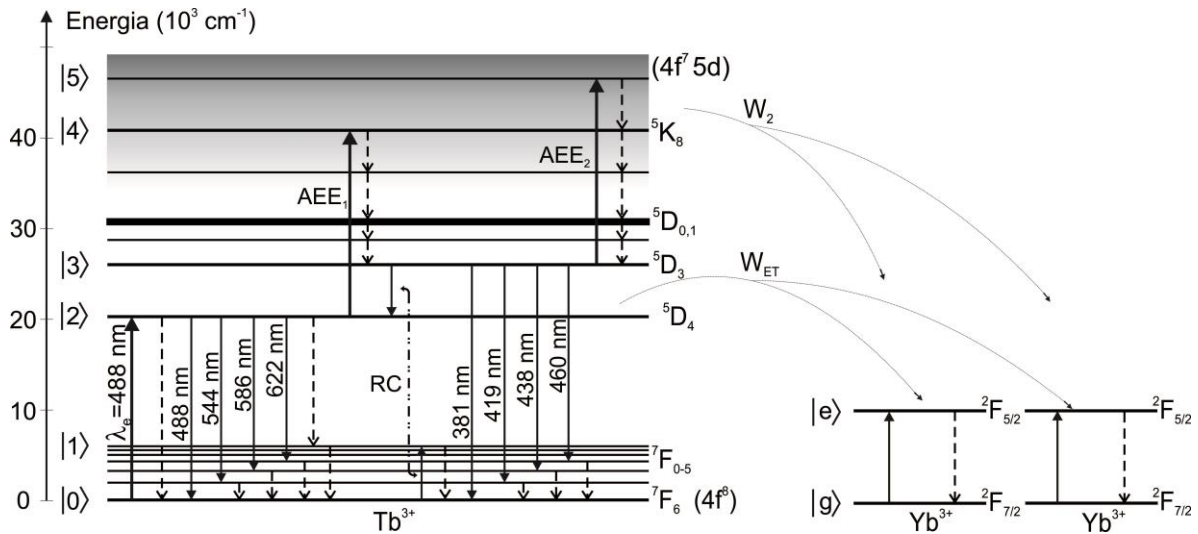


Figura 2.2: Diagrama de níveis de energia dos íons Tb³⁺ e Yb³⁺ representando os processos de transferência de energia.

Este é o mecanismo que tem sido investigado visando o desenvolvimento de da nova geração de células solares híbridas para se tentar superar o limite “clássico” de eficiência fotovoltaica, de 29%, das atuais células solares de silício. Os resultados preliminares que obtivemos até agora em amostras preparadas com Tb³⁺-Yb³⁺ sugerem fortemente que esta estratégia tem grandes possibilidades de sucesso, numa área de grande importância para o país.

2.2. Terras raras

Lâmpadas fluorescentes, lasers de estado sólido, amplificadores em fibras ópticas, etc., são exemplos de aplicações nas quais os elementos terras raras são amplamente utilizados em razão de suas propriedades luminescentes. A maioria das aplicações envolve transições eletrônicas entre estados com uma das configurações 4f trivalentes. Isto é obtido inserindo-se pequenas quantidades de íons destes elementos em materiais utilizados como matrizes, entre eles vidros, cerâmicas, polímeros e cristais [68].

Os elementos terras-raras, conforme a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [69], formam a série dos lantanídeos de 15 elementos que vão do Lantânio ao Lutécio, com números atômicos de 57 a 71, além do Escândio com número atômico 21 e do Ítrio de número atômico 39 [70].

Para os lantanídeos existem dois tipos de configuração eletrônica. Para a maioria, com n de 1 a 14, temos a configuração $[\text{Xe}] 4f^{n-1}5d^16s^2$ e, respectivamente, para o escândio e o ítrio as configurações $[\text{Ar}]3d^14s^2$ e $[\text{Kr}]4d^15s^2$.

A ionização dos lantanídeos pode ocorrer por meio da retirada contínua de elétrons com a formação de cátions trivalentes. Em alguns casos pode haver estados de oxidação divalentes e tetravalentes. Em geral, os trivalentes são os mais estáveis [71]. A Tabela 1 apresenta as configurações eletrônicas dos lantanídeos neutros e de seus estados de ionização.

Tabela 1: Configuração eletrônica dos lantanídeos neutros e de seus terceiros estágios de ionização [71].

Número atômico	Símbolo químico	Elemento químico	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica do íon trivalente
57	La	Lantânio	$[\text{Xe}] 4f^05d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^0$
58	Ce	Cério	$[\text{Xe}]4f^26s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Pr	Praseodímio	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$
60	Nd	Neodímio	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Pm	Promécio	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Sm	Samário	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Eu	Európio	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gd	Gadolínio	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Tb	Térbio	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Dy	Disprósio	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Ho	Hólmio	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Er	Érbio	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Tm	Túlio	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Yb	Ítérbio	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lu	Lutécio	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

De acordo com a regra de preenchimento eletrônico, os elétrons 4f dos íons terras raras trivalentes estão em camadas mais internas do que as 5s e 5p. Desta forma, eles são submetidos à blindagem eletrostática e têm menor influência do

campo cristalino das matrizes onde são incorporados. Em outras palavras, seus níveis de energia são pouco influenciados pelo campo cristalino da matriz.

Como consequência da camada 4f incompleta, os íons terras raras apresentam grande número de níveis de energia e podem gerar bandas de emissão desde o ultravioleta até o infravermelho, como mostrado na Figura 2.3.

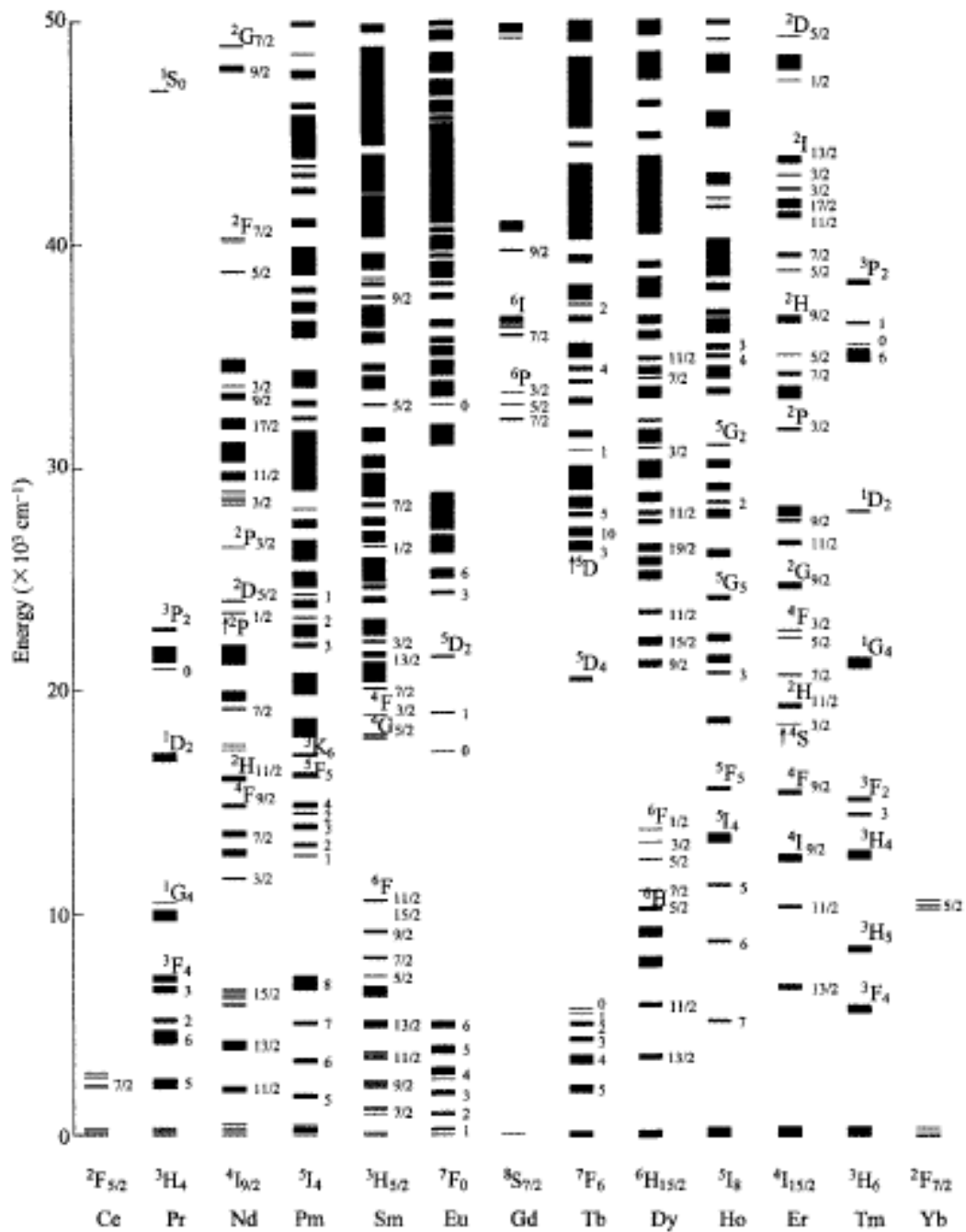


Figura 2.3: Diagrama dos níveis de energia dos íons terras raras trivalentes e transições laser de íons TR^{3+} em vidros. Comprimento de onda em μm [72].

2.3. Terra rara térbio

O terra rara Térbio é de grande interesse, pois apresenta forte emissão de luz no visível, o que possibilita aplicações como armazenamento de dados, fibras ópticas amplificadores, etc [73],[74]. Além disso, por apresentar níveis de energia ressonantes no visível com os níveis do íon de Yb^{3+} , os íons de Tb^{3+} têm sido considerados candidatos para serem utilizados como sensibilizadores para absorver radiação visível e transferir energia para os íons de Yb^{3+} , que por sua vez pode emitir na região de 980 nm. Como mencionado anteriormente, este é o fenômeno de conversão descendente de radiação. Este processo em geral envolve a absorção de um fóton no visível e a emissão de dois fótons no infravermelho, sendo de especial interesse para a melhoria das células solares à base de silício.

O elemento térbio é representado na tabela periódica com o símbolo Tb, seu número atômico é 65 e apresenta a seguinte configuração eletrônica: $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$. Este elemento terra rara pode apresentar estados de oxidação 3+ ou 4+, sendo mais estável na sua forma trivalente (Tb^{3+}), cuja configuração eletrônica é $[\text{Xe}] 4f^8$.

As transições eletrônicas desse íon compreendem absorção e emissão nas regiões desde o ultravioleta até o infravermelho. A Figura 2.4 mostra o diagrama de níveis de energia simplificado para o íon de Tb^{3+} . A emissão na região do infravermelho relativa à transição ${}^7F_5 \rightarrow {}^7F_6$ ocorre em torno de 4800 nm [75]. No visível, existem emissões provenientes do nível 5D_4 , que é particularmente intensa no verde ($\approx 544\text{nm}$) e corresponde à transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. No UV-azul, destaca-se as emissões a partir do nível 5D_3 [76], como a no violeta/azul da transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$. O nível 5D_4 praticamente não apresenta perdas por decaimento multifônon ou emissões não radiativas porque sua diferença de energia em relação ao nível fundamental 7F_0 é muito grande, da ordem de 15.000 cm^{-1} .

Estudos recentes mostraram que fibras de fluoreto dopadas com Tb^{3+} permitem amplificar a intensidade da emissão em 540 nm da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, conforme descrito por Yamashita et. al. [73],[74],[77].

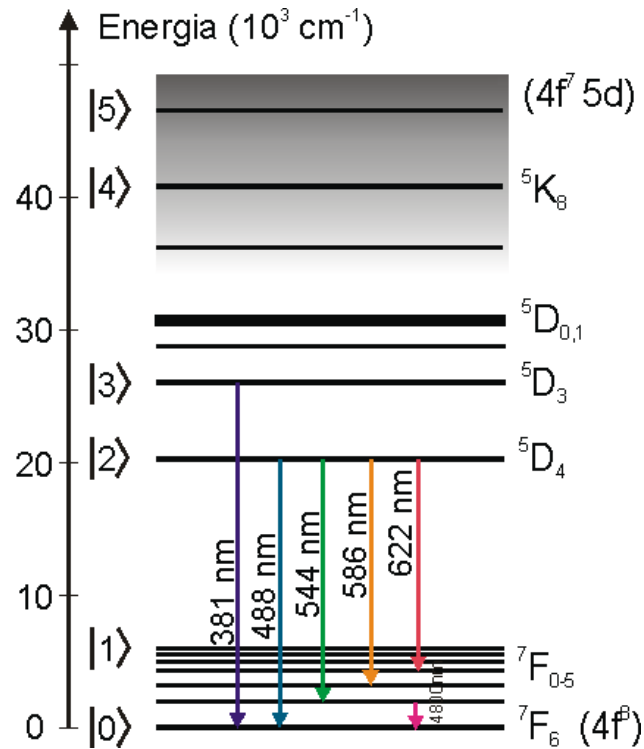


Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia do íon Tb³⁺ na matriz LSCAS [78].

2.4. Terra rara itérbio

O itérbio tem-se tornado atrativo recentemente devido ao interesse em materiais para lasers de alta potência e também por apresentar um sistema com estrutura eletrônica simples possuindo apenas dois níveis de energia [79],[2]. Entretanto, os íons de Yb³⁺ têm sido utilizados tanto como doador devido a sua alta seção de choque de absorção e também pelo simples diagrama de energia sendo muito eficiente no processo de transferência de energia upconversion quanto como íon aceitador no processo de transferência de energia downconversion podendo ser aplicado para melhorar a eficiência das células solares de silício. No sistema upconversion, dois ou mais fótons de baixa energia são convertidos em um fóton de alta energia. Entretanto, downconversion é o processo pelo qual um fóton de alta energia é convertido em dois ou mais fótons de baixa energia.

O itérbio, Yb, é um elemento químico com número atômico 70. Este terra rara pertence ao grupo dos lantanídeos e sua configuração eletrônica é [Xe] 4f¹⁴6s², podendo apresentar estados de oxidação 3+ e 2+. O Yb é mais facilmente encontrado na sua forma trivalente (Yb³⁺), cuja configuração eletrônica é [Xe] 4f¹³.

Na Figura 2.5 podemos visualizar o diagrama de níveis de energia do íon Yb^{3+} que é formado pelo estado fundamental ${}^2F_{7/2}$ e também pelo estado excitado ${}^2F_{5/2}$.

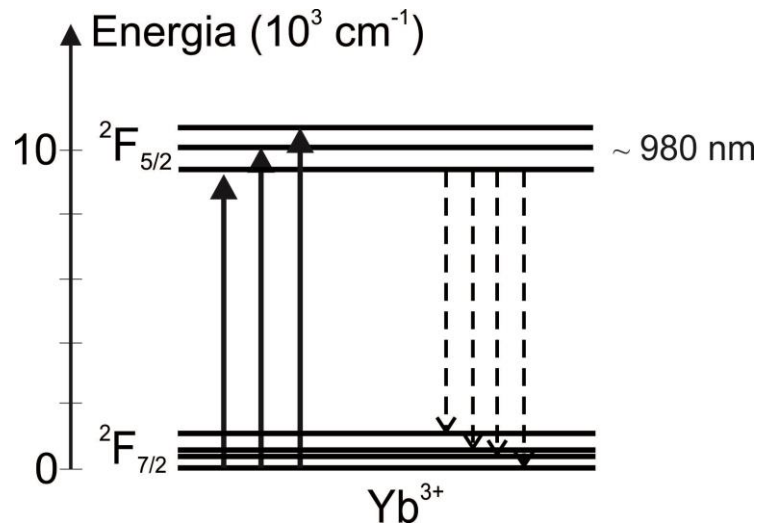


Figura 2.5: Diagrama de níveis de energia do íon Yb^{3+} .

A banda de absorção no intervalo entre 800 e 1100 nm corresponde a transição eletrônica ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$.

O itérbio tem sido aplicado a pesquisas como lasers de alta potência [79], refrigeração óptica [80], entre outras.

2.5. Sistema térbio-itérbio

Sistemas codopados com Tb^{3+} - Yb^{3+} tem despertado grande interesse por melhorar a eficiência de células solares de silício [81],[82]. O Tb^{3+} possui uma banda de absorção referente à transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (em torno de 488 nm), que é próxima a intensidade máxima do espectro solar, e agindo como doador, transfere sua energia para o aceitador Yb^{3+} através do processo downconversion, que por sua vez emite próximo a 980 nm, região esta de melhor resposta da célula solar de silício. Nesse sistema co-dopado, o Tb^{3+} excitado em 488 nm transfere sua energia para o Yb^{3+} , a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ do Tb^{3+} é de aproximadamente duas vezes a energia da transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e a emissão ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ situada em torno de 980 nm. No processo de transferência de energia, o Tb^{3+} , em seu estado excitado, doa energia para o Yb^{3+} que está inicialmente no seu estado fundamental (${}^2F_{7/2}$) e tem a excitação de seus íons para o estado excitado (${}^2F_{5/2}$) de forma que os íons de Tb^{3+}

voltam para o seu estado fundamental. Os íons de Yb^{3+} podem decair emitindo em 980 nm (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$).

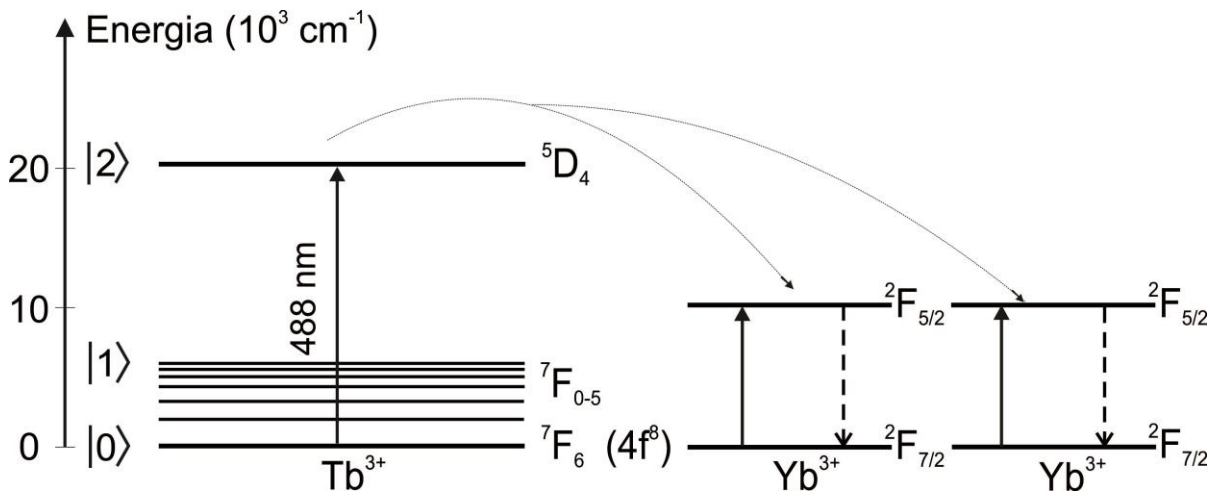


Figura 2.6: Diagrama de níveis de energia do íon Tb^{3+} - Yb^{3+} .

2.6. Processos de transferência de energia

Os processos de transferência de energia envolvem transições radiativas e não radiativas e seus mecanismos dependem da interação entre os íons. A transferência de energia direta ocorre entre íons doadores e aceptores a partir de quatro mecanismos principais, são eles: transições radiativas ressonantes; não radiativas ressonantes; não radiativas assistidas por fônons; e relaxação cruzada. Estes processos estão ilustrados na Figura 2.7 [83]. Estes quatro processos são caracterizados por: i) a transferência de energia radiativa ocorre quando um íon emite um fóton e esta radiação é reabsorvida por outro íon vizinho; ii) a transferência radiativa ressonante acontece quando os fótons emitidos pelo doador são absorvidos pelo aceitador; iii) a transferência de energia não radiativa ressonante ocorre como resultado da interação eletromagnética multipolar entre os níveis dos íons doador e aceitador, não ocorrendo emissão de fótons, mas sim, é assistida por fônons; iv) a relaxação cruzada ocorre quando parte da energia do doador é transferida para o aceitador e os dois íons apresentam um estado excitado intermediário.

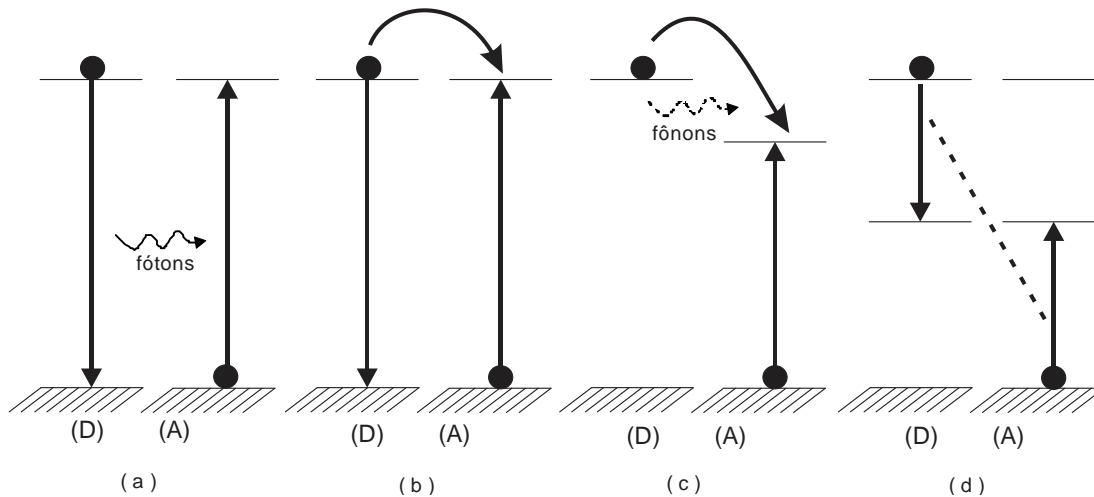


Figura 2.7: Representação esquemática da transferência de energia entre o doador e o aceitador: a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada [83].

Os dois tipos de energia ressonantes não radiativas que podem ocorrer entre íons idênticos são: relaxação cruzada e transferência por migração de excitação. A relaxação cruzada é um processo parecido com a transferência não radiativa ressonante, mas nesse caso os dois íons alcançam um estado final intermediário. Na transferência por migração de excitação toda a energia é transferida para o íon vizinho. A Figura 2.8 mostra um diagrama de energia que identifica os possíveis mecanismos de transferência de energia entre íons idênticos.

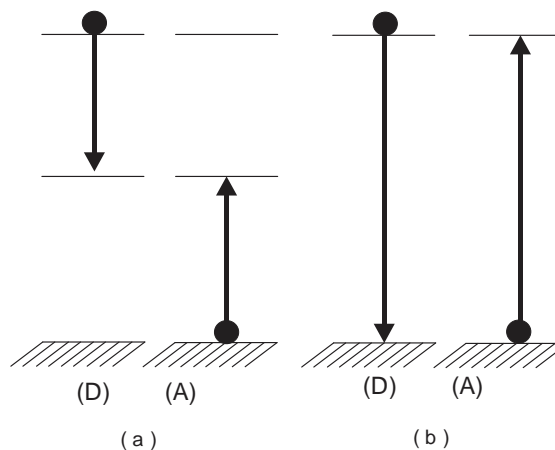


Figura 2.8: Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos: a) relaxação cruzada e b) migração de excitação [83].

2.6.1. Relaxação cruzada

A relaxação cruzada é um processo que pode ocorrer quando um íon excitado num nível de energia superior (estado excitado) interage com um íon próximo do nível fundamental. Neste caso, o primeiro íon pode transferir parte da sua energia

para o segundo, levando ambos a um estado intermediário. O íon que transfere energia é chamado de doador e o íon que absorve é o aceitador, como mostrado na Figura 2.9.

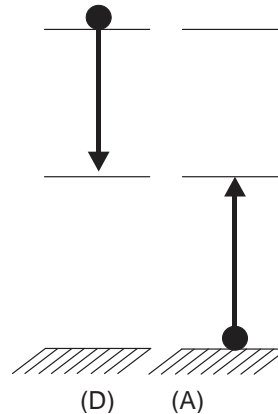


Figura 2.9: Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos tipo relaxação cruzada [83].

2.6.2. Conversão ascendente de energia (*upconversion*)

Quando não existem níveis entre o fundamental e o metaestável, é pouco provável que ocorra relaxação cruzada entre um íon excitado e um no estado fundamental. Porém, se dois íons excitados interagem entre si, um pode transferir esta energia para o outro, sendo que o primeiro vai para o estado fundamental enquanto o outro vai para um nível de maior energia [84]. Para que esses processos ocorram é preciso que exista absorção de dois ou mais fótons ao mesmo tempo. Esta é a conversão ascendente de energia, denominada de emissão anti-Stokes. Em geral acontecem quando há populações em estados excitados que tenham energias maiores do que a do fóton absorvido, o que só pode ocorrer se houver processos de transferência de energia. Como exemplo, isto ocorre quando radiação no infravermelho é convertida em luz visível por meio da absorção de dois ou mais fótons infravermelhos, que combinados num único íon pode proporcionar emissão no visível. Os principais processos de conversão ascendente de energia são: absorção de estado excitado (AEE) e transferência de energia (TE) entre íons.

2.6.3. Conversão descendente de energia (*downconversion*)

A conversão descendente de energia é um processo que pode acontecer via transferência de energia entre íons. Para que esse processo ocorra é necessário que um fóton seja absorvido, e após transferir sua energia para o outro íon, dois ou

mais fótons são gerados. Desta forma, a energia do fóton absorvido é maior do que a energia dos fótons emitidos, ou seja, um fóton de alta energia é convertido em dois ou mais fótons de baixa energia. Para exemplificar, podemos citar quando há a absorção de um fóton no visível e a emissão de dois ou mais fótons no infravermelho.

2.6.4. Absorção de estado excitado

O processo de absorção de Estado excitado ocorre quando dois ou mais fótons são absorvidos sucessivamente por um único íon enquanto ocorre o bombeio, ou seja, o íon no estado fundamental é excitado para um estado intermediário. A partir desse estado, outro fóton é absorvido, levando o íon para outro estado de maior energia.

3. Capítulo 3

Preparação de amostras e métodos experimentais

3.1. Preparação das amostras

As amostras do vidro LSCAS utilizadas neste trabalho foram preparadas em um forno a vácuo, do nosso grupo de pesquisa, para eliminar a banda de absorção da água na região entre 2,8 e 3,5 μm . A temperatura de fusão foi em torno de 1600 $^{\circ}\text{C}$.

Para este trabalho foi preparada uma série de amostras dopadas com Tb^{3+} e uma série co-dopada com Tb^{3+} e Yb^{3+} . As amostras foram preparadas para se obter seis gramas de vidro. Os reagentes utilizados são de alta pureza (igual ou superiores a 99,99%), foram pesados em uma balança analítica (com precisão de 0.01mg) e homogeneizados durante 12 horas em um moinho de bolas.

A composição do vidro base (sem dopante) LSCAS foi 47,4% CaO, 41,5% Al_2O_3 , 7% SiO_2 e 4,1% MgO. A composição em % de massa das amostras dopadas com Tb^{3+} forma: $(47,4 - 0,5x) \text{CaO} - (41,5 - 0,5x) \text{Al}_2\text{O}_3 - 7,0 \text{SiO}_2 - 4,1\text{MgO} - x\text{Tb}_4\text{O}_7$, com $x = 0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 15.0$ (LSCAS: $x\text{Tb}^{3+}$). Para as amostras co-dopadas as composições foram: $(47,4 - 0,5(2+y))\text{CaO} - (41,5 - 0,5(2+y))\text{Al}_2\text{O}_3 - 7,0 \text{SiO}_2 - 4,1\text{MgO} - 2\text{Tb}_4\text{O}_7 - y\text{Yb}_2\text{O}_3$, com $y = 0.0, 0.2, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 8.0$ e 12.0 (LSCAS: $x\text{Tb}^{3+} + y\text{Yb}^{3+}$). A Tabela 2 mostra a composição dos vidros preparados.

Tabela 2: Composição das amostras em porcentagem de massa

Amostras	Composição (% em massa)					
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Tb_4O_7	Yb_2O_3
Lscas_0,2% Tb^{3+}	47,3	41,4	7	4,1	0,2	-
Lscas_0,5% Tb^{3+}	47,15	41,25	7	4,1	0,5	-
Lscas_1% Tb^{3+}	46,9	41	7	4,1	1	-
Lscas_2% Tb^{3+}	46,4	40,5	7	4,1	2	-
Lscas_3% Tb^{3+}	45,9	40	7	4,1	3	-

Lscas_5%Tb ³⁺	44,9	39	7	4,1	5	-
Lscas_15%Tb ³⁺	39,9	34	7	4,1	15	-
Lscas_2%Tb ³⁺ +0,2%Yb ³⁺	46,3	40,4	7	4,1	2	0,2
Lscas_2%Tb ³⁺ +1%Yb ³⁺	45,9	40	7	4,1	2	1
Lscas_2%Tb ³⁺ +2%Yb ³⁺	45,4	39,5	7	4,1	2	2
Lscas_2%Tb ³⁺ +3%Yb ³⁺	44,9	39	7	4,1	2	3
Lscas_2%Tb ³⁺ +4%Yb ³⁺	44,4	38,5	7	4,1	2	4
Lscas_2%Tb ³⁺ +8%Yb ³⁺	42,4	36,5	7	4,1	2	8
Lscas_2%Tb ³⁺ +12%Yb ³⁺	40,4	34,5	7	4,1	2	12

As amostras apresentaram alta transparência na região do visível. A Figura 3.1 mostra as fotos das amostras após o corte e o polimento. As nomenclaturas dos vidros estão indicadas. X e Y mostram a porcentagem em massa do dopante. Exemplo: LSCAS_XTb³⁺, significa que este vidro é constituído da base LSCAS e dopado com X% de Tb³⁺. As amostras para as medidas de espelho térmico foram preparadas para terem aproximadamente 1 cm de diâmetro e espessuras próximas a 1mm. Para as medidas de absorção as espessuras foram da ordem de 7 mm. As amostras foram polidas opticamente para apresentar superfície altamente refletiva.

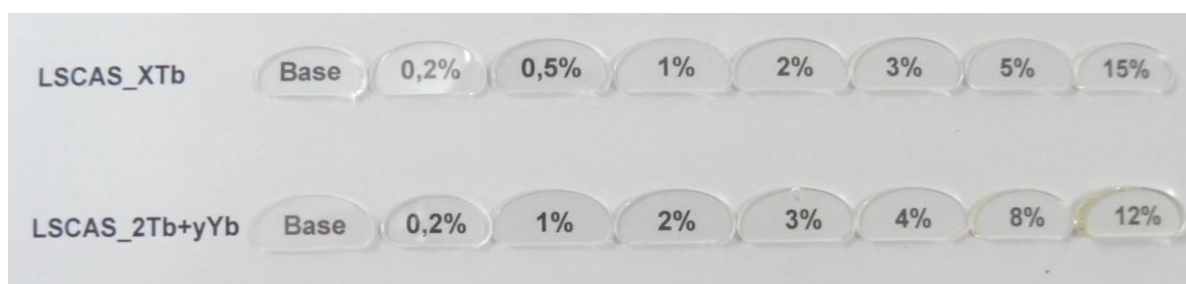


Figura 3.1: Foto das amostras após corte e polimento.

3.2. Arranjo experimental para a técnica de espelho térmico

Para realizar os experimentos de espelho térmico, no modo descasado, foi utilizado o arranjo experimental representado na Figura 3.2.

O feixe de excitação foi proveniente de um laser de Ar⁺ Coherent, modelo Innova 90 Plus, no modo TEM₀₀ e no comprimento de onda de $\lambda_e = 488nm$, enquanto que o feixe de prova foi de um laser de He-Ne, Melles-Griot, modelo 25-LHR-151-

249, também no modo TEM₀₀ e no comprimento de onda $\lambda_p = 632,8nm$. Os mesmos foram alinhados de forma a ficarem o mais colinear possível, com um ângulo $\gamma < 1,0^\circ$.

Para alinhar o feixe de prova foram utilizados espelhos de alumínio E₂, E₃ e E₄. O espelho E₄ é utilizado para maximizar a intensidade deste feixe no fotodetector, em Z₂. Para analisar somente o centro do feixe de prova no detector foi usado um orifício da ordem de 2 mm posicionado na entrada do sensor. Um espelho de alta reflexão (E₁) foi usado para refletir o feixe de excitação. Para focar os feixes foram utilizadas lentes de quartzo biconvexas. Um obturador ThorLabs, modelo PDA10A, foi utilizado como modulador do feixe de excitação. O gatilho para o osciloscópio foi feito com a parte transmitida do feixe de excitação. Os sensores foram acoplados ao osciloscópio digital Tektronix, modelo TDS1001B.

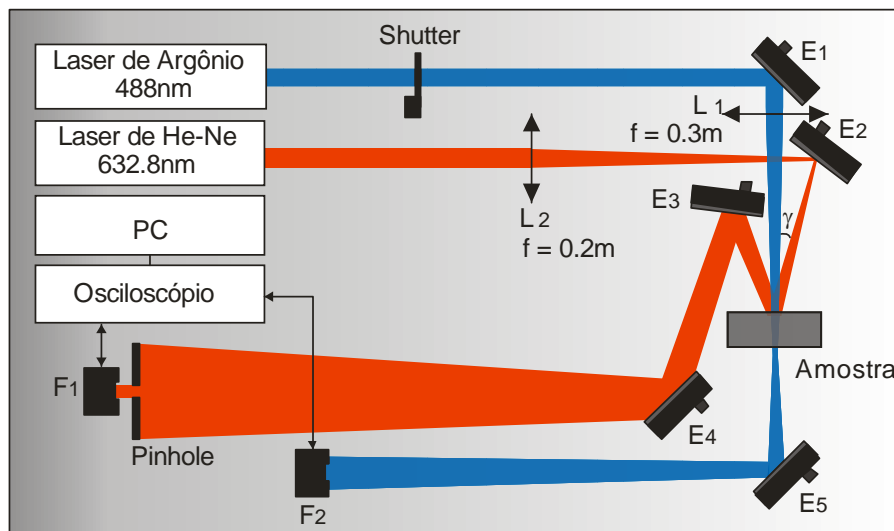


Figura 3.2: Esquema da montagem experimental utilizada para medidas de espelho térmico. E_i= espelhos; L_i= lentes; F_i= fotodiodos; f_i= distâncias focais.

As medidas foram feitas no modo transiente. A Figura 3.3 mostra dois exemplos de transientes de ET, obtidos para materiais com coeficientes de expansão térmica linear negativo e positivo, respectivamente. Os transientes estão relacionados com a expansão termoelástica gerada na amostra devido ao aquecimento superficial. Quando $\alpha_T < 0$, forma-se na superfície da amostra (devido a sua contração) um elemento óptico similar a um espelho côncavo convergindo o feixe de prova. Desta forma o sinal no fotodetector aumenta. Para $\alpha_T > 0$, forma-se um espelho térmico convexo (expansão da superfície) diminuindo o sinal no fotodetector.

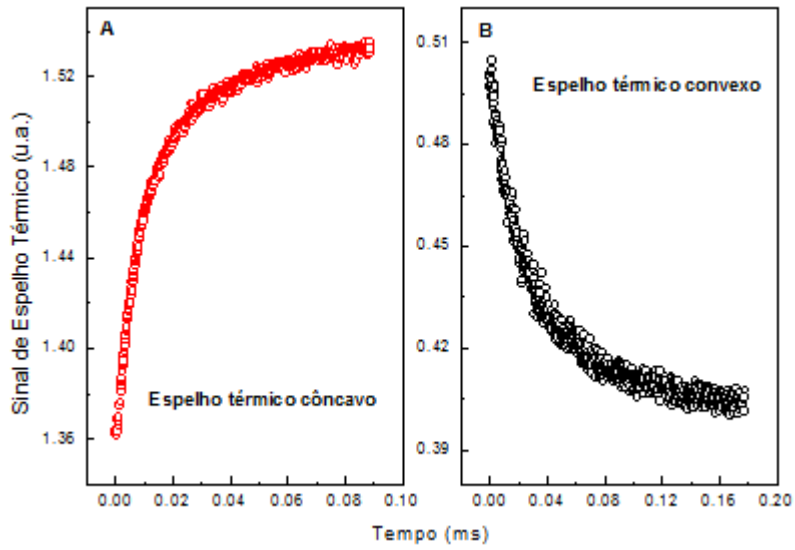


Figura 3.3: Representação do sinal para a formação de um espelho térmico obtido para diferentes tipos de amostras (A) côncavo para o coeficiente de expansão linear da amostra negativo e (B) convexo para materiais com coeficiente de expansão térmica linear positivo.

3.3. Parâmetros geométricos da montagem de espelho térmico

Para se determinar os parâmetros do sistema foi necessário encontrar o perfil de intensidade dos feixes de prova e de excitação, como mostrado nas Figura 3.4 e Figura 3.5. Isto foi feito utilizando-se um medidor de perfil de feixe, ThorLabs, modelo BP104-UV.

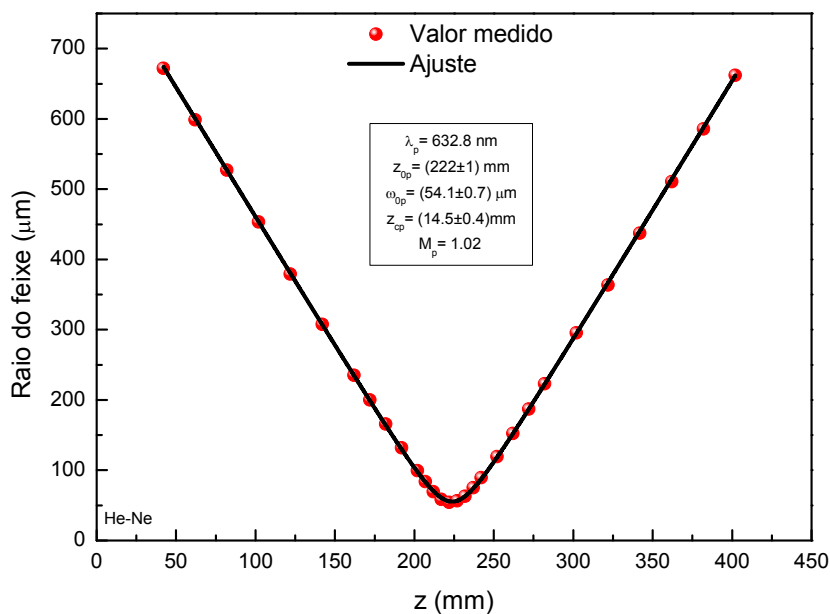


Figura 3.4: Perfil do feixe de prova ($\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$).

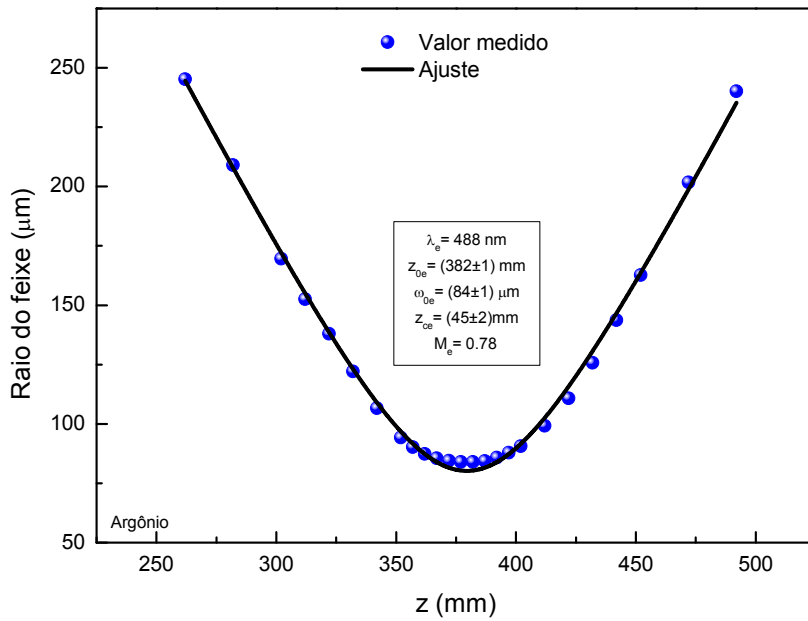


Figura 3.5: Perfil do feixe de excitação ($\lambda_e = 488\text{nm}$).

A medida consiste em determinar o raio do feixe em diferentes posições ao longo do eixo de propagação z , como mostra a Figura 3.6.

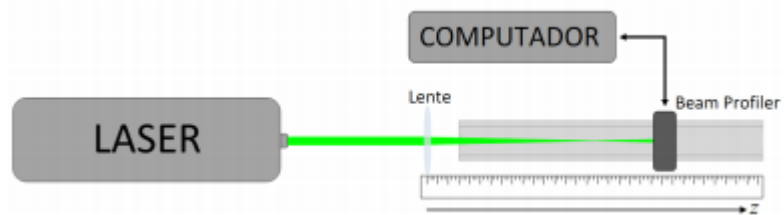


Figura 3.6: Arranjo esquemático utilizado para medir o perfil de intensidade de feixes gaussianos [33].

A propagação do feixe pode ser expressa pela equação

$$\omega(z) = \sqrt{M} \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z-z_0}{z_c}\right)^2} \quad (3.1)$$

com

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}. \quad (3.2)$$

$\omega(z)$ é o raio do feixe na posição z ; ω_0 é o raio na cintura do feixe; z_0 é a posição da cintura ao longo de z ; z_c é a distância confocal; λ é o comprimento de onda do feixe e M é um fator que indica a qualidade do feixe. Os feixes Gaussianos ideais possuem $M = 1$.

Nas Figura 3.4 e Figura 3.5 as linhas contínuas foram obtidas via ajuste dos dados com a Equação 3.1. Os parâmetros obtidos do ajuste estão mostrados. Com os valores medidos para os parâmetros geométricos calculou-se os de m e V , definidos mais adiante.

3.4. Medidas espectroscópicas convencionais

Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Lasers e Aplicações do Instituto de Física de São Carlos – USP, coordenado pelo Prof. Dr Luiz Antonio de Oliveira Nunes. Maiores detalhes podem ser encontrados na tese de doutorado da Dra. Idelma Aparecida Alves Terra [92].

As medidas realizadas foram:

A) Absorção óptica: os espectros de absorção das amostras foram obtidos da região do ultravioleta ao infravermelho, utilizando um espectrofotômetro comercial LAMBDA 900 UV/VIS/NIR (Perkin Elmer). Em razão da baixa absorção dos íons de térbio no visível, estas medidas foram realizadas utilizando-se amostras com espessuras da ordem de 7 mm;

B) Luminescência: As amostras com Tb^{3+} foram excitadas com um laser de argônio no comprimento de onda de 488 nm (Spectra Physics 166), enquanto que as co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+} foram excitadas em 325 nm com um laser de He-Cd ou em 488 nm com o laser de argônio. Os espectros foram medidos no visível e no infravermelho próximo.

C) Tempo de vida: a fonte de excitação foi um laser de Nd:YAG em 355 nm pulsado (Surelite SLII-10/Continuum) ou um oscilador paramétrico óptico (OPO) (Surelite SLOP /Continuum) para se obter as curvas de tempo de vida do íon Tb^{3+} a partir da emissão na região do Visível. Para as amostras co-dopadas a excitação foi realizada em 488 nm.

D) Excitação: foi utilizado um fluorímetro comercial (Fluorolog SPEX/1680, 0,22 m) para monitorar a emissão do íon Tb em 544 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Para detectar a emissão do Yb³⁺, utilizou-se um sensor de InGaAs.

4. Capítulo 4

Modelo teórico para a técnica de espelho térmico – aproximação finita

4.1. Perfil de temperatura

O modelo finito para a técnica de espelho térmico é válido para amostras homogêneas com baixo valor de coeficiente de absorção óptica e espessura L . A amostra, ao longo do eixo z , tem suas superfícies posicionadas em $z=0$ e $z=L$, como mostrado na Figura 4.1 [85].

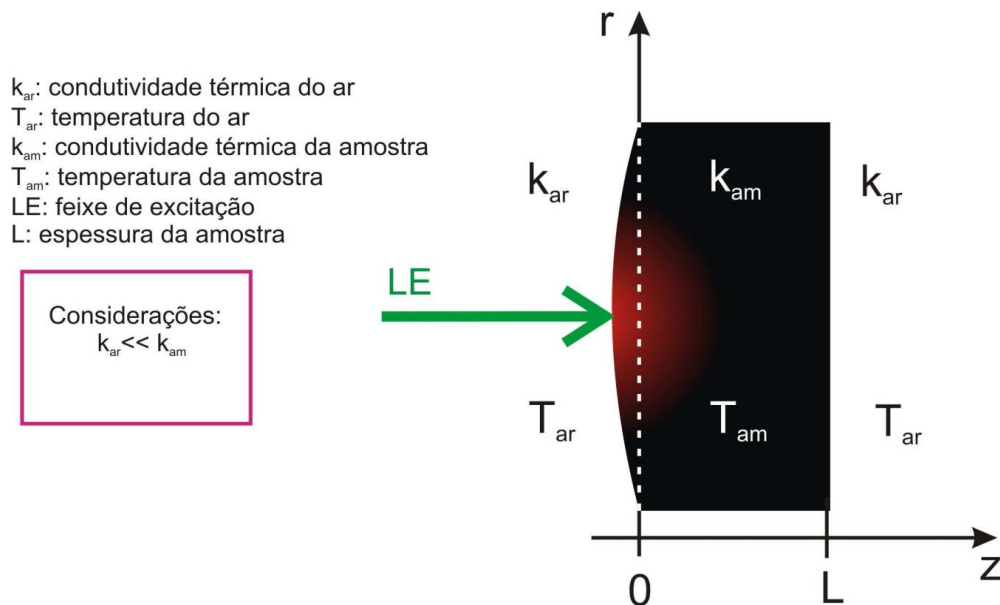


Figura 4.1: Sistema de coordenadas para o perfil de temperatura [26].

A variação da temperatura numa região em torno da superfície da amostra induz a deformação superficial. É importante considerar que a amostra possui uma determinada espessura e que ela deve ser considerada como um meio finito, no qual as dimensões radiais dos feixes de excitação e de prova são muito menores do que as dimensões radiais da amostra.

O perfil de temperatura é representado, em coordenadas cilíndricas (devido a simetria cilíndrica do feixe de excitação), pela solução da equação de difusão de calor,

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, z, t) - \frac{k}{c\rho} \nabla^2 T(r, z, t) = Q(r, z), \quad (4.1)$$

sendo k , c e ρ , respectivamente, a condutividade térmica, o calor específico e a densidade de massa, e $T(r, z, t)$ o aumento de temperatura na amostra. A difusividade térmica é $D = k/(\rho c)$.

O termo de fonte de calor, $Q(r, z)$, induzido pela absorção parcial do feixe de excitação na amostra, para um laser de perfil gaussiano é [86],[87],

$$Q(r, z) = Q_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} Q(z), \quad (4.2)$$

com

$$Q_0 = \frac{2P_e A_e}{\rho c \pi \omega_{0e}^2} \varphi, \quad (4.3)$$

em que $Q(z)$ reproduz a atenuação da intensidade do feixe do laser de excitação ao longo da espessura da amostra. $Q(z)$ pode ser descrito pela Lei de Beer-Lambert (modelo completo para deformação superficial utilizado para diferentes valores de A_e), aqui denominado de modelo BLM, por $Q(z) = e^{-A_e z}$. Para materiais pouco absorvedores, com baixo coeficiente de absorção óptica (LAM), $A_e \rightarrow 0$ e $Q(z) \cong 1$. Nesse caso, não há atenuação da intensidade do feixe de excitação ao longo da espessura da amostra. A_e é o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação, P_e a potência do laser de excitação absorvida pela amostra, ω_{0e} o seu raio na cintura do feixe e φ é a fração de energia luminosa absorvida e convertida em calor. Para alguns materiais dopados com terras raras, φ pode ser escrito como $\varphi = 1 - \eta \lambda_e / \langle \lambda_{em} \rangle$, sendo η a eficiência quântica

de luminescência, λ_e o comprimento de onda do laser de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ o comprimento de onda médio da emissão do material. Para as amostras estudadas neste trabalho, obtivemos uma equação para φ diferente da escrita acima, a qual será apresentada mais adiante.

Retornando à equação de difusão de calor, consideramos as condições iniciais e de contorno,

$$\begin{aligned} T(r, z, 0) &= 0 \\ T(\infty, z, t) &= 0 \\ \left. \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} &= 0. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Para definir essas equações, supomos que a temperatura da amostra seja homogênea em $t=0$, onde $T(r, z, 0)=0$, ou seja, não há variação de temperatura em $t=0$. É assumido também que, $T(\infty, z, t)=0$, o aquecimento na direção radial nunca alcança a borda da amostra, isso acontece se as dimensões radiais do feixe laser forem muito menores que as dimensões radiais da amostra. Temos dois meios diferentes envolvidos, o ar e a amostra. Por isso precisamos considerar as suas condutividades térmicas, onde a do ar é muito menor do que a da amostra. Essa situação representa a terceira condição onde assumimos que não há troca de calor entre a amostra e o meio que a envolve.

Para obter a solução $T(r, z, t)$ utilizaremos o método das transformadas integrais para adquirir uma equação mais simples, resolvê-la e então calcular a sua transformada inversa, obtendo assim sua solução original. Para isso utilizamos as transformadas de Laplace ($t \rightarrow s$), Fourier Cosseno (F_c) ($z \rightarrow \lambda$) e de Hankel ($r \rightarrow \alpha$) que são dadas respectivamente por,

$$F(s) = L[f(t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt, \quad (4.5)$$

$$F_c(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(z) \cos(\lambda z) dz, \quad (4.6)$$

$$F(\alpha) = H\{f(r)\} = \int_0^{\infty} f(r) J_0(\alpha r) r dr, \quad (4.7)$$

Aplicando as transformadas citadas acima chegamos ao resultado

$$(s + D(\alpha^2 + \lambda^2))T(\alpha, \lambda, s) = \frac{1}{s} Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} Q(\lambda), \quad (4.8)$$

com

$$Q(z) = 1 \rightarrow Q(\lambda) = \sqrt{2\pi} \delta(\lambda), \quad (4.9)$$

para o LAM, onde $\delta(\lambda)$ é a função delta de Dirac. Como no nosso trabalho utilizamos apenas materiais com baixo valor de coeficiente de absorção óptica mostraremos apenas o modelo com a aproximação LAM, pois o modelo teórico com maiores detalhes foi apresentado anteriormente [50],[85]. Desta forma, a solução no espaço das transformadas $T(\alpha, \lambda, s)$ é,

$$T_{LAM}(\alpha, \lambda, s) = Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} \delta(\lambda) \frac{1}{s(s + D(\alpha^2 + \lambda^2))}. \quad (4.10)$$

Para obter a solução $T(r, z, t)$, aplicamos as transformadas inversas de Hankel, Fourier Cosseno e Laplace. Depois de utilizar a transformada inversa de Laplace e Hankel temos,

$$T(r, \lambda, t) = Q_0 \int_0^t Q(\lambda) e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \lambda^2}{8} \frac{2\tau}{t_c}} e^{-\frac{2r^2}{t_c} \frac{1}{1 + \frac{2\tau}{t_c}}} d\tau, \quad (4.11)$$

de onde definimos $t_c = \omega_{0e}^2 / (4D)$ como tempo característico da formação do ET.

O perfil de temperatura, usando a Eq. (4.8), fica escrito como,

$$T_{LAM}(r, z, t) = Q_0 \int_0^t \frac{1}{(1 + \frac{2r}{t_c})} e^{-\frac{2r^2}{\omega_0^2 (1 + \frac{2r}{t_c})}} d\tau. \quad (4.12)$$

A duas próximas figuras mostram a aplicabilidade da aproximação de baixa absorção, LAM, para o perfil radial de temperatura como mostrou V. S. Zanuto [50].

A Figura 4.2 mostra simulações usando os modelos BLM e LAM. Como podemos ver a aproximação LAM torna-se consistente para valores menores da absorção, ou seja, para $A_e \leq 100 m^{-1}$. Para valores superiores a este, esta aproximação não pode ser usada.

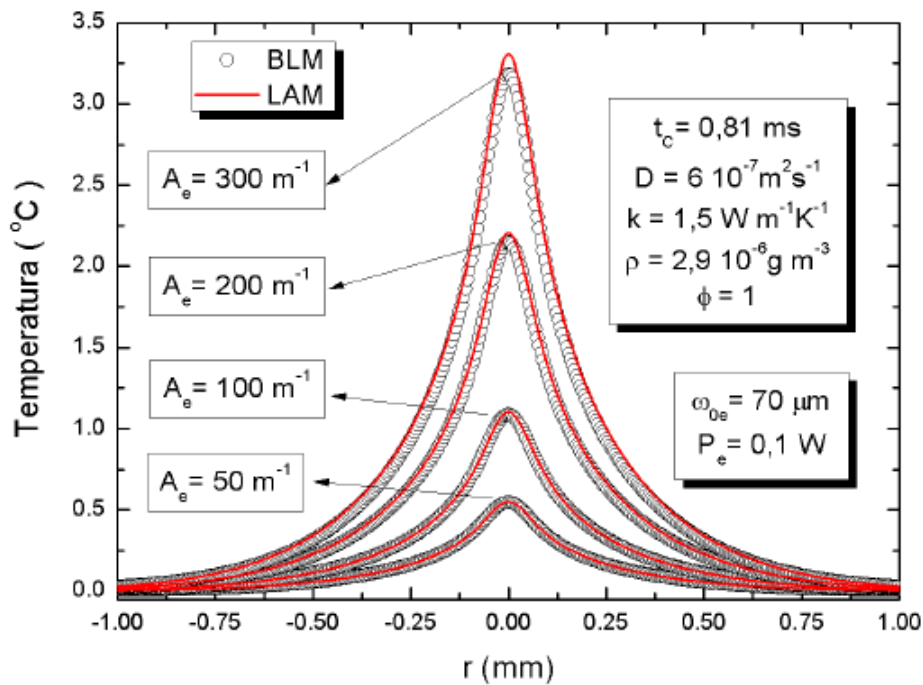


Figura 4.2: Perfil radial de temperatura para diferentes coeficientes de absorção óptica com $t = 100t_c$ [50].

Com $A_e = 100 m^{-1}$, Figura 4.3, nota-se que para intervalos de tempo diferentes de exposição da amostra ao feixe de excitação as simulações mostram boa concordância, porém apresentam melhores resultados para a região do início do transiente.

Determinada a solução do perfil de temperatura podemos encontrar agora a solução do perfil de deformação.

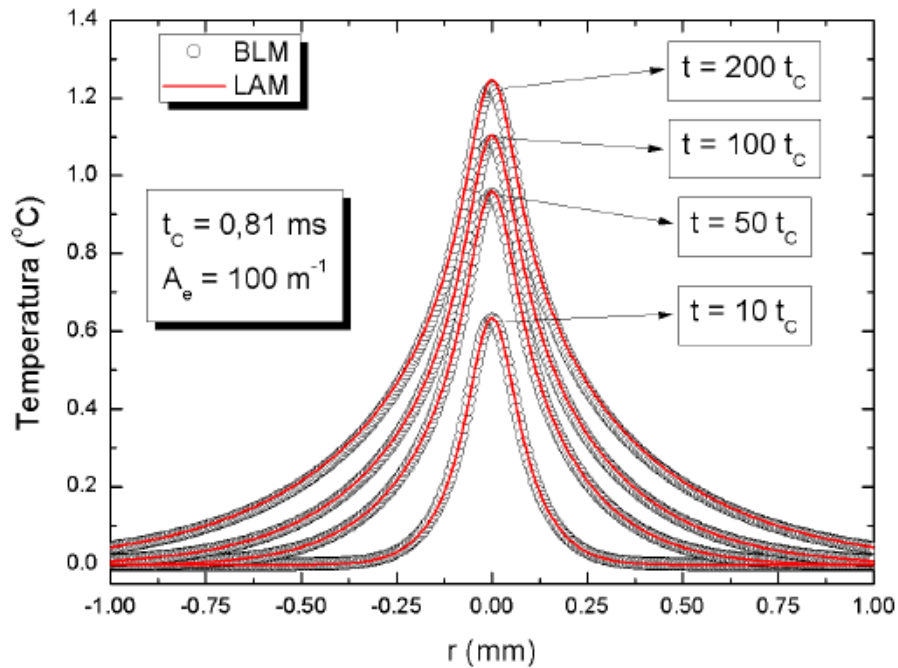


Figura 4.3: Perfil radial de temperatura para diferentes tempos de exposição da amostra ao feixe do laser de excitação com $A_e = 100m^{-1}$ [50].

4.2. Perfil de deformação superficial

O aquecimento não uniforme de um material gera uma deformação na superfície, ou seja, um feixe de laser incide sobre uma amostra provocando um aumento de temperatura na mesma, ocasionando uma deformação superficial, como mostra a Figura 4.4. Esse aquecimento é pequeno de forma que não modifique as propriedades térmicas e ópticas do material.

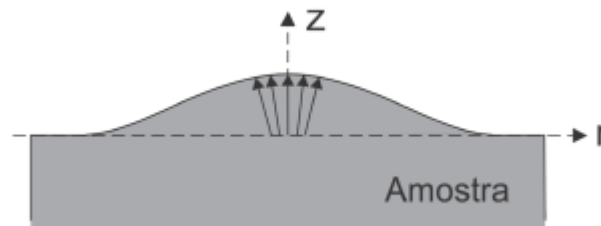


Figura 4.4: Esquema da deformação superficial na amostra [51].

Consideramos que a resposta elástica responde instantaneamente à térmica. O deslocamento da superfície da amostra é obtido a partir da solução da equação termoelástica,

$$(1-2\nu)\nabla^2\vec{u}(r, z, t) + \nabla(\nabla\cdot\vec{u}(r, z, t)) - 2(1+\nu)\alpha_T\nabla T(r, z, t) = 0, \quad (4.13)$$

sendo $\bar{u}(r, z, t)$ o vetor deslocamento, ν a razão de Poisson e α_T o coeficiente de expansão térmica linear.

A equação termoelástica para o deslocamento da superfície causado pela distribuição de temperatura não uniforme induzida via laser, pode ser escrita por meio da introdução do potencial de deslocamento escalar $\Phi(r, z, t)$ da função de Love $\psi(r, z, t)$, seguindo pela equação de Poisson,

$$\nabla^2 \Phi(r, z, t) = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T T(r, z, t), \quad (4.14)$$

e a solução da equação Biharmônica,

$$\nabla^2 \nabla^2 \psi(r, z, t) = 0, \quad (4.15)$$

r é a coordenada radial e t é o tempo. As componentes r e z do vetor deslocamento (u_r e u_z) e as componentes normais de tensão (σ_{zz} e σ_{rz}) são obtidas de $\Phi(r, z, t)$ e $\psi(r, z, t)$ pelas relações,

$$\bar{u}_z(r, z, t) = \frac{\partial \Phi(r, z, t)}{\partial z}, \quad (4.16)$$

$$\bar{u}_r(r, z, t) = \frac{\partial \Phi(r, z, t)}{\partial r}, \quad (4.17)$$

$$\bar{\bar{u}}_z(r, z, t) = \frac{1}{1-2\nu} \left[2(1-\nu) \nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Phi(r, z, t), \quad (4.18)$$

$$\bar{\bar{u}}_r(r, z, t) = \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial^2 \Phi(r, z, t)}{\partial z \partial r}, \quad (4.19)$$

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nabla \right] \Phi(r, z, t), \quad (4.20)$$

$$\bar{\sigma}_{rz} = \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial^2 \Phi(r, z, t)}{\partial r \partial z}, \quad (4.21)$$

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial z} \left[(2-\nu)\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(r, z, t) \quad (4.22)$$

e

$$\bar{\sigma}_{rz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial r} \left[(1-\nu)\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(r, z, t), \quad (4.23)$$

E é o módulo de Young.

As soluções das equações de Poisson e Biharmônica podem ser escritas em termos das transformadas de Hankel-Fourier da distribuição de temperatura $T(r, z, t)$, $T(\alpha, \lambda, t)$ como,

$$\Phi(r, z, t) = -\frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (4.24)$$

$$\psi(r, z, t) = \int_0^\infty \left\{ (A + \alpha z B) e^{\alpha z} + (C + \alpha z D) e^{-\alpha z} \right\} \alpha^{-2} J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (4.25)$$

onde $J_n(x)$ representa a função de Bessel de primeira espécie.

O deslocamento da superfície da amostra na direção z é dada por

$$\bar{u}_z(r, z, t) = \bar{u}_z(r, z, t) + \bar{\bar{u}}_z(r, z, t). \quad (4.26)$$

Substituindo as equações (4.24) e (4.25), $\bar{u}_z(r, z, t)$ e $\bar{\bar{u}}_z(r, z, t)$ ficam,

$$\bar{u}_z(r, z, t) = -\alpha_T \frac{1+\nu}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \lambda \operatorname{sen}(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (4.27)$$

$$\bar{\bar{u}}_z(r, z, t) = -\frac{1}{(1-2\nu)} \int_0^\infty \left\{ [C + D(2 + z\alpha - 4\nu)] e^{-z\alpha} + [A + B(-2 + z\alpha + 4\nu)] e^{z\alpha} \right\} J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (4.28)$$

e as componentes do stress,

$$\bar{\sigma}_{zz} = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha^2 \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (4.29)$$

$$\bar{\bar{\sigma}}_{zz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha e^{-\alpha z} \{C + D(1 + z\alpha - 2\nu) - e^{2\alpha z} (B(-1 + z\alpha + 2\nu) + A)\} J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (4.30)$$

$$\bar{\sigma}_{rz} = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha \lambda \operatorname{sen}(\lambda z) J_1(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda \quad (4.31)$$

e

$$\bar{\bar{\sigma}}_{rz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha e^{-\alpha z} \{C + Dz\alpha - 2D\nu e^{2\alpha z} (A + Bz\alpha + 2B\nu)\} J_1(\alpha r) d\alpha \quad (4.32)$$

As constantes A , B , C e D podem ser encontradas, e na superfície da amostra, em $z = 0$, temos,

$$\bar{\sigma}_{zz}|_{z=0} = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha^2 J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (4.33)$$

$$\bar{\bar{\sigma}}_{zz}|_{z=0} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha \{C + D(1 - 2\nu) - (B(-1 + 2\nu) + A)\} J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (4.34)$$

$$\bar{\sigma}_{rz}|_{z=0} = 0, \quad (4.35)$$

$$\bar{\bar{\sigma}}_{rz}|_{z=0} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha \{C - 2D\nu + (A + 2B\nu)\} J_1(\alpha r) d\alpha \quad (4.36)$$

e

$$\bar{u}_z|_{z=0} = 0 \quad (4.37)$$

e em $z = L$,

$$\bar{\sigma}_{zz}|_{z=L} = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha^2 \cos(\lambda L) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (4.38)$$

$$\bar{\bar{\sigma}}_{zz}|_{z=L} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha e^{-\alpha L} \{C + D(1+L\alpha - 2\nu) - e^{2\alpha L} (B(-1+L\alpha + 2\nu) + A)\} J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (4.39)$$

$$\bar{\sigma}_{rz}|_{z=L} = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha \lambda \text{sen}(\lambda L) J_1(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda \quad (4.40)$$

e

$$\bar{\bar{\sigma}}_{rz}|_{z=L} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha e^{-\alpha L} \{C + DL\alpha - 2D\nu + e^{2\alpha L} (A + BL\alpha + 2B\nu)\} J_1(\alpha r) d\alpha \quad (4.41)$$

Assumindo as condições de contorno,

$$\sigma_{zz}|_{z=0,L} = \bar{\sigma}_{zz}|_{z=0,L} + \bar{\bar{\sigma}}_{zz}|_{z=0,L} = 0 \quad (4.42)$$

e

$$\sigma_{rz}|_{z=0,L} = \bar{\sigma}_{rz}|_{z=0,L} + \bar{\bar{\sigma}}_{rz}|_{z=0,L} = 0 \quad (4.43)$$

determinamos as constantes A , B , C e D e fazendo algumas considerações encontramos a solução para o deslocamento na superfície considerando a espessura de uma amostra com baixo coeficiente de absorção óptica que pode ser escrita como,

$$\bar{u}_z(r, z=0, t) = -2(1+\nu)\alpha_T Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^\infty \left(\frac{\cosh(\alpha L) - 1}{L\alpha + \text{senh}(L\alpha L)} \right) \int_0^t e^{-D\alpha^2 - \frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} d\tau J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (4.44)$$

com

$$Q_0 = \frac{2P_e A_e \varphi}{\pi c \rho \omega_{0e}^2}. \quad (4.45)$$

As figuras mostram simulações, feitas no trabalho de Zanuto [50], usando os modelos semi-infinito e finito. Aqui é apresentado o perfil radial do deslocamento

superficial para diferentes espessuras de uma mesma amostra vítrea com $A_e = 100 \text{ m}^{-1}$ em um tempo $t = 100 t_c$.

Podemos verificar que com o aumento da espessura, Figura 4.5, a solução finita se aproxima da solução semi-infinita, sendo que os modelos divergem para espessuras menores.

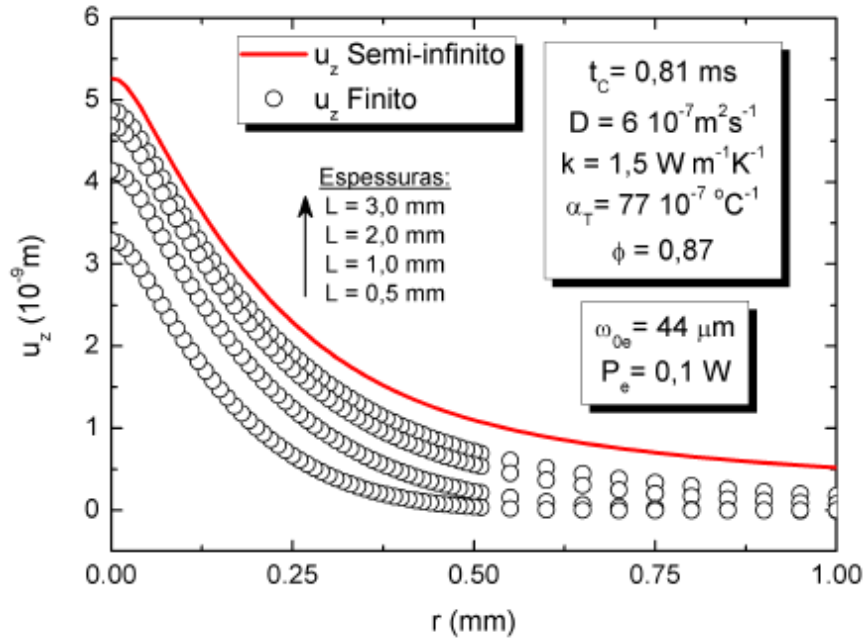


Figura 4.5: Perfil de deslocamento da superfície da amostra, gerado pelo modelo finito para diferentes espessuras de amostras comparando com o modelo de amostra semi-infinita [50].

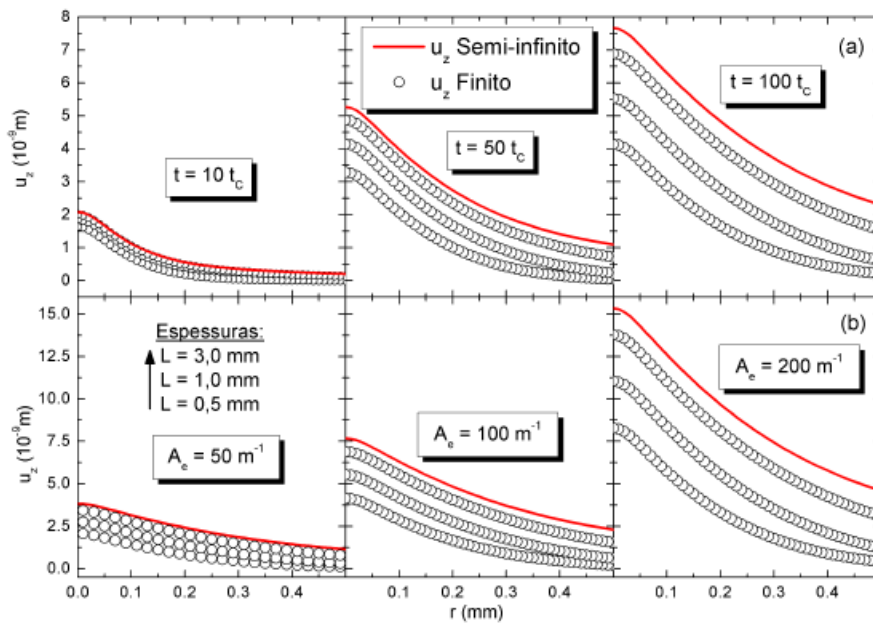


Figura 4.6: Deslocamento superficial para diferentes intervalos de (a) tempo de excitação e (b) coeficientes de absorção óptica, para diferentes espessuras de amostra [50].

Na Figura 4.6(a), pode-se observar esse mesmo comportamento para intervalos de tempo diferentes de exposição da amostra ao feixe de excitação. A diferença entre os modelos aumenta conforme aumenta o tempo de excitação. Na Figura 4.6(b), é mostrado o comportamento do deslocamento para diferentes coeficientes de absorção óptica com um tempo fixo, $t = 100t_c$.

4.3. Propagação do feixe de prova

A propagação do feixe de prova após ser refletido pelo espelho térmico gerado na superfície da amostra tem a intensidade do seu centro monitorado e pode ser representada pelo princípio de Huygens. Este princípio diz que a amplitude de uma onda com fase complexa em um ponto do plano de saída é o resultado da superposição de ondas que se originam de todos os pontos do plano de entrada. A representação do sistema considerado, com o plano da superfície da amostra sendo o plano de entrada e o plano do fotodetector como o plano de saída, é mostrada na Figura 4.7.

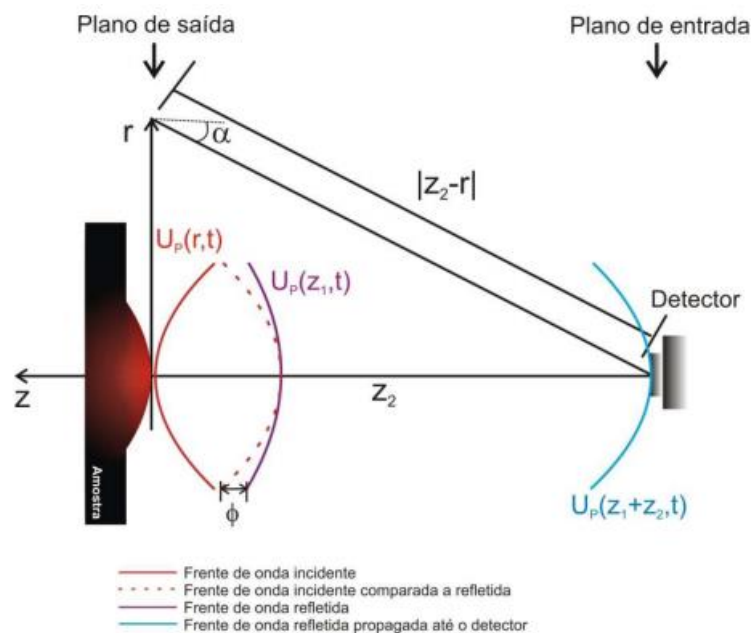


Figura 4.7: Representação da propagação do feixe de prova após passar pela amostra [43].

Matematicamente podemos escrever a amplitude de onda no centro do plano de saída como,

$$U_s(t) = \frac{i}{\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{U_E(r,t)}{|\vec{z}_2 - \vec{r}|} \left(\frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \right) e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} |\vec{z}_2 - \vec{r}|} r dr d\theta, \quad (4.46)$$

sendo $U_s(t)$ a amplitude e fase da onda no plano de saída e $U_E(r,t)$ a amplitude e fase complexa das ondas no plano de entrada após ser refletida pela superfície da amostra. A segunda quantidade do integrando é o fator de inclinação, a terceira é a atenuação da onda depois de percorrer uma distância $|\vec{Z}_2 - \vec{r}|$ e o último termo é a fase complexa da onda.

Podemos aplicar algumas aproximações para (4.46):

- Desde que apenas ângulos α pequenos sejam envolvidos, pode-se aproximar o termo $\frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \approx 1$;
- Considerando as dimensões transversais do feixe muito menores que a distância entre os planos de entrada e saída, ou seja, $r \ll Z_2$, temos $|\vec{Z}_2 - \vec{r}| \approx Z_2$;
- Expandindo o termo na exponencial, $\frac{2\pi}{\lambda} |\vec{Z}_2 - \vec{r}|$ chegamos a seguinte aproximação: $\frac{2\pi}{\lambda} |\vec{Z}_2 - \vec{r}| = \frac{2\pi}{\lambda} (Z_2^2 + r^2)^{1/2} \approx \frac{2\pi}{\lambda} \left(Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2} \right)$. Esta expansão é conhecida como grau de aproximação de Fresnel.

Com estas aproximações a equação (4.46) pode ser escrita como,

$$U_s(t) = \frac{i}{\lambda Z_2} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda} Z_2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_E(r,t) e^{-i\frac{\pi}{\lambda Z_2} r^2} r dr d\theta. \quad (4.47)$$

A expressão para a amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova, $U_p(r,t)$, para a configuração do espelho térmico (Figura 4.8) antes de atingir a amostra é,

$$U_p(r,t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \left(e^{-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}} \right) e^{-\frac{i}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right)}, \quad (4.48)$$

em que P_p é a potência incidente e R_{1p} é o raio de curvatura em z_1 e λ_p o comprimento de onda, todos referentes ao feixe de prova.

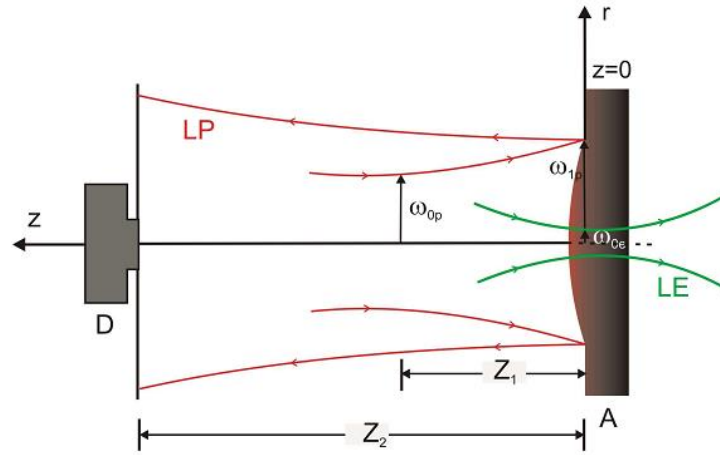


Figura 4.8: Esquema das posições geométricas dos feixes na montagem do ET. LE é o laser de excitação, LP é o laser de prova, D é o detector, Z_1 é a distância entre a cintura do feixe de prova e a superfície da amostra. Z_2 é a distância entre a amostra e o detector, ω_{0p} é o raio na cintura do feixe de prova, ω_{1p} é o raio do feixe de prova na superfície da amostra, ω_{0e} é o raio do feixe de excitação na superfície da amostra e $z = 0$ é a superfície da amostra [43].

$U_p(r, t)$ ao atingir a amostra, a Equação (4.48) deve incluir uma diferença de fase $\Phi(r, t)$ e pode ser escrita como,

$$U_p(r, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \left(e^{-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}} \right) e^{-\frac{i}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r, t) \right)}. \quad (4.49)$$

Introduzindo as definições

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 \quad (4.50)$$

e

$$C_1 = \frac{i\omega_{1p}}{\lambda_p Z_2} \sqrt{2\pi P_p} e^{-\frac{2\pi}{\lambda_p}(z_1 + Z_2)} \quad (4.51)$$

e integrando a equação (4.46) em $d\theta$ com a equação (4.49), temos,

$$U_p(z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty e^{-g - i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} \right) g} e^{-i\Phi(g, t)} dg, \quad (4.52)$$

que é a amplitude do feixe de prova na posição do fotodetector. Devido à distribuição gaussiana do feixe de prova, valem as relações,

$$\omega_{1p} = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_{cp}} \right)^2 \right], \quad (4.53)$$

$$R_{1p} = \frac{z_1^2 + z_{cp}^2}{z_1} \quad (4.54)$$

e

$$z_{cp} = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p}. \quad (4.55)$$

Utilizando (4.53) e (4.54), podemos reescrever (4.52) da seguinte forma,

$$U(z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty e^{-(1+iV)g - i\Phi(g,t)} dg, \quad (4.56)$$

em que

$$C_1 = \frac{i\omega_{1p}}{\lambda_p Z_2} \sqrt{2\pi P_p} e^{-\frac{2\pi}{\lambda_p}(z_1 + Z_2)} \quad (4.57)$$

e

$$V = \frac{z_{1p}}{z_{cp}} + \frac{z_{cp}}{Z_2} \left[\left(\frac{z_{1p}}{z_{cp}} \right)^2 + 1 \right], \quad (4.58)$$

onde P_p é a potência do feixe de prova, z_{1p} a distância entre o foco do feixe de prova e a superfície da amostra, z_{cp} o parâmetro confocal do feixe de prova, $z_c = \pi \omega_0^2 / \lambda$.

4.4. Diferença de Fase e Intensidade do Feixe de Prova

A diferença de fase na fração refletida do feixe ocorre devido ao deslocamento superficial que atua como um elemento óptico no caminho do laser de prova. Esta variação da fase do feixe de prova pode ser escrita como,

$$\Phi(g, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2[u_z(r, z, t)]. \quad (4.59)$$

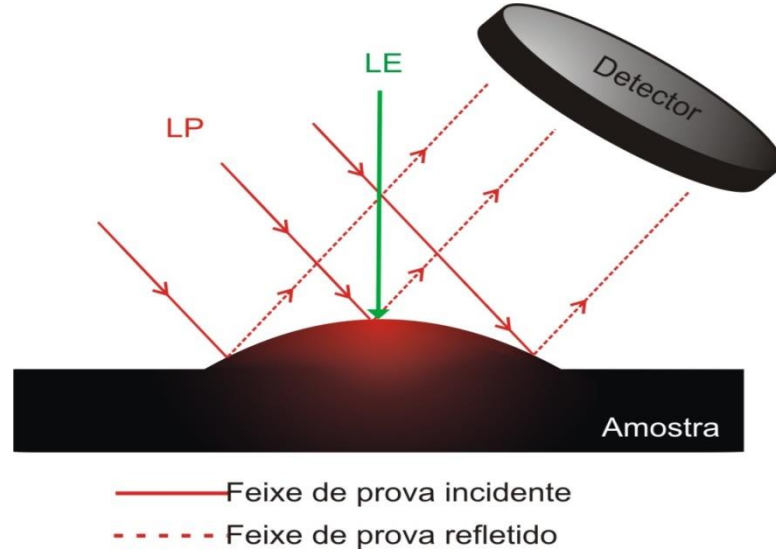


Figura 4.9: Representação da influência da deformação na fase do feixe de prova refletido, sendo LP o feixe de prova [43].

Substituindo a equação com a solução do deslocamento superficial encontrada anteriormente obtemos a diferença de fase $\Phi(g, t)$ induzida no feixe de prova,

$$\Phi(g, t) = \theta_{ET} \int_0^\infty \frac{4}{\alpha^2} \left(\frac{\cosh(\alpha L) - 1}{L\alpha + \sinh(\alpha L)} \right) \left\{ e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} - e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2 (2\tau + t_c)}{8t}} \right\} \left(J_0(\omega_{0e} \alpha \sqrt{gm}) - 1 \right) d\alpha, \quad (4.60)$$

com $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D$, $m = \omega_{1p}^2 / \omega_{0e}^2$, $g = r^2 / \omega_{1p}^2$.

Introduzindo o parâmetro θ_{ET} que é

$$\theta_{ET} = -\frac{P_e \alpha_T (1 + \nu)}{\lambda_p k} (A_0 + A_{ion} \varphi). \quad (4.61)$$

onde θ_{ET} é o parâmetro relacionado com propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da amostra. k é a condutividade térmica da amostra, α_T é o coeficiente de expansão térmica linear, ν é a razão de Poisson, A_0 e A_{ion} são os coeficientes

de absorção óptica da matriz e dos íons de Tb^{3+} , respectivamente, e λ_p é o comprimento de onda de excitação.

A diferença de fase muda a amplitude do campo elétrico do feixe de prova incidente no fotodetector como foi visto na seção anterior e é dada por,

$$U(z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty e^{-(1+iV)g} e^{-i\Phi(g,t)} dg, \quad (4.62)$$

em que C_1 e V são dados pelas equações (4.57) e (4.58), como mostrado anteriormente.

A intensidade do centro do feixe de prova no fotodetector é fornecida pelo valor do campo elétrico e é dada por

$$I(t) = |U(z_1 + Z_2, t)|^2. \quad (4.63)$$

A intensidade da região central do feixe de prova é monitorada no tempo nos experimentos de Espelho Térmico, sendo que a Equação (4.63) fornece os dados obtidos. Para chegar a solução da diferença de fase na equação do campo elétrico e calcular as integrais é imprescindível empregar algoritmos numéricos. Para realizar esses cálculos utilizamos comandos padrões no software Mathematica¹.

¹O Apêndice mostra os comandos de entrada utilizados no software neste trabalho.

5. Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1. Vidros LSCAS dopados com Tb^{3+}

A Figura 5.1 mostra os espectros de absorção óptica e de luminescência da amostra do vidro LSCAS dopada com 5% Tb^{3+} . Podemos observar que o espectro de absorção apresenta uma banda em 488 nm que corresponde ao nível 5D_4 . O bombeio na medida de emissão foi realizado em 325 nm. As emissões características do íon Tb^{3+} estão indicadas.

Os espectros de absorção da Figura 5.2 A foram corrigidos descontando-se a absorção da matriz. O coeficiente de absorção óptica em 488 nm, mostrado na Figura 5.2 B, revela um comportamento linear em função das diferentes concentrações de Tb_4O_7 , o que permite verificar que os íons de Tb^{3+} foram incorporados na matriz LSCAS, confirmando a eficácia do processo de dopagem.

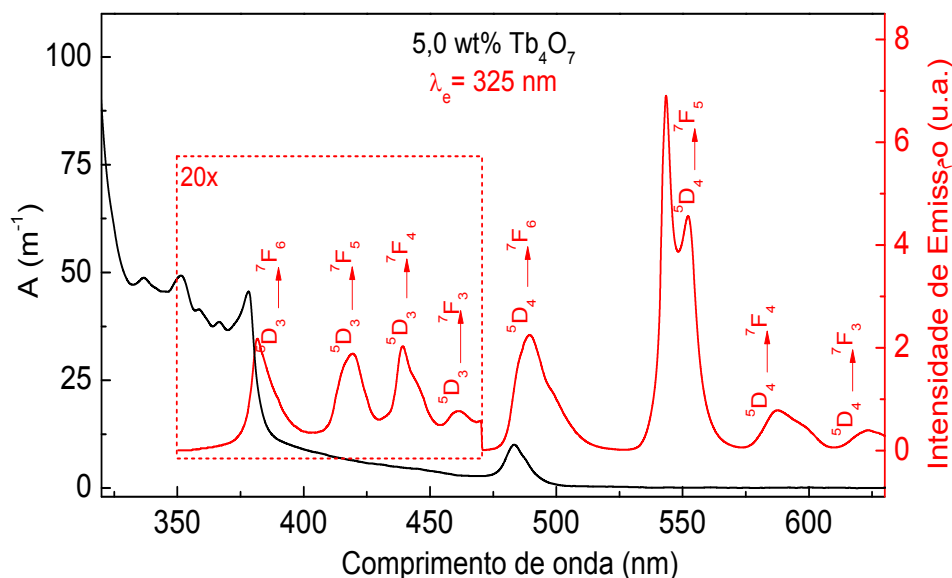


Figura 5.1: Espectros de absorção e emissão da amostra LSCAS dopada com 5% Tb^{3+} . A emissão foi obtida sob excitação em 325 nm.

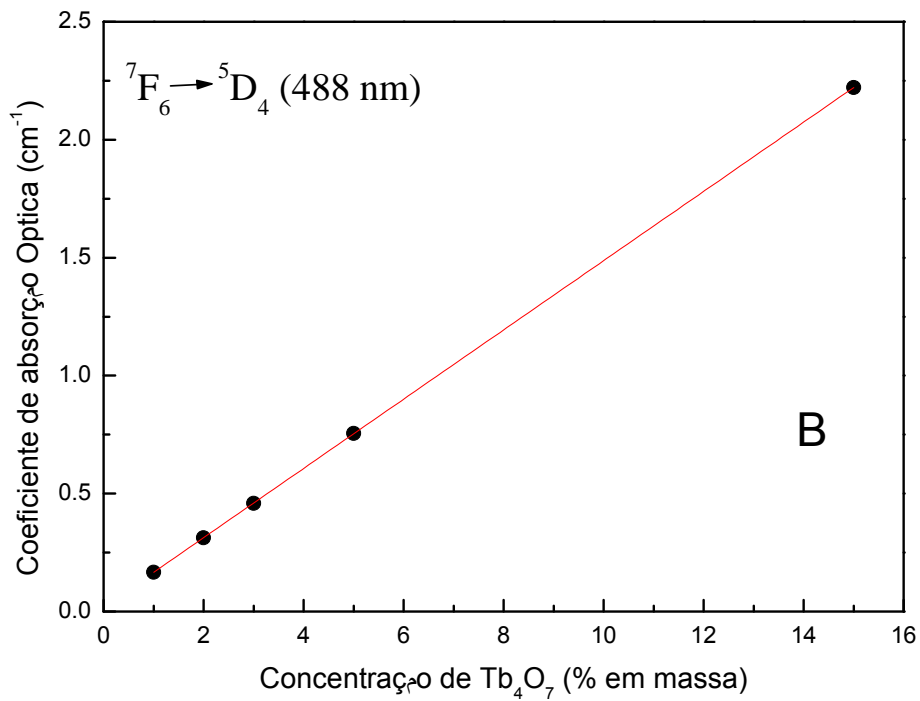
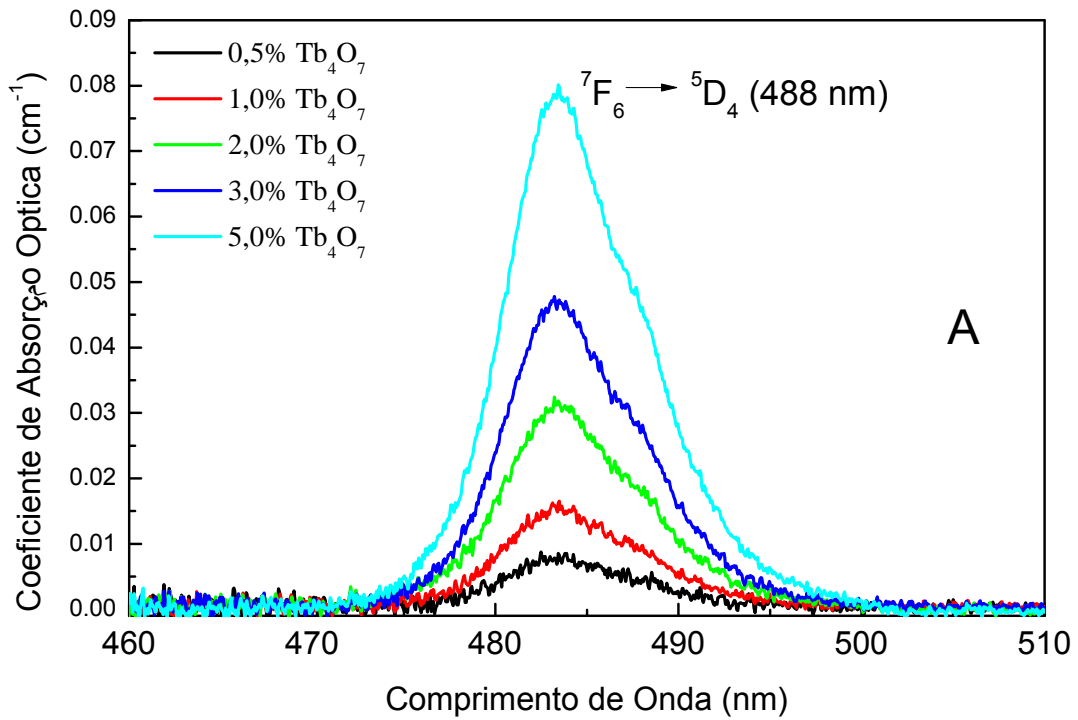


Figura 5.2: A: Espectros de absorção em função da concentração de Tb_4O_7 , corrigidos descontando-se a absorção da matriz LSCAS. B: Intensidades dos picos de absorção óptica da banda em 488 nm em função da concentração de Tb^{3+} .

O espectro de excitação da amostra LSCAS dopada com 2% Tb_4O_7 é apresentado na Figura 5.3. A excitação foi feita entre 250 e 525 nm e a observação da emissão realizada a partir das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm). As bandas na região UV e Visível estão indicadas na figura e concordam com as dos espectros de absorção.

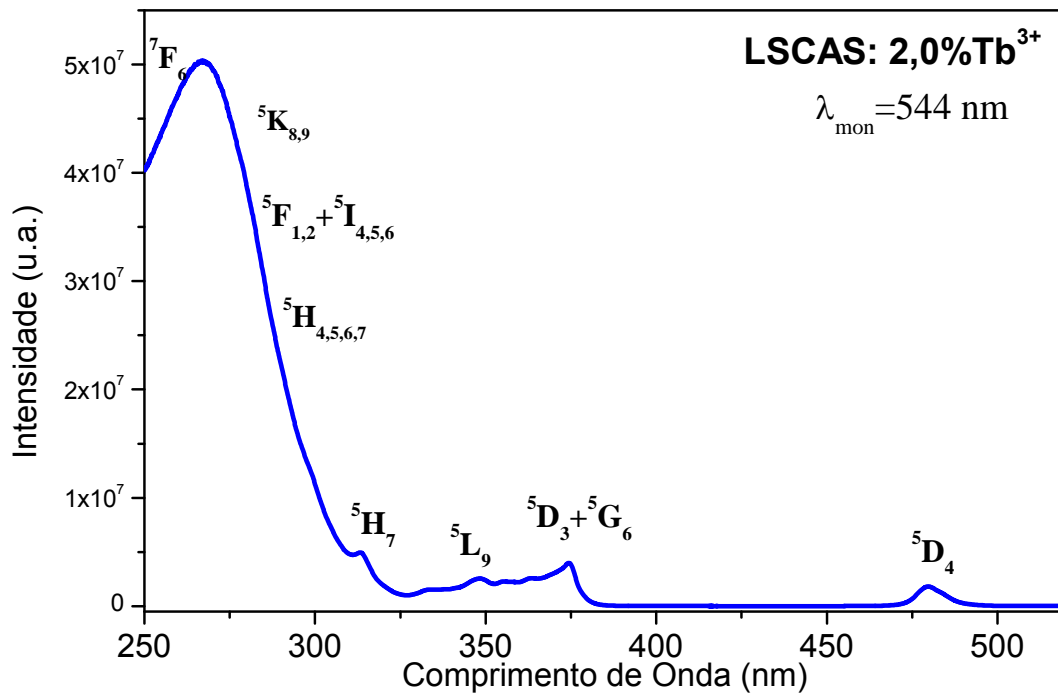


Figura 5.3: Espectro de excitação da amostra LSCAS dopada com 2% Tb_4O_7 . Excitação monitorada em 544 nm.

Os espectros de luminescência das amostras LSCAS dopadas com $x\%Tb_4O_7$ ($x= 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ e 5.0) são apresentados na Figura 5.4. Os mesmos foram obtidos excitando o nível 5D_1 do íon em 325 nm. Na figura também pode-se observar as bandas de emissão referentes as transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, ($j=0,1,2,3,4,5,6$). No detalhe mostra-se a intensidade de emissão em 544 nm em função da concentração de Tb_4O_7 . As intensidades das emissões variaram linearmente com a concentração de Tb^{3+} .

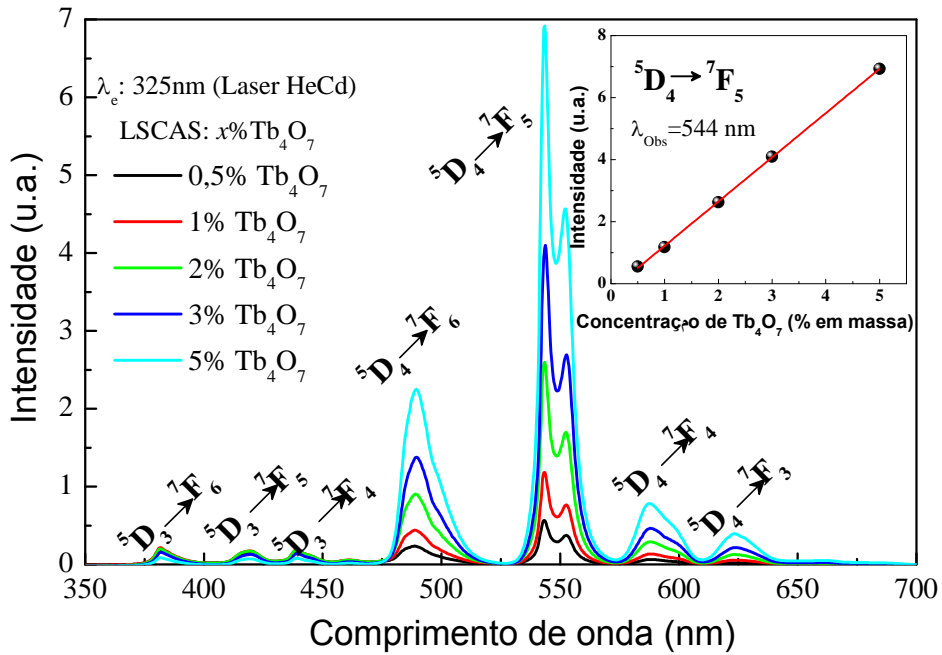


Figura 5.4: Espectros de luminescência do vidro LSCAS dopado com $x\%$ Tb_4O_7 ($x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $5,0$). No detalhe mostra-se as intensidades de emissão em 544 nm em função da concentração de Tb^{3+} .

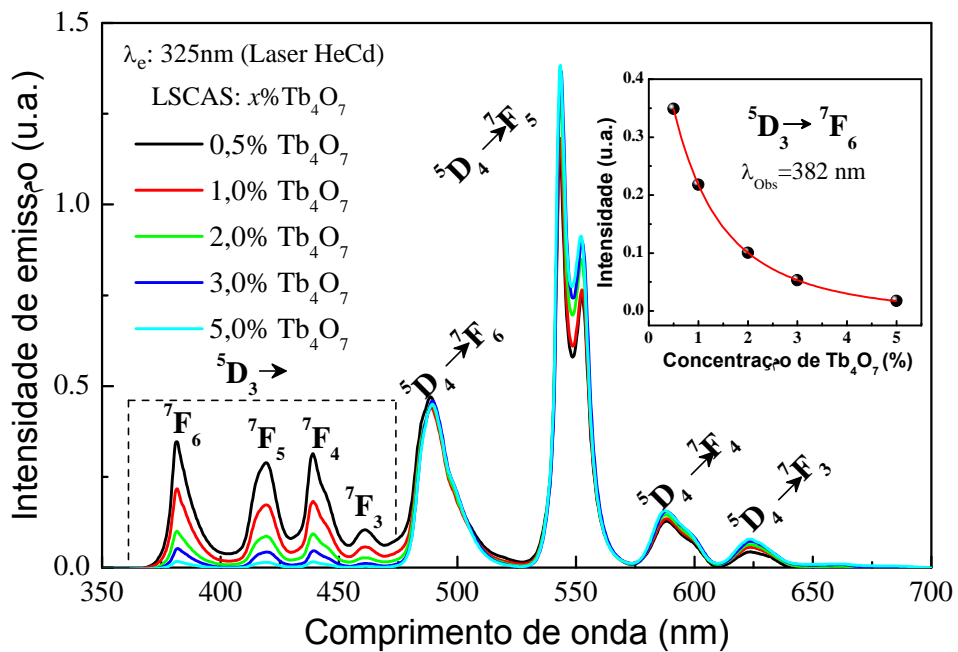


Figura 5.5: Espectros de luminescência do vidro LSCAS dopado com $x\%$ Tb^{3+} ($x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $5,0$), normalizado na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. No detalhe mostra-se as intensidades integradas das bandas nas regiões do UV-Azul em função da concentração de Tb^{3+} .

Na Figura 5.5 os espectros foram normalizados em 544 nm e pode-se perceber que as intensidades das emissões referentes às transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ decrescem consideravelmente com o aumento da concentração do íon. Também podemos observar o decréscimo da intensidade de emissão na região do ultravioleta com o aumento da concentração. Isto pode acontecer devido à existência de relaxação cruzada (${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ para ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$). As intensidades das emissões na região do visível são aproximadamente constantes.

A Figura 5.6 apresenta as curvas de decaimento da luminescência da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (544 nm), obtidas com excitação em 488 nm. Os valores do tempo de vida foram calculados integrando-se a curva de decaimento.

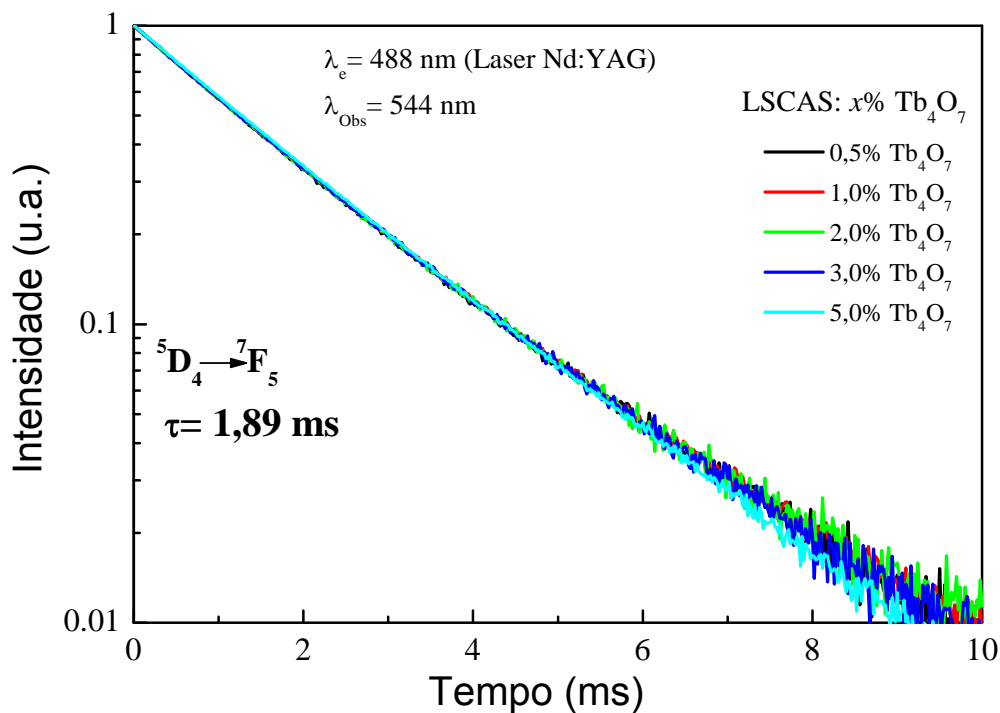


Figura 5.6: Curvas de decaimento temporal da luminescência da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (544 nm).

Os valores do tempo de vida a partir do nível 5D_4 são aproximadamente constantes para as diferentes concentrações de Tb^{3+} , dentro da barra de erro obteve-se o valor 1,89 ms. Isto ocorre porque o *gap* de energia entre os níveis 5D_4 e 7F_5 é grande, dificultando a ocorrência de decaimento pelo mecanismo multifônon.

A Figura 5.7 mostra que ao excitar as amostras com x%Tb³⁺ (x= 1.0, 2.0, 3.0 e 5.0) em 488 nm foi possível observar que os espectros de emissão apresentavam conversão ascendente de energia. Para interpretar estes resultados, a Figura 5.8 reapresenta o diagrama simplificado de níveis de energia do íon de Tb³⁺. Os níveis de energia são rotulados por |0⟩, estado fundamental ⁷F₆ da configuração eletrônica 4f⁸, ao |5⟩ correspondente a configuração eletrônica 4f⁷5d.

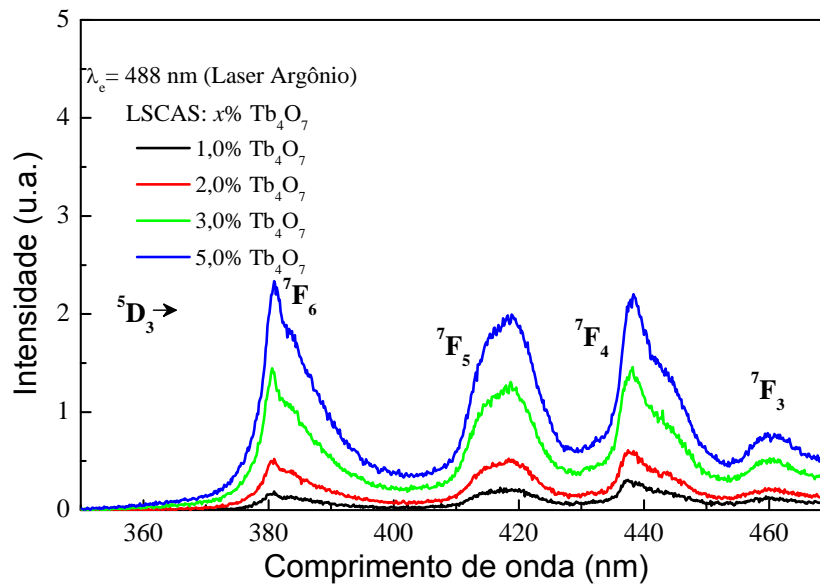


Figura 5.7: Espectro de emissão em função da concentração de Tb³⁺, com excitação em 488 nm.

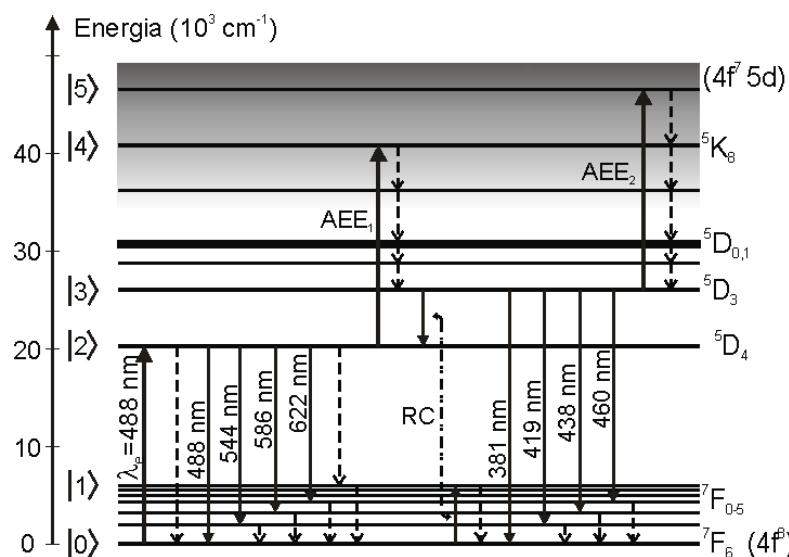


Figura 5.8: Diagrama de níveis de energia do íon de Tb³⁺ com a representação dos possíveis processos de transferência de energia. As setas sólidas indicam absorção e emissão estimulada. As setas tracejadas representam decaimentos radiativos e não radiativos [78].

Com o bombeio realizado em 488 nm pode-se assumir que a população do nível $4f^75d$ ocorre por mecanismo de absorção do estado excitado. Este processo envolve a excitação de um íon do estado fundamental para um estado intermediário. A partir desse estado outro fóton é absorvido, obtendo-se assim a excitação para um estado de maior energia. Em outras palavras, com a absorção do primeiro fóton do bombeio, o íon de Tb^{3+} é excitado do estado fundamental para o nível 5D_4 . Como observado acima, o tempo de vida do nível 5D_4 é longo e não depende da concentração de Tb^{3+} . Nesta condição, podem ocorrer dois mecanismos: o primeiro, é a emissão espontânea do nível 5D_4 para o nível 7F_j e o segundo, em especial devido ao tempo de vida longo, é a ocorrência de absorção do estado excitado (AEE_1) com a absorção de um segundo fóton de bombeio. Esse fóton atinge o nível 5K_8 da configuração eletrônica $4f^75d$, seguido por um decaimento não radiativo de 5K_8 para 5D_3 . Também devido ao tempo de vida longo do nível 5D_3 , pode ocorrer uma segunda absorção de estado excitado, AEE_2 , com o sistema sendo excitado para o nível $4f^75d$ e em seguida apresentando relaxação não radiativa para o nível 5D_3 . A partir deste nível 5D_3 pode haver conversão ascendente de energia do estado fundamental $4f^8$ envolvendo para tanto a relaxação cruzada $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ e $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$. Porém, observou-se que AEE leva o sistema a mecanismos com maior perda por calor a partir do nível $4f^75d$. Além disso, notou-se que as emissões de conversão ascendente de energia do nível 5D_3 são dependentes da AEE e conseqüentemente da seção de choque de absorção do estado excitado.

Por estas razões, nos pareceu desejável identificar e quantificar o calor gerado no sistema dopado com Tb^{3+} . Para medir o calor gerado propusemos a utilização da técnica de espelho térmico.

5.2. Espelho Térmico nos vidros LSCAS dopados com Tb^{3+}

Inicialmente é importante relembrar que o mecanismo de absorção de estado excitado depende da intensidade do laser de excitação e conseqüentemente da geometria do feixe. Desta forma, os parâmetros experimentais da montagem da técnica de ET foram escolhidos visando maximizar o efeito de AEE , por exemplo,

reduzindo o raio do feixe de excitação na amostra. As potências de excitação foram no intervalo de 0,05 a 1,5 W. A Figura 5.9 mostra alguns exemplos de transientes de ET em função da concentração de Tb^{3+} . Nesta figura a excitação foi em 488 nm e a potência $P_e = 0,3W$. Qualitativamente, podemos observar que com o aumento da concentração de Tb^{3+} há um aumento não linear no sinal de espelho térmico e através da amplitude desse sinal observamos que esse aumento não é linear com a concentração. Por esse motivo, provavelmente, algum efeito não linear está ocorrendo no sistema como mostram os ajustes a seguir.

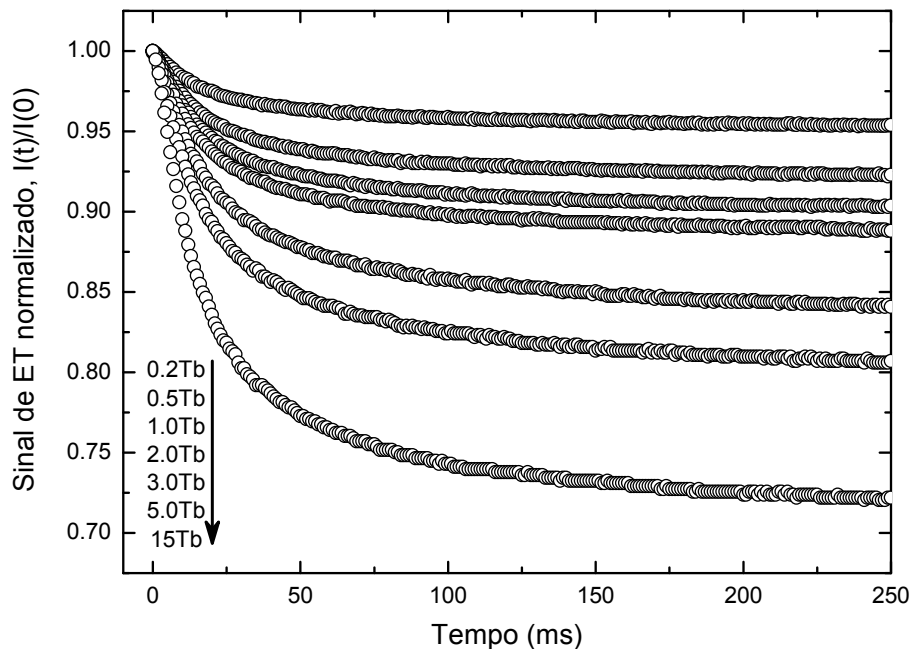


Figura 5.9: Transientes de ET normalizados para as amostras LSCAS dopadas com Tb^{3+} com $\lambda_e = 488nm$ e $P_e = 0,3W$.

A informação quantitativa é obtida por meio do ajuste dos transientes experimentais utilizando-se a equação (4.61) demonstrada no capítulo anterior. Os parâmetros geométricos da configuração experimental foram: $\omega_{1p} = (940 \pm 6) \mu m$, $V = 18,0$ e $\omega_{0e} = (84,0 \pm 0.6) \mu m$. Para maior clareza na apresentação, mostra-se na Figura 5.10 os ajustes realizados nos dados obtidos de três amostras, 0,2; 2,0 e 15% de térbio.

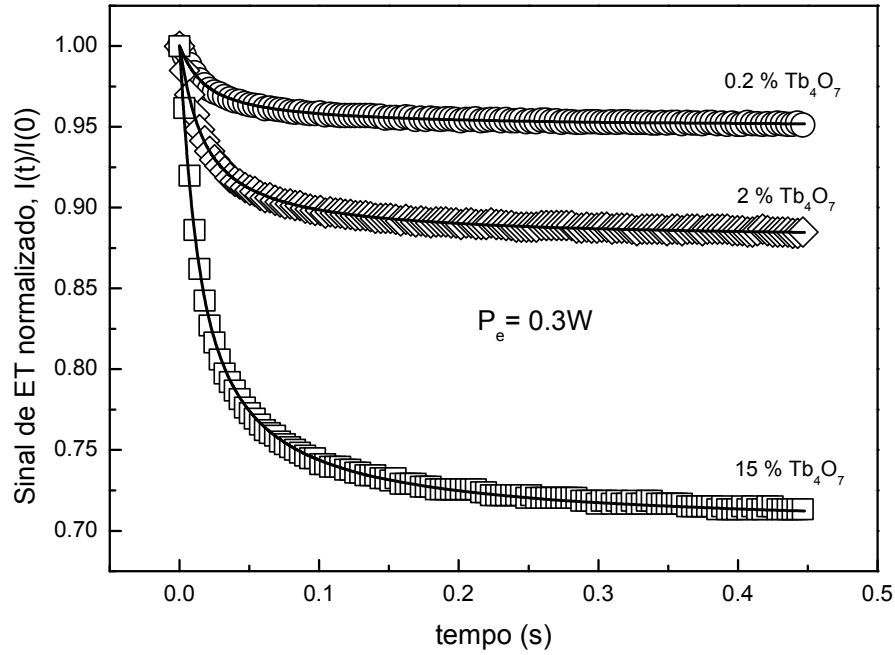


Figura 5.10: Transientes de ET normalizados e ajustados. $\lambda_e = 488nm$ e $P_e = 0,3W$. As linhas contínuas representam o ajuste com a Equação (5.1) para $I(t)$.

Como resultado do ajuste obtém-se o deslocamento de fase do laser de prova, induzido pelo efeito de espelho térmico, dado pela seguinte expressão [78],

$$\theta_{ET} = -\frac{P_e \alpha_T (1+\nu)}{\lambda_p k} (A_0 + A_{ion} \varphi), \quad (5.1)$$

em que θ_{ET} é o parâmetro relacionado com propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da amostra.

No ajuste da Figura 5.10 a amostra dopada com 15%Tb³⁺ forneceu $\theta_{ET} = -(0,55 \pm 0,02) \times 10^3 m^{-1}$ e $D = (4,6 \pm 0,4) \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$.

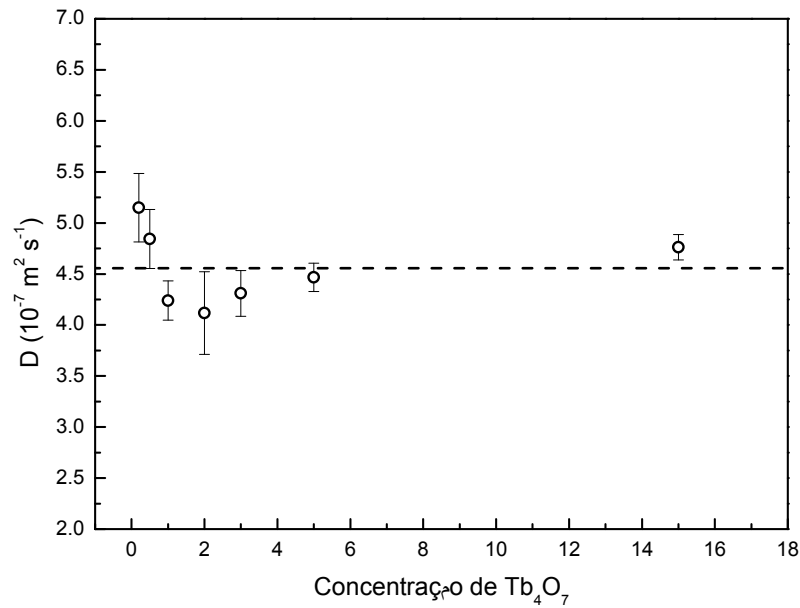


Figura 5.11: Difusividade em função da concentração de Tb^{3+} .

A difusividade térmica, Figura 5.11, foi aproximadamente constante com a concentração de dopante e o valor médio foi de $(4,6 \pm 0,4) \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$. O parâmetro θ_{ET} , mostrado na Figura 5.12, apresentou um comportamento não linear com a potência de excitação.

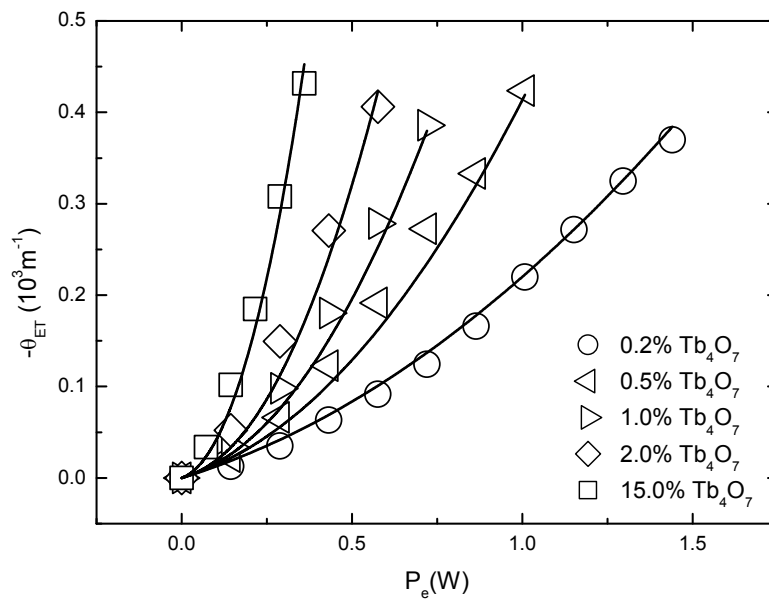


Figura 5.12: Amplitude do sinal de espelho térmico, θ_{ET} , em função da potência de excitação, para diferentes concentrações de Tb^{3+} .

Esta não linearidade provavelmente está relacionada com efeitos de absorção do estado excitado, relaxação cruzada e transferência de energia. Como pode ser observado no diagrama de níveis do íon Tb^{3+} pode haver transições não radiativas por diversas rotas ao longo dos possíveis estados excitados.

A quantificação absoluta dos mecanismos de relaxação demanda avaliação da geração de calor nas amostras. Desta forma, o entendimento do comportamento da amplitude θ_{ET} medido com a técnica de ET requer a descrição das transições radiativas e não radiativas induzidas após a excitação dos íons de Tb^{3+} em 488 nm. O parâmetro φ está relacionado com o calor gerado na amostra por unidade de tempo e volume, e é responsável por todas as transições não radiativas neste sistema.

Para quantificar o calor liberado nos processos de excitação modelamos os processos de absorção do estado excitado e as equações de taxa são resolvidas no estado estacionário em termos das constantes de relaxação. A espectroscopia de espelho térmico é caracterizada por descrever o deslocamento da superfície da amostra causado pela excitação com um laser. Este deslocamento é da ordem de alguns nanômetros. Para modelá-lo, as equações lineares descrevem as densidades de população relativa, N_i , dos níveis de $|0\rangle$ a $|5\rangle$ mostradas no diagrama de níveis de energia do íon de Tb^{3+} apresentado na Figura 5.8. Estas equações devem ser escritas em termos das taxas de transição. Assumimos que as densidades de população $N_5 = N_4 = N_1 \approx 0$ porque os valores do tempo de relaxação não radiativo de $|5\rangle \rightarrow |4\rangle \rightarrow |3\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ são muito curtos, permitindo simplificar o sistema de equação de taxa, como,

$$\dot{N}_0 = -R_1 N_0 + N_2 \tau_2^{-1} + \eta_3 \tau_3^{-1} N_3, \quad (5.2)$$

$$\dot{N}_2 = R_1 N_0 - R_2 N_2 - N_2 \tau_2^{-1} + (1 - \eta_3) \tau_3^{-1} N_3 \quad (5.3)$$

e

$$\dot{N}_3 = R_2 N_2 - N_3 \tau_3^{-1} \quad (5.4)$$

O tempo de vida experimental τ_j de um estado excitado $|j\rangle$ é dado por

$$\tau_2^{-1} = W_2^{rad} + W_{21}^{mf} \quad (5.5)$$

e

$$\tau_3^{-1} = W_3^{rad} + W_{32}^{mf} + W^{RC}, \quad (5.6)$$

em que $W_j^{rad} = \tau_{rad,j}^{-1}$ é a probabilidade de transição radiativa do nível $|j\rangle$, W_{ji}^{mf} é o decaimento multifônon não radiativo do nível $|j\rangle$ para o nível $|i\rangle$, e W^{RC} é a relaxação cruzada dos níveis $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ para os níveis $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, que é dependente da concentração do íon. Devido à grande diferença de energia entre os níveis $|3\rangle$ e $|2\rangle$, e $|2\rangle$ e $|1\rangle$, transições não radiativas entre esses níveis são minimizadas e assim pode-se aproximar $W_{32}^{mf} \approx W_{21}^{mf} \approx 0$, resultando em uma eficiência quântica de luminescência do nível 5D_4 $\eta_2 \approx 1$. A taxa de bombeio do estado fundamental é R_1 , e as taxas de bombeio do estado excitado são R_2 (AEE_1) e R_3 (AEE_2). Estas taxas dependem das seções de choque de absorção dos estados fundamental (σ_{02}) e excitado (σ_{24} e σ_{35}) e da intensidade do feixe de excitação, $I = 2P_e / (\pi\omega_e^2)$. $R_1 = \sigma_{02}I / E_e$, $R_2 = \sigma_{24}I / E_e$ e $R_3 = \sigma_{35}I / E_e$, respectivamente [88]. $E_e = hc / \lambda_e$ é a energia do fóton de excitação.

A absorção nesse processo assume a AEE e o coeficiente de absorção total é escrito em função da seção de choque e da concentração do íon, dada por: $A_{ion} = \sigma_{02}N_0 + \sigma_{24}N_2 + \sigma_{35}N_3$. Consequentemente, a carga térmica fracionada φ é definida como a razão entre a potência de aquecimento e a potência absorvida, assim

$$\varphi = 1 - \left(N_2 E_2 \eta_2 \tau_2^{-1} + N_3 E_3 \eta_3 \tau_3^{-1} \right) / \left[(R_1 N_0 + R_2 N_2 + R_3 N_3) E_e \right], \quad (5.7)$$

em que $E_j = hc / \langle \lambda_{j0} \rangle$ é a energia média de emissão de fóton, com $\langle \lambda_{j0} \rangle$ representando o comprimento de emissão médio de emissão de $|j\rangle \rightarrow |0\rangle$. O último termo em φ considera a emissão de $|2\rangle$ e $|3\rangle$ para o estado fundamental, e $\eta_3 = \tau_3 / \tau_{rad,3}$ é a eficiência quântica de fluorescência do nível 5D_3 , com $\tau_{rad,3}$ descrevendo seu tempo de vida radiativo.

As equações de (5.2) a (5.4) são resolvidas no estado estacionário, $\dot{N}_j = 0$, junto com a condição de conservação do íon, $N_0 + N_2 + N_3 = N_T$, em que N_T é a densidade de população total, levando a

$$N_0 = (1 + R_2 \eta_3 \tau_2) N_T f^{-1}, \quad (5.8)$$

$$N_2 = (R_1 \tau_2) N_T f^{-1} \quad (5.9)$$

e

$$N_3 = (R_1 R_2 \tau_3 \tau_2) N_T f^{-1}, \quad (5.10)$$

com $f = 1 + \tau_2 (R_1 + R_2 \eta_3 + R_1 R_2 \tau_3)$. Dessa forma, θ_{ET} pode ser reescrito como,

$$\theta_{ET} = \theta_b P_e + \theta_0 \left\{ [R_1 N_0 + R_2 N_2 + R_3 N_3] \frac{1}{\lambda_e} - \left(N_2 \eta_2 \frac{\tau_2^{-1}}{\lambda_2} + N_3 \eta_3 \frac{\tau_3^{-1}}{\lambda_3} \right) \right\}, \quad (5.11)$$

onde $\theta_b = \alpha_T (1 + \nu) A_b / (\lambda_p k)$ é a contribuição da matriz vítrea sem dopante, $\theta_0 = \alpha_T (1 + \nu) \pi \omega_0^2 h c / (2 \lambda_p k)$, h é a constante de Planck, e c a velocidade da luz no vácuo. θ_{ET} envolve diversos parâmetros físicos da amostra. Medidas experimentais de tempo de vida τ_2 e τ_3 foram realizadas excitando as amostras em 488nm e 325nm, respectivamente. Por exemplo, o tempo de vida do nível 5D_4 foi aproximadamente constante com a concentração de Tb^{3+} , $\tau_2 = (1,89 \pm 0,03) ms$.

Usando os parâmetros listados na Tabela 3 e os valores de θ_{ET} , φ e A_{ion} , o ajuste mostrado na Figura 5.12 forneceu a eficiência quântica de fluorescência dos níveis 5D_4 e 5D_3 (η_2 e η_3 , respectivamente), os valores do tempo de vida radiativo de 5D_4 e 5D_3 ($\tau_{rad,2}$ e $\tau_{rad,3}$, respectivamente), e a seções de choque de absorção do estado excitado, σ_{24} e σ_{35} .

Tabela 3: Propriedades termo-ópticas da amostra.

ν		0,23	[91] ²
A_0	(m^{-1})	$10,0 \pm 0,2$	Medido
τ_2	(ms)	$1,89 \pm 0,03$	Medido
$\langle \lambda_{30} \rangle$	(nm)	381 ± 2	Medido
$\langle \lambda_{20} \rangle$	(nm)	544 ± 2	Medido
D	($10^{-7} m^2 s^{-1}$)	$4,6 \pm 0,4$	Ajustado
α_T	($10^{-6} K^{-1}$)	7,5	[90] ³
k	($Wm^{-1} K^{-1}$)	1,1	[91] ⁴
σ_{02}	($10^{-27} m^2$)	$9,6 \pm 0,1$	Calculado ⁵
σ_{24}	($10^{-23} m^2$)	3,7	Ajustado
σ_{35}	($10^{-22} m^2$)	2,4	Ajustado

As linhas contínuas na Figura 5.12 representam os ajustes dos dados experimentais com θ_{ET} . As seções de choque de absorção do estado excitado foram obtidas do ajuste e estimadas como $\sigma_{24} = 3,7 \times 10^{-23} m^2$ e $\sigma_{35} = 2,4 \times 10^{-22} m^2$. Estes valores são em torno de 3 a 4 ordens de grandeza maiores do que a seção de choque de absorção do estado fundamental. Estas transições ressonantes ocorrem devido à proximidade entre os níveis ${}^5D_4 / {}^5D_3$ e o $4f^7 5d$, que aumenta a probabilidade de transição [89].

² Dados obtidos da literatura.

³ Dados obtidos da literatura.

⁴ Dados obtidos da literatura.

⁵ Valor obtido de $\sigma_{02} = A_e / N_{Tb}$ utilizando os valores para as amostras dopadas com Tb^{3+} . A_e é o coeficiente de absorção óptica e N_{Tb} o número de $ions/cm^3$.

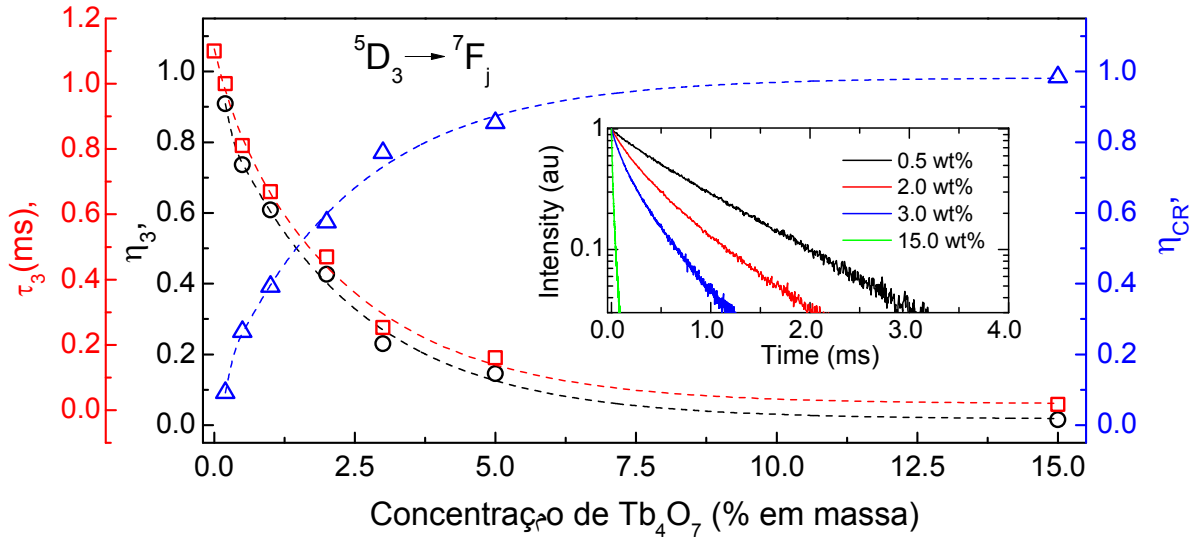


Figura 5.13: Eficiência quântica de fluorescência (η_3) e tempo de vida (τ_3) da transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$, e eficiência de relaxação cruzada (η_{RC}) em função da concentração de Tb^{3+} . O detalhe mostra as intensidades de decaimento. As linhas tracejadas são guias visuais.

O nível 5D_3 mostrou ter uma eficiência quântica de luminescência dependente da concentração do dopante, como mostra a Figura 5.13. Como definido, $\eta_3 = 1 - \tau_3 W^{RC}$ depende principalmente da relaxação cruzada de ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ para ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$. Os dados mostram uma diminuição de η_3 com a concentração de térbio que vai de $\eta_3 = 0,91 \pm 0,05$ para $x = 0,2\%$ a $\eta_3 = 0,02 \pm 0,01$ para $x = 15,0\%$, que está relacionada com a diminuição do tempo de vida de emissão do nível 5D_3 para o estado fundamental. Além disso, o tempo de vida radiativo foi estimado ser $\tau_{rad,3} = 1100 \mu s$. O tempo de vida experimental variou de $\tau_3 = 1000 \mu s$ para $x = 0,2\%$ a $\tau_3 = 17 \mu s$ para $x = 15,0\%$, medido a partir de decaimento da luminescência. A dependência da concentração de τ_3 é apresentada na Figura 5.13, apresentando excelente concordância com as medidas de ET. A forte variação do parâmetro τ_3 bem como do η_3 pode ser explicada pelo aumento da eficiência de relaxação cruzada, diminuindo a população de ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ com a diferença de energia sendo absorvida pelos múltiplos estados fundamentais (${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_1$). A eficiência de relaxação cruzada $\eta_{RC} = \tau_3 W^{RC}$ também é apresentada na Figura 5.13. Pode-se ver que conforme a concentração aumenta, η_{RC} tende a unidade e o decaimento não

radiativo se torna o efeito dominante sobre as propriedades luminescentes da amostra.

Embora as medidas de luminescência forneçam uma descrição clara das transições eletrônicas e processos de relaxamento durante a excitação laser, efeitos de aquecimento da amostra não são facilmente observados. Neste caso, o método de espelho térmico tem provado ser uma valiosa ferramenta para medir a geração de calor induzida via laser. Estudos recentes [74] mostraram que a emissão laser de ondas contínuas em fibras de fluoreto dopadas com Tb^{3+} tem demonstrado ser extinta por laser de bombeio de alta potência. Isto poderia ser relacionado à deterioração do fenômeno de absorção do estado excitado revelada pelo experimento de espelho térmico.

5.3. Vidros LSCAS dopados com Tb^{3+} - Yb^{3+}

A Figura 5.14 mostra o espectro de emissão em 544 nm da amostra dopada com 2% de $Tb_4O_7 + x\%$ Yb_2O_3 . O detalhe mostra a diminuição desta emissão em 544 nm devido ao processo de co-dopagem da amostra com Yb_2O_3 . Este comportamento da emissão demonstra haver transferência de energia dos íons de Tb^{3+} para o de Yb^{3+} , que resulta na geração de conversão descendente de energia.

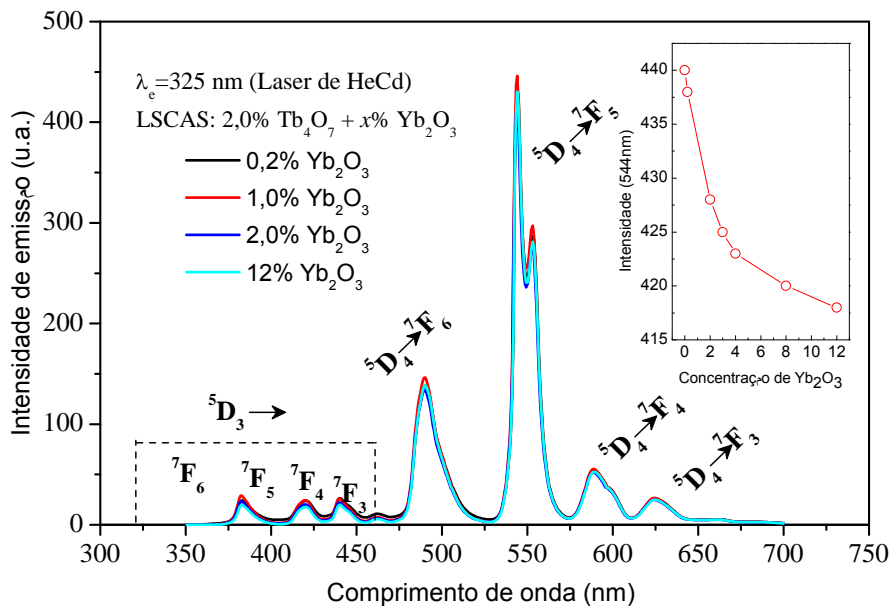


Figura 5.14: Espectro de emissão do vidro LSCAS dopado com 2% de $Tb_4O_7 + x\%$ Yb_2O_3 . O detalhe mostra o decréscimo da emissão em 544 nm dessas amostras.

A Figura 5.15 mostra os espectros de emissão na região do infravermelho próximo das amostras co-dopadas com Tb^{3+} e Yb^{3+} . A excitação foi realizada em 488nm. Ao contrário do observado na figura anterior, nota-se um aumento da intensidade de emissão dos íons de Yb^{3+} na região desde 980 até 1100 nm. O detalhe da figura mostra que este aumento é não linear. Este resultado comprova que o processo de co-dopagem permite obter conversão descendente de energia com aumento da emissão em torno de 980 nm. Este efeito é de especial interesse para melhorar a eficiência das atuais células solares a base de silício, uma vez que o *gap* de energia do silício ocorre nesta faixa espectral. Ou seja, os íons de Tb^{3+} funcionam como sensibilizadores absorvendo a energia solar na região do visível e ao induzir o processo de conversão descendente de energia via Yb^{3+} proporciona aumento de emissão no IR, com possibilidade de proporcionar maior eficiência para as células solares atuais. Isso é a razão pelo qual há transferência do Tb^{3+} para o Yb^{3+} . Já que a absorção é dada pelo Tb^{3+} , então esse aumento na emissão do Yb^{3+} se dá a esse processo de transferência do Tb^{3+} para o Yb^{3+} , ou seja, aumenta a concentração de Yb^{3+} , aumenta a emissão na linha do Yb^{3+} em torno de 1000 nm.

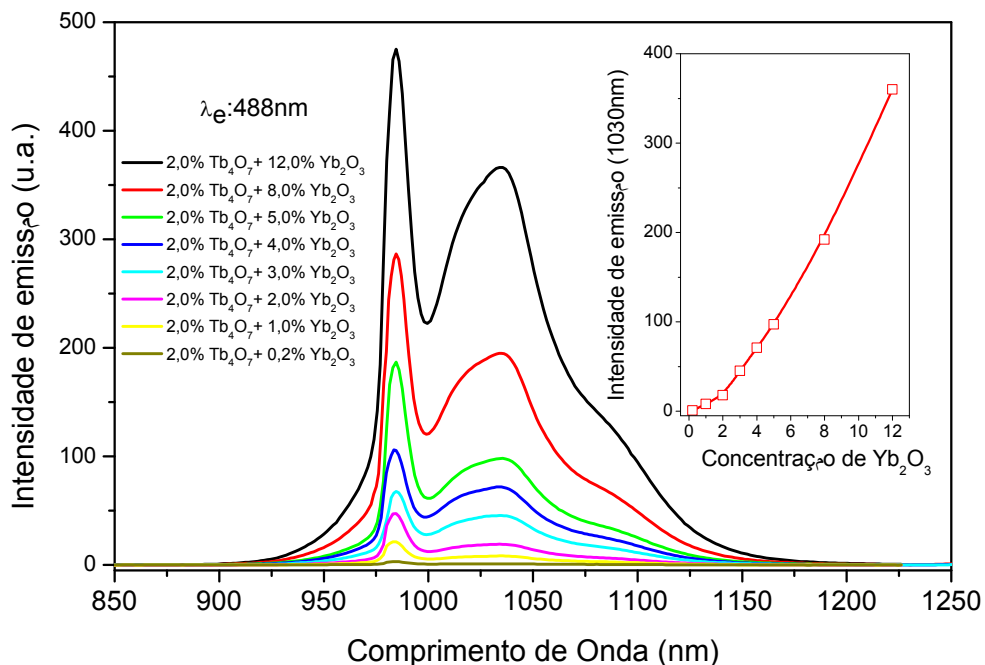


Figura 5.15: Espectro de emissão no infravermelho em função da co-dopagem com Yb_2O_3 . A excitação foi em 488 nm.

Para ilustrar esta dependência, a Figura 5.16 mostra o comportamento da emissão em 1030 nm em relação ao quadrado da concentração de Yb_2O_3 . Nota-se que há um comportamento linear até aproximadamente 5% de Yb_2O_3 , sugerindo que talvez esta seja a região de concentração de maior eficiência do processo de conversão descendente de energia. Essa não linearidade observada depois de 5% pode ser devido a outros fatores como interação íon-íon de Yb^{3+} já que a concentração aumenta.

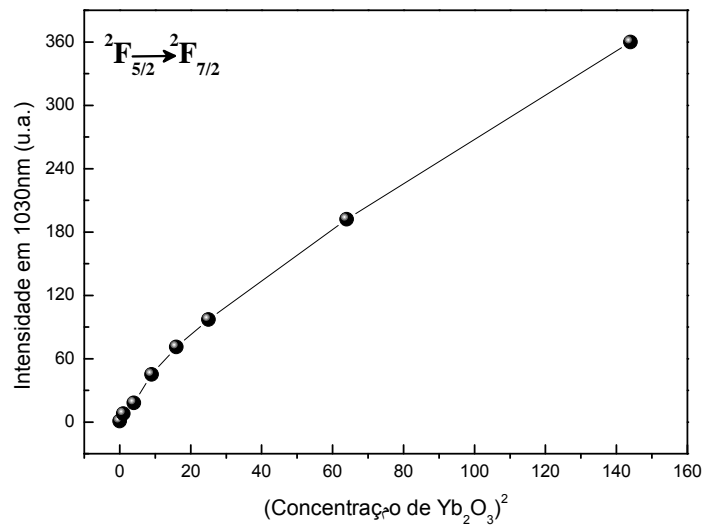


Figura 5.16: Variação de emissão em 1030 nm em função da concentração de Yb_2O_3 ao quadrado. Dado obtido da Figura 5.15.

A Figura 5.17 mostra o comportamento da intensidade de emissão em 1030 nm em função da potência de excitação. Isto foi realizado para duas amostras de concentrações de Tb^{3+} e Yb^{3+} , ilustrando que o coeficiente angular foi da ordem de 2,5. Dentro do erro experimental, este resultado sugere a ocorrência de absorção de um fóton em 488 nm e a emissão de dois fótons na região do IV. Ou seja, reforça que o processo de conversão descendente de energia ocorreu nestas amostras.

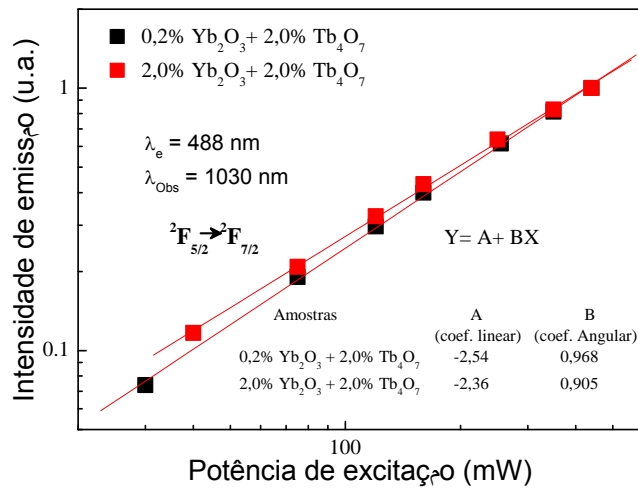


Figura 5.17: Intensidade de emissão em 1030 nm em função da potência de excitação.

A Figura 5.18 mostra o diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons de Tb^{3+} e de Yb^{3+} . Para as amostras co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+} os processos envolvidos são basicamente os mesmos para as amostras dopadas com Tb^{3+} mas adicionados dos processos de transferência de energia do íon de Tb^{3+} para os íons de Yb^{3+} . Como dito anteriormente, um primeiro fóton de bombeio (488 nm) é absorvido, com isso o íon de Tb^{3+} é excitado do estado fundamental para o nível 5D_4 . Pelo fato de o tempo de vida do nível 5D_4 ser longo e não depender da concentração de Tb^{3+} consideramos a ocorrência de dois mecanismos. O primeiro é a emissão espontânea do nível 5D_4 para o nível 7F_j e o segundo é a ocorrência de absorção do estado excitado (AEE_1) com a absorção de um segundo fóton de bombeio. Quando Yb^{3+} é adicionado, há indução de processos cooperativos de transferência de energia do nível 5D_4 dos íons de Tb^{3+} para o nível ${}^2F_{5/2}$ dos íons de Yb^{3+} . Com a absorção do estado excitado, um segundo fóton de bombeio excita o Tb^{3+} para o nível eletrônico $4f^7 5d$. O decaimento desse nível para o 5D_3 pode gerar dois fótons excitando o Yb^{3+} novamente. A partir do nível 5K_8 ocorre um decaimento não radiativo para 5D_3 que também possui um tempo de vida longo facilitando a ocorrência de uma segunda absorção de estado excitado, AEE_2 , alcançando o nível

$4f^7 5d$. Após relaxação não radiativa para o nível 5D_3 e a partir de então pode ocorrer relaxação cruzada entre $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ e $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$.

Como é bem conhecido [66] que a eficiência quântica de emissão do nível $^2F_{5/2}$ dos íons de Yb^{3+} é de aproximadamente 100%. Em termos de energia comparando-se a da excitação em 488 nm e da emissão final em torno de 980 nm, observa-se que este processo envolve a absorção de um fóton em 488 nm e a consequente emissão de dois fótons em 980 nm. Este é o processo denominado de conversão descendente de energia.

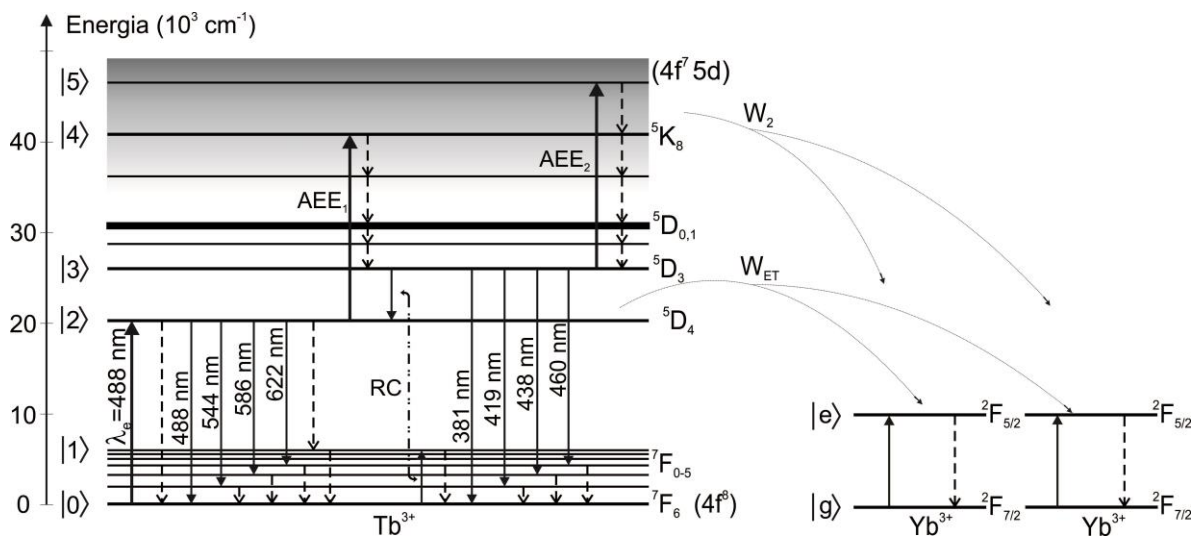


Figura 5.18: Diagrama de níveis de energia dos íons de Tb^{3+} e Yb^{3+} .

Para avaliar a eficiência deste processo de conversão descendente de energia é importante medir o calor gerado na amostra durante a excitação. Esta etapa foi realizada com medidas com a técnica de espelho térmico.

5.4. Espelho Térmico nos vidros LSCAS co-dopados com Tb^{3+} - Yb^{3+}

O mesmo procedimento usado nas medidas de espelho térmico nas amostras dopadas com Tb^{3+} foi adotado para as medidas nas amostras co-dopadas. A Figura 5.19 mostra alguns transientes para a mesma potencia de excitação variando a concentração de Yb^{3+} e mantendo fixa a concentração de Tb^{3+} . As linhas contínuas mostram os ajustes com a Eq. (5.1). Dos ajustes dos transientes, os parâmetros D

e θ_{ET} foram obtidos. A Figura 5.20 mostra que o valor da difusividade térmica ficou em torno de $(4,5 \pm 0,4) \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$ e manteve-se aproximadamente constante com a concentração de Yb_2O_3 .

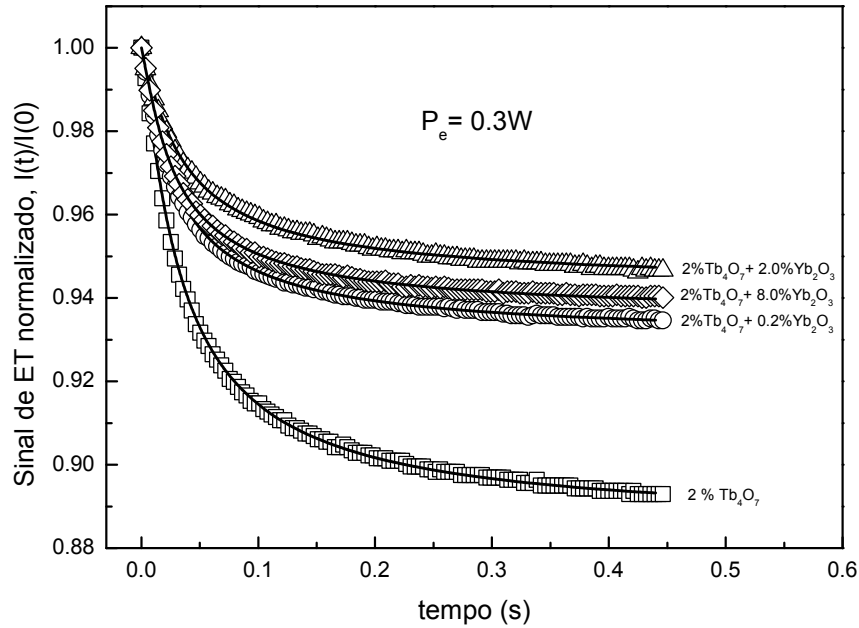


Figura 5.19: Transientes de ET normalizados e ajustados. $\lambda_e = 488nm$ e $P_e = 0,3W$. As linhas contínuas representam o ajuste com a Equação (5.1) para $I(t)$.

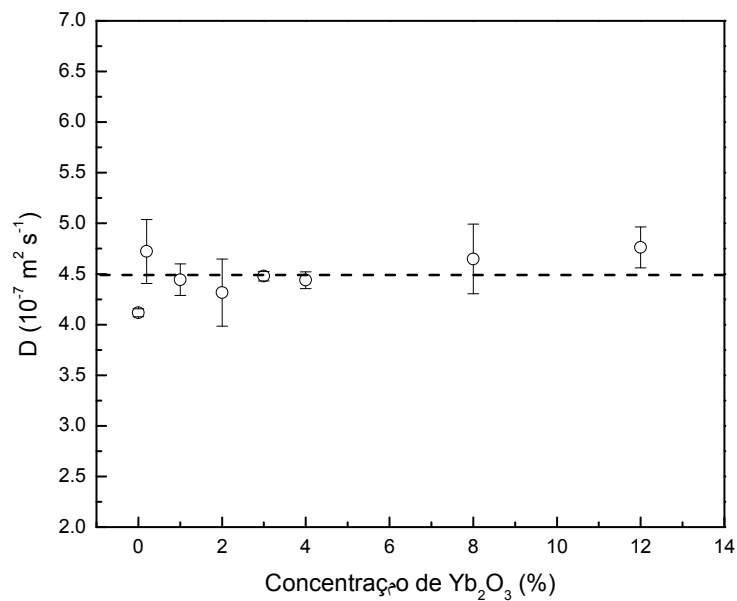


Figura 5.20: Difusividade em função da concentração de Yb_2O_3 .

A Figura 5.21 mostra o comportamento do parâmetro θ_{ET} em função da potência do laser de excitação e da concentração das amostras co-dopadas, mantendo fixa a concentração de Tb_4O_7 em 2% e co-dopando com diferentes concentrações de Yb_2O_3 . Assim como nas amostras dopadas com Tb_4O_7 , este parâmetro apresentou um comportamento não linear em função da potência de excitação e como dito anteriormente isto indica que o efeito de absorção do estado excitado está presente na amostra.

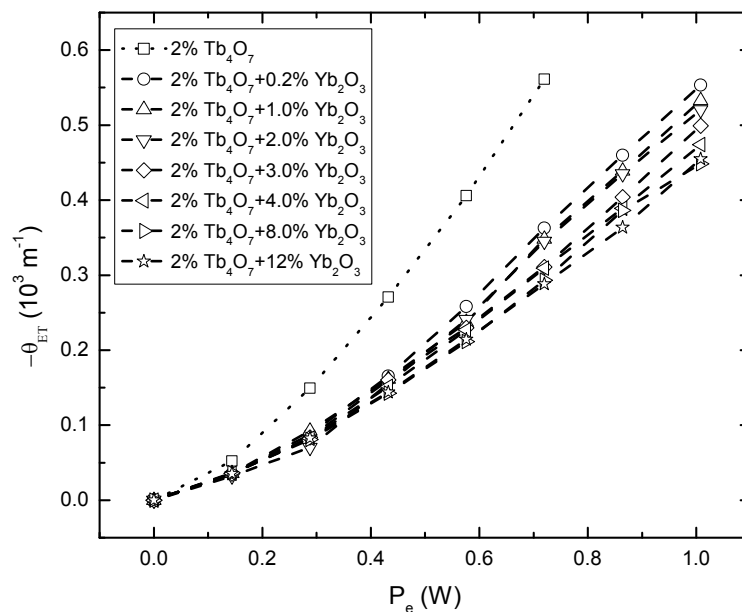


Figura 5.21: Comportamento do parâmetro θ_{ET} das amostras co-dopadas, em função da potência.

Nota-se para todas as concentrações de Yb_2O_3 que à medida que se inclui os íons de Yb^{3+} como co-dopante, o calor gerado na amostra diminui significativamente se comparado à amostra com 2% de Tb_4O_7 . Isso pode ser visto pela diminuição do parâmetro θ_{ET} com o aumento da concentração de Yb^{3+} .

À medida que a concentração de Yb_2O_3 é aumentada, o calor gerado na amostra se mantém bem menor se comparado a amostra sem Yb^{3+} , mesmo para o nível de dopagem até 12 % de Yb_2O_3 . Para altas concentrações de Yb^{3+} pode haver migração da energia entre os íons de Yb^{3+} , com pequena relaxação não radiativa e a geração de calor. Para ilustrar a evolução da geração de calor com a concentração, a Figura 5.22 mostra o comportamento do parâmetro $\varphi = \theta_{ET} \lambda_p k / (P_e A_e L)$ em função

da co-dopagem com Yb^{3+} . Observa-se que a partir de 4% de Yb^{3+} , a intensidade do calor gerado varia pouco.

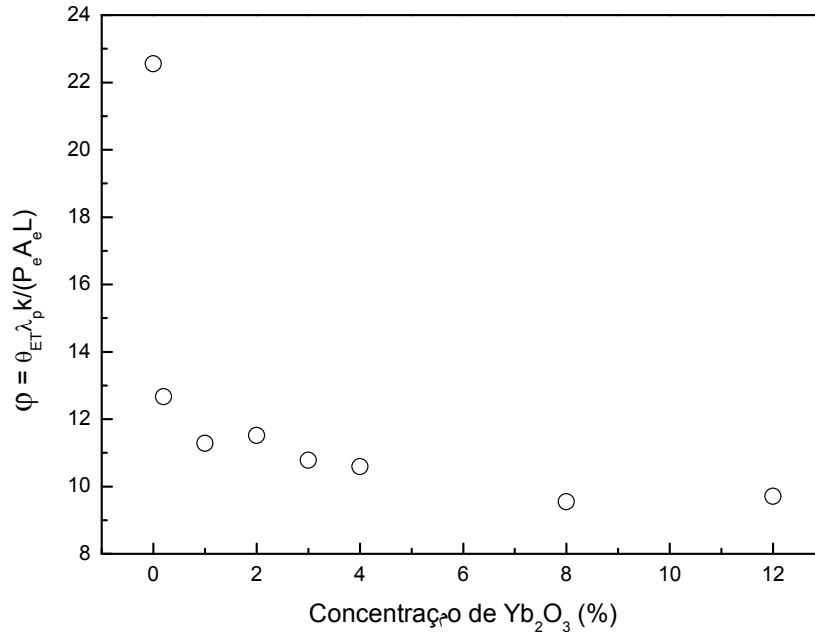


Figura 5.22: Comportamento do calor gerado nas amostras co-dopadas, em função da concentração de Yb_2O_3 .

Uma primeira rota para entender esse processo foi assumir que o calor gerado é menor então, o primeiro indício, é de que o processo de absorção de estado excitado está sendo suprimido, e por isso, deve haver transferência nas absorções de estado excitado para o íon Yb^{3+} além do fato de que a intensidade de emissão do nível 5D_4 também diminui então deve também ter transferência de energia do nível 5D_4 para o Yb^{3+} . Uma primeira tentativa para explicar a diminuição na geração de calor no sistema nós assumimos essas duas transferências, uma do nível 5D_4 e uma dessa $AEE2$. Todos os termos são os mesmos utilizados para as amostras dopadas com Tb^{3+} acrescidos do W_2 e W_{ET} que são as transferências da $AEE2$ e do nível 5D_4 . As outras constantes são as mesmas, lembrando apenas que as seções de choque foram obtidas dos dados anteriores para as amostras dopadas com Tb^{3+} .

Para as amostras co-dopadas com $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, assim como foi feito para as amostras dopadas com Tb^{3+} , é necessário reescrever as equações de taxa

considerando as transições radiativas e não radiativas após a excitação em 488 nm dos íons de Tb^{3+} para quantificar os processos de transferência de energia envolvidos assim como os mecanismos de relaxação para geração de calor (φ) e a amplitude θ_{ET} . Também é necessário descrever as densidades de população relativa dos níveis de energia dos íons envolvidos. Gostaríamos de ressaltar que o modelo aqui apresentado é apenas uma primeira tentativa de ajuste desses parâmetros.

As equações lineares descrevem as densidades de população relativa, N_i , dos níveis de $|0\rangle$ a $|5\rangle$ do diagrama de níveis de energia do íon de Tb^{3+} e de $|g\rangle$ a $|e\rangle$ do íon de Yb^{3+} mostrados na Figura 5.18. As equações devem ser escritas em termos das taxas de transição. Considerando que os tempos de relaxação não radiativos $|5\rangle \rightarrow |4\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ são muito curtos, as densidades de população $N_5 = N_1 \approx 0$, possibilitando reduzir o sistema de equação de taxa da seguinte forma para o Tb^{3+} e Yb^{3+} ,

$$\dot{N}_0 = -R_1 N_0 + N_2 \tau_2^{-1} + \eta_3 \tau_3^{-1} N_3 + W_2 N_4 + W_{ET} N_2, \quad (5.12)$$

$$\dot{N}_2 = R_1 N_0 - R_2 N_2 - N_2 \tau_2^{-1} + (1 - \eta_3) \tau_3^{-1} N_3 - W_{ET} N_2, \quad (5.13)$$

$$\dot{N}_3 = W_{43} N_4 - N_3 \tau_3^{-1} - R_3 N_3, \quad (5.14)$$

$$\dot{N}_4 = R_2 N_2 - W_{43} N_4 - W_2 N_4 + R_3 N_3 \quad (5.15)$$

e

$$\dot{N}_{|e\rangle} = W_{ET} N_2 - N_{|e\rangle} \tau_{|e\rangle}^{-1} + W_2 N_4. \quad (5.16)$$

$N_{|e\rangle}$ e $\tau_{|e\rangle}$ descrevem a população e o tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , respectivamente. O tempo de vida experimental τ_j de um estado excitado $|j\rangle$ é dado por

$$\tau_2^{-1} = W_2^{rad} + W_{21}^{mf} \quad (5.17)$$

e

$$\tau_3^{-1} = W_3^{rad} + W_{32}^{mf} + W^{RC} \quad (5.18)$$

Assim como para as amostras dopadas com Tb^{3+} , para as amostras co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+} , W_j^{rad} é a probabilidade de transição radiativa do nível $|j\rangle$, W_{ji}^{mf} é o decaimento multifônon não radiativo do nível $|j\rangle$ para o nível $|i\rangle$. Da mesma forma que para as amostras dopadas aqui ocorre W^{RC} que é a relaxação cruzada dos níveis $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ para os níveis $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, e que dependem da concentração do íon. Devido à grande diferença de energia entre os níveis $|3\rangle$ e $|2\rangle$, e $|2\rangle$ e $|1\rangle$, transições não radiativas entre esses níveis podem ser minimizadas e assim $W_{32}^{mf} \approx W_{21}^{mf} \approx 0$. A taxa de bombeio do estado fundamental é R_1 , e as taxas de bombeio do estado excitado são $R_2 (AEE_1)$ e $R_3 (AEE_2)$. W_{ET} e W_2 são as taxas de transferência de energia dos níveis ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ e $4f^7 5d \rightarrow {}^5D_3$ do Tb^{3+} , respectivamente, para os níveis ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} . $W_{ET,2} = \eta_{ET,2} / \tau_2$ e η_{ET} e η_2 representam as eficiências de transferência ET e 2 , respectivamente.

Como a absorção assume a AEE o coeficiente de absorção total é dada por: $A_{ion} = \sigma_{02}N_0 + \sigma_{24}N_2 + \sigma_{35}N_3$. Assim, a carga térmica fracionada φ é definida como a razão entre a potência de aquecimento e a potência absorvida como,

$$\varphi = 1 - \frac{N_2 E_2 \eta_2 \tau_2^{-1} + N_3 E_3 \eta_3 \tau_3^{-1} + W_{ET} N_2 (1 - \lambda_e / \lambda_{1e}) + W_2 N_4 (1 - \lambda_e / \lambda_{1e})}{(R_1 N_0 + R_2 N_2 + R_3 N_3) E_e}. \quad (5.19)$$

E_j é a energia média de emissão de fóton, com $\langle \lambda_{j0} \rangle$ representando o comprimento de emissão médio de emissão de $|j\rangle \rightarrow |0\rangle$. O segundo termo em φ considera a emissão de $|2\rangle$ e $|3\rangle$ para o estado fundamental, e η_3 é a eficiência quântica de fluorescência do nível 5D_3 . Os dois últimos termos levam em conta a transferência de energia do Tb^{3+} para o Yb^{3+} .

As equações de (5.12) a (5.16) são resolvidas considerando a conservação do íon $N_0 + N_2 + N_3 + N_4 = N_T$, sendo N_T é a densidade de população total. No estado estacionário, $\dot{N}_j = 0$, e assim,

$$N_0 = (N_i(W_{43} + W_{43}(W_{ET} + R_2\eta_3)\tau_2 + W_2(1 + (R_2 + W_{ET})\tau_2)(1 + R_3\tau_3))) / (W_{43} + R_1R_2\tau_2 + W_{43}(R_1 + W_{ET} + R_2\eta_3)\tau_2 + R_1R_2(R_3 + W_{43})\tau_2\tau_3 + W_2(1 + (R_1 + R_2 + W_{ET})\tau_2)(1 + R_3\tau_3)), \quad (5.20)$$

$$N_2 = (N_iR_1\tau_2(W_2 + W_{43} + R_3W_2\tau_3)) / (W_{43} + R_1R_2\tau_2 + W_{43}(R_1 + W_{ET} + R_2\eta_3)\tau_2 + R_1R_2(R_3 + W_{43})\tau_2\tau_3 + W_2(1 + (R_1 + R_2 + W_{ET})\tau_2)(1 + R_3\tau_3)), \quad (5.21)$$

$$N_3 = (N_iR_1R_2W_{43}\tau_2\tau_3 / (W_{43} + R_1R_2\tau_2 + W_{43}(R_1 + W_{ET} + R_2\eta_3)\tau_2 + R_1R_2(R_3 + W_{43})\tau_2\tau_3 + W_2(1 + (R_1 + R_2 + W_{ET})\tau_2)(1 + R_3\tau_3)), \quad (5.22)$$

$$N_4 = (N_iR_1R_2\tau_2(1 + R_3\tau_3)) / (W_{43} + R_1R_2\tau_2 + W_{43}(R_1 + W_{ET} + R_2\eta_3)\tau_2 + R_1R_2(R_3 + W_{43})\tau_2\tau_3 + W_2(1 + (R_1 + R_2 + W_{ET})\tau_2)(1 + R_3\tau_3)) \quad (5.23)$$

e

$$N_{|e\rangle} = (N_4W_2 + N_2W_{ET})\tau_{|e\rangle}. \quad (5.24)$$

Assim, a contribuição para θ_{ET} fica escrita como,

$$\theta_{ET} = \theta_b P_e + \theta_0 \left\{ \left[R_1N_0 + R_2N_2 + R_3N_3 + W_{ET}N_2 \left(1 - \frac{\lambda_e}{\lambda_{|e\rangle}} \right) + W_2N_4 \left(1 - \frac{\lambda_e}{\lambda_{|e\rangle}} \right) \right] \frac{1}{\lambda_e} - \left(N_2\eta_2 \frac{\tau_2^{-1}}{\lambda_2} + N_3\eta_3 \frac{\tau_3^{-1}}{\lambda_3} + N_{|e\rangle}\eta_{|e\rangle} \frac{\tau_{|e\rangle}^{-1}}{\lambda_{|e\rangle}} \right) \right\}, \quad (5.25)$$

com $\eta_{|e\rangle}$ descrevendo a eficiência quântica da fluorescência do nível $|e\rangle$ do Yb^{3+} .

A Figura 5.23 apresenta os valores de tempo de vida medidos do nível 5D_3 e eficiência de transferência de energia obtida com o ajuste de θ_{ET} com a Eq. (5.25) para as amostras co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+} . Vale ressaltar que as seções de choque de absorção de estado excitado do Tb^{3+} foram mantidas constantes nos ajustes usando os valores obtidos nos ajustes das amostras dopadas apenas com Tb^{3+} , como mostrado na seção anterior. A eficiência do nível do Yb^{3+} é de aproximadamente 100% e quando co-dopada, com a adição de Yb^{3+} , a gente observa uma eficiência que chega a ser de 140%, mostrando que essa absorção de dois fótons gera uma eficiência muito maior do que se a amostra fosse dopada

somente com Yb^{3+} . Esse resultado é muito importante e está de acordo com as medidas de tempo de vida do material mostrado em vermelho.

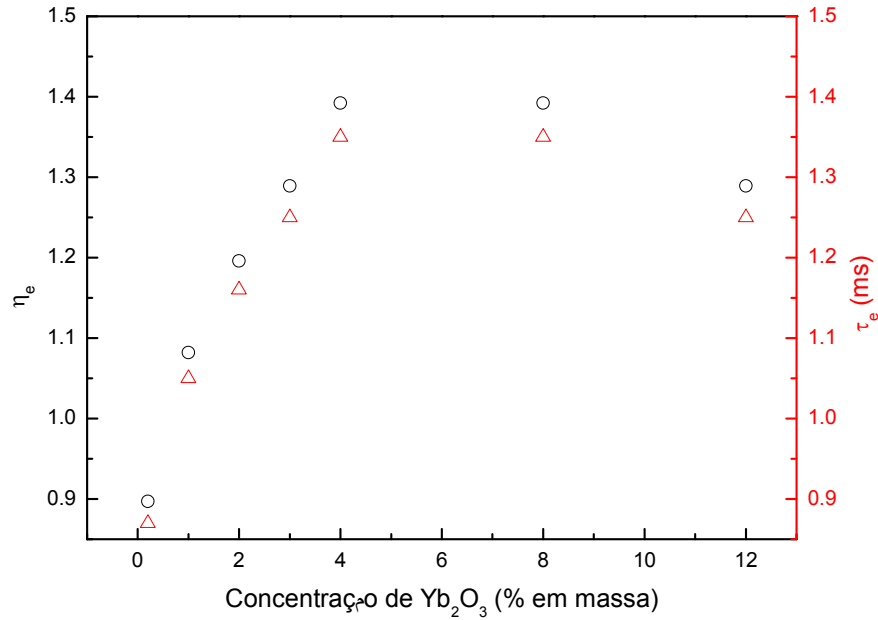


Figura 5.23: Eficiência de transferência de energia (η_e) e tempo de vida (τ_e) em função da concentração de Yb^{3+} .

Tabela 4: Propriedades termo-ópticas da amostra.

σ_{02}	$(10^{-27} m^2)$	$9,6 \pm 0,1$	Calculado ⁶
σ_{24}	$(10^{-23} m^2)$	3,7	Ajustado ⁷
σ_{35}	$(10^{-22} m^2)$	2,4	Ajustado ⁸
$\lambda_{ e\rangle}$	nm	1030	Medido
$\tau_{3,Tb}$	μs	469	Medido
$\tau_{3R,Tb}$	μs	1100	Calculado ⁹
η_{TE}		0.9	Ajustado
η_2		0.99	Ajustado

⁶ Valor obtido de $\sigma_{02} = \frac{A_e}{N_{Tb}}$ utilizando os valores para as amostras dopadas com Tb^{3+} . A_e é o coeficiente de absorção óptica e N_{Tb} o número de ions/cm^3 .

⁷ Dados tirados da seção com os resultados das amostras dopadas com Tb^{3+} .

⁸ Dados tirados da seção com os resultados das amostras dopadas com Tb^{3+} .

⁹ Dados tirados da seção com os resultados das amostras dopadas com Tb^{3+} .

Para as amostras co-dopadas supõe-se que ocorre um aumento da eficiência de relaxação cruzada indicando uma diminuição de população do nível 5D_3 para o nível 5D_4 . Outra suposição é de que com o aumento da concentração a eficiência de relaxação cruzada tende a unidade tornando o decaimento não radiativo o efeito dominante.

É importante ressaltar que para que ocorra a transferência W_2 é possível que ocorra uma diminuição no tempo de vida do nível 5D_3 . Para mostrar esse efeito são necessárias medidas de tempo de vida que ficarão para trabalhos futuros.

Estes resultados mostram que a técnica de espelho térmico permitiu determinar o processo de geração de calor nas amostras co-dopadas, uma informação importante para se avaliar a eficiência do processo de conversão descendente de energia.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho a geração de calor em experimentos de espelho térmico induzida via laser foi modelada e aplicada para caracterizar amostras dopadas com Tb_4O_7 e co-dopadas com Tb_4O_7 e Yb_2O_3 . As seções de choque de absorção do estado excitado foram mais do que três ordens de magnitude maiores do que a do estado fundamental. A eficiência quântica de luminescência das transições radiativas ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ foi próxima da unidade e verificou-se uma diminuição com a concentração de Tb^{3+} para a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$. A eficiência de relaxação cruzada foi calculada e considerada ser dominante sobre as propriedades luminescentes quando a concentração foi aumentada. A codopagem com Yb_2O_3 induziu um decréscimo no calor gerado na amostra, mostrando uma eficiência no processo de transferência de energia entre os íons. As eficiências de transferência foram calculadas e um aumento na emissão em 980 nm do Yb^{3+} foi observado com a adição de Yb_2O_3 nas amostras codopadas. Mostramos que a espectroscopia de espelho térmico permite a determinação da eficiência quântica do estado excitado de transições difíceis de serem quantificadas por meio de experimentos de espectroscopia convencionais. Medimos o calor gerado nas amostras co-dopadas e os resultados mostraram que ocorre a conversão descendente de energia indicando que este material pode ser utilizado como sensibilizador com o intuito de melhorar a eficiência das células solares de silício. Além disso, os resultados apresentados aqui demonstraram que a espectroscopia de espelho térmico resolvido no tempo pode ser usada como uma ferramenta analítica muito sensível para medidas quantitativas de processos de relaxação em materiais fluorescentes.

Apêndice A

Comandos de Ajuste: Espelho Térmico

O software Mathematica 7.1 é utilizado para o ajuste de dados. A Figura A.1 mostra os comandos padrões utilizados para ajustar os dados.

```
(**** Espelho Térmico - Modelo Finito ****)

φET[θET_, m_, t_, tc_, V_, ω0e_, L_] :=
  θET NIntegrate[ ( (-1 + Cosh[L α]) / (L α + Sinh[L α]) ) ( 4 / α^2 ( e^(-1/8 α^2 ω0e^2) - e^(-α^2 ω0e^2 (2 t + tc) / 8 tc) ) ) ( BesselJ[0, sqrt[m g ω0e α] - 1] , {α, 0, 120 000} , AccuracyGoal -> 9]

U[θET_, m_, t_, tc_, V_, ω0e_, L_] := NIntegrate[ Exp[-(1 + i V) g - i φET[θET, m, t, tc, V, ω0e, L]] , {g, 0, 20} , AccuracyGoal -> 7]

Int[θET_, m_, V_, t_, tc_, ω0e_, L_] := Abs[U[θET, m, t, tc, V, ω0e, L]]^2 / Abs[-i / .i.V]^2

AjusteET[dados_, m_, V_, θ0_, tc0_, ω0e_, L_] :=
  NonlinearModelFit[dados, Int[θET, m, V, t, tc, ω0e, L], {{θET, θ0}, {tc, tc0}}, t, AccuracyGoal -> 6][\"BestFitParameters\"]
```

- φET - Diferença de fase gerada na frente de onda (Eq 4.59);
- θET - Parâmetro relacionado com as propriedades ópticas, térmicas e mecânicas (Eq. 4.61);
- m - Parâmetro geométrico do arranjo experimental ($m = (\omega_1 p / \omega_0 e)^2$);
- tc - Tempo térmico característico de formação do ET;
- ω0e - raio do feixe de excitação na amostra;
- ω1p - raio do feixe de prova na amostra;
- L - Espessura da amostra;
- U - Amplitude do campo elétrico do feixe de prova incidente no fotodetector (Eq. 4.56);
- V - Parâmetro geométrico do arranjo experimental (Eq. 4.58);
- Int - Intensidade do centro do feixe monitorado (Eq. 4.63);
- AjusteET - Comandos de entrada para o ajuste dos dados. Fornece θET e tc;

Figura A.1: Comandos básicos do Mathematica 7.1 para ajuste de dados.

A figura A.2 mostra um transiente ajustado para a amostra dopada com 2% Tb^{3+} utilizando os comandos básicos do Mathematica 7.1.

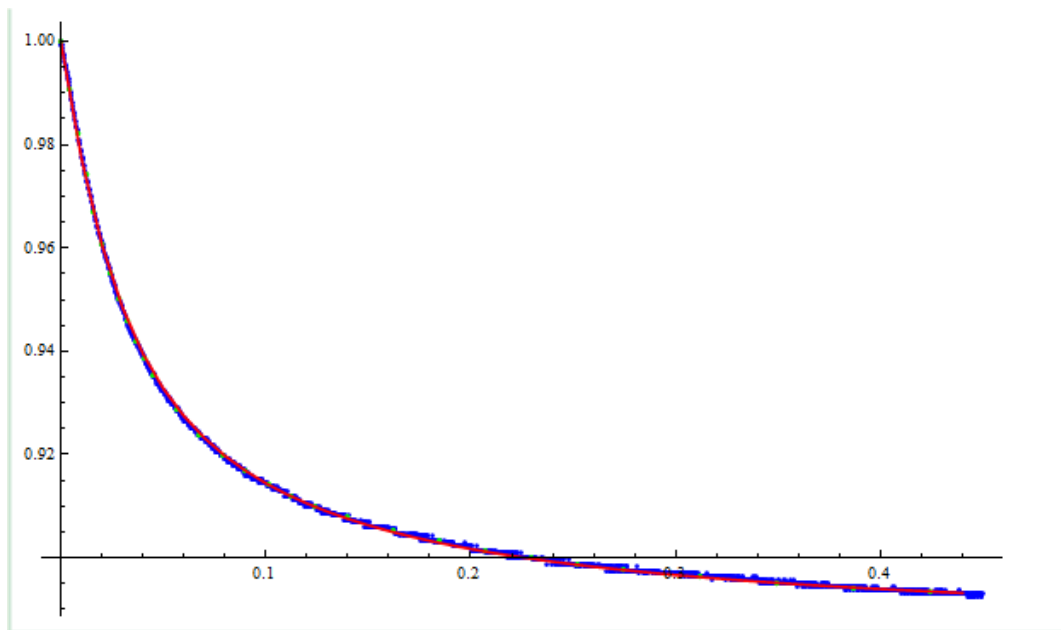


Figura A.2: Sinal transiente normalizado e ajustado para a amostra vítrea LSCAS dopada com 2% de Tb^{3+} com $\lambda_e = 488nm$ e $P_e = 0,3W$ utilizando os comandos básicos do Mathematica 7.1 para ajuste dos dados. A linha contínua representa o ajuste para $I(t)$.

Apêndice B

$$\theta/P$$

O software Mathematica 7.1 é utilizado para o ajuste de dados. A Figura B.1 mostra os dados ajustados de theta em função da potência para as amostras LSCAS dopadas com Tb^{3+} . Na figura podemos observar que os dados de cada amostra foram deslocados para melhor visualização.

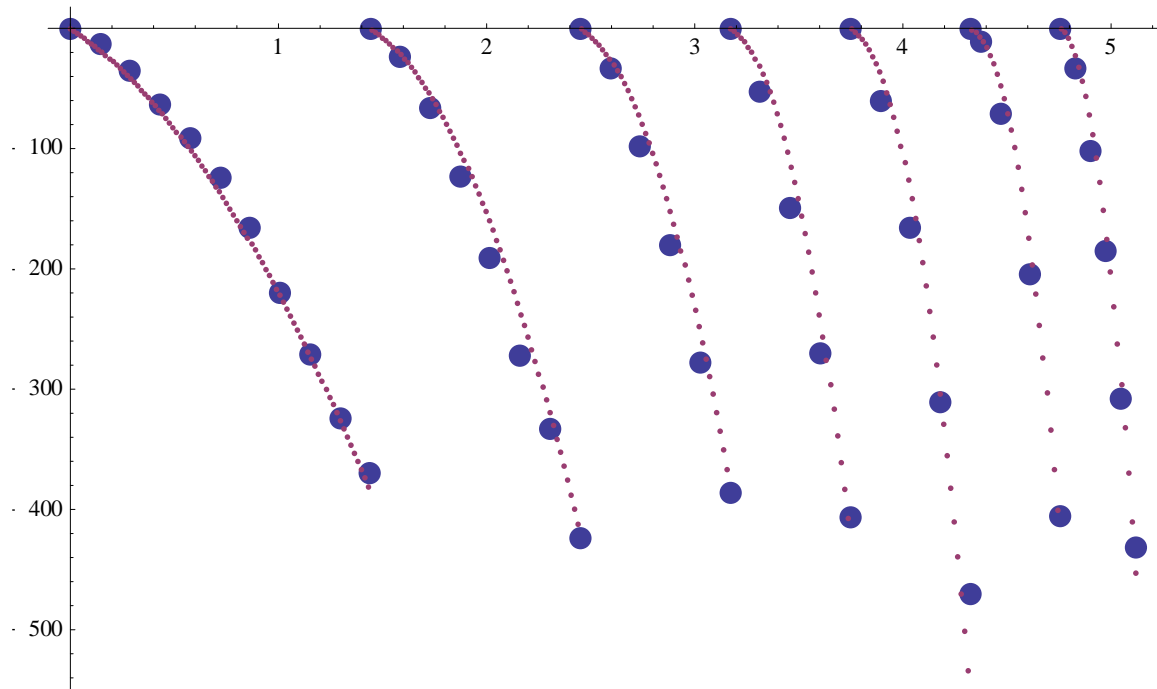


Figura B.1: Ajuste de theta em função da potência para as amostras LSCAS dopadas com Tb^{3+} .

Referências Bibliográficas

- [1] D. P. Almond and Patel, *Photothermal Science and Techniques*, London: Chapman & Hall, (1996).
- [2] I. A. A. Terra, L. J. Borrero-Gonzalez, L. A. O. Nunes, et al., *J. Appl. Phys.* **110**, 083108 (2011).
- [3] L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 027402 (2008).
- [4] E. M. Monahan, Jr., A. W. Nolle, *J. Appl. Physics* **48**, 3519 (1977).
- [5] M. Sousdaleff, M. L. Baesso, A. N. Medina, et al., *J. Agric. Food Chem.* **61**, 955 (2013).
- [6] A. Rosencwaig, E. Pines, *J. Inv. Dermatology* **69**, 296 (1977).
- [7] F. Berbiciz, A. C. Nogueira, A. N. Medina, et al., *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **79**, 449 (2011).
- [8] J. S. Uppal, J. C. Monga, *Appl. Optics* **24**, 3690 (1985).
- [9] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, et al., *J. Non-Cryst. Solids* **256**, 337 (1999).
- [10] J. H. Rohling, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, et al., *Rev. SC. Instruments* **74**, 291 (2003).
- [11] N. G. C. Astrath, A. N. Medina, A. C. Bento, et al., *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 574 (2008).
- [12] J. Opsal, A. Rosencwaig, D. L. Willenborg, *Appl. Optics* **22**, 3169 (1983).

- [13] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, H. S. Bernabe, et al., J. Appl. Physics **111**, 093502 (2012).
- [14] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, et al., J. Appl. Phys. **36**, 3 (1965).
- [15] K. E. Rieckhoff, Appl. Phys. Letters **9**, 87 (1966).
- [16] R. C. C. Leite, R. S. Moore, J. R. Whinnery, Appl. Phys. Letters **5**, 141 (1964).
- [17] T. Higashi, T. Imasaka, N. Ishibashi, Anal. Chem. **55**, 1907 (1983).
- [18] M. E. Long, R. L. Swofford, A. C. Albrecht, Science **191**, 183 (1976).
- [19] J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook, Chem. Physics **165**, 385 (1992).
- [20] J. Shen, M. L. Baesso, R. D. Snook, J. Appl. Phys. **75**, 3738 (1994).
- [21] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, et al., Opt. Lett. **33**, 1464 (2008).
- [22] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, M. L. Baesso, J. Opt. Soc. Am. B **29**, 1772 (2012).
- [23] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, L. S. Herculano, J. Opt. Soc. Am. B **29**, 3355 (2012).
- [24] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, et al., Phys. Rev. B **57**, 10545 (1998).
- [25] M. L. Baesso, A. C. Bento, L. A. O. Nunes, et al., Phys. Rev. B **62**, 3176 (2000).
- [26] A. A. Andrade, T. Catunda, R. Lebullenger, et al., Electron. Lett. **34**, 117 (1998).
- [27] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, et al., J. Non-Cryst. Solids **219**, 165 (1997).

- [28] T. Catunda, M. L. Baesso, Y. Messaddeq, et al., J. Non-Cryst. Solids **213**, 225 (1997).
- [29] M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook, J. Phys. IV **4**, 389 (1994).
- [30] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, et al., Phys. RevB **60**, 15173 (1999).
- [31] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, et al., J. Appl. Phys. **85**, 8112 (1999).
- [32] S. M. Lima, T. Catunda, M. L. Baesso, et al., J. Non-Cryst. Solids **247**, 222 (1999).
- [33] A. A. Andrade, E. Tenorio, T. Catunda, et al., J. Opt. Soc. Am. B **16**, 395 (1999).
- [34] N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. N. Medina, et al., Phys. Rev B **71**, 214202 (2005).
- [35] N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso, et al., J. de Physique IV **125**, 181 (2005).
- [36] N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. C. Bento, et al., J. de Physique IV **125**, 185 (2005).
- [37] S. M. Lima, W. F. Falco, E. S. Bannwart, et al., J. Non-Cryst. Solids (2006).
- [38] A. A. Andrade, M. P. P. de Castro, H. Vargas, et al., J. Non-Cryst. Solids (2006).
- [39] P. K. Kuo and M. Munidasa, Applied Optics, 29 (1990).
- [40] H. Saito, M. Irikura, M. Haraguchi and Fukui M., Applied Optics, 31 (1992).
- [41] Z. L. Wu, P. K. Kuo, Y. S. Lu, et al., Thin Solid Films **290**, p. 271 (1996).
- [42] B. C. Li, Z. Zhen and S. He, Journal of Physics D: Applied Physics, 24 (1991).

- [43] F. Sato, Desenvolvimento da Técnica de Espelho Térmico, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2009).
- [44] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, et al., Appl. Phys. **91**, 191908 (2007).
- [45] L. C. Malacarne, F. Sato, P. R. B. Pedreira, et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 131903 (2008).
- [46] F. Sato, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, et al., J. Appl Phys. **104**, 053520 (2008).
- [47] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, G. V. B. Lukasiewicz, et al., Appl. Spectrosc. **65**, 99-104 (2011).
- [48] F. B. G. Astrath, N. G. C. Astrath, J. Shen, et al., Opt. Exp. **16**, 12214 (2008).
- [49] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, et al., Appl. Phys. B: Lasers Opt. **94**, 473 (2009).
- [50] V. S. Zanuto, Efeito de Amostra Finita na Espectroscopia de Espelho Térmico, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2012).
- [51] G. V. B. Lukasiewicz, Modelo Teórico das Técnicas de Lente Térmica e Espelho Térmico com Acoplamento térmico Amostra-Fluido, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2011).
- [52] M. P. Belançon, Análise das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para o estudo de materiais semitransparentes, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2009).

- [53] R. R. Pezarini, Aplicação de técnicas fototérmicas para estudo da transição de fase de primeira ordem da liga NiTi, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2011).
- [54] O. A. Sierra, Caracterização termo-óptica de polímeros em função da temperatura via espectroscopia de lente térmica e espelho térmico, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2011).
- [55] G. S. Bianchi, Aplicação da técnica de Espelho Térmico na análise do aço inoxidável, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2009).
- [56] X. Zhou, Y. Wang, G. Wang, et al., J. All. Comp. **579**, 27 (2013).
- [57] L. J. Gonzalez, L. A. O. Nunes, G. S. Bianchi, et al., J. Appl. Physics **114**, 013103 (2013).
- [58] J.E. Shelby, Introduction to glass science and technology, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, (1997).
- [59] E. S. Sheperd, G. A. Rankin e F. E. Wright, American Journal of Science **28**, 293 (1909).
- [60] J. E. Stanworth, On the structure of glass, J. Soc. Glass Technology **32**, 154 (1948).
- [61] K. H. Sun, Glass forming substance, Glass Ind **27**, 552 (1946).
- [62] K. H. Sun, Aluminate Glasses, Glass Ind **30**, 199 (1949).
- [63] J.R. Davy, Glass Technology **19** (2), 32 (1978).
- [64] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Society **54**, 3841 (1932).

- [65] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Nd³⁺, Departamento de Física, UEM (2008).
- [66] P. T. Udo, Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio, Departamento de Física, UEM (2008).
- [67] X. Zhou, et al, J. Alloys Compounds **579**, 27 (2013).
- [68] G. Liu, B. Jacquier, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Materials Science, (2005).
- [69] IUPAC, U. I. D. Q. P. E. A.-. Nomenclature of inorganic chemistry - IUPAC recommendations 2005. [S.l.]: [s.n.], (2005).
- [70] C. Huang, Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications, Wiley, (2010).
- [71] B. G. WYBOURNE, Spectroscopic Properties of Rare Earths. [S.l.]: Interscience Publishers, (1965).
- [72] G. Liu, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Material Science, (2005).
- [73] T. Yamashita, Y. Ohishi, Jap. J. Appl. Physics **46**, L991 (2007).
- [74] T. Yamashita and Y. Ohishi, Electron. Lett. **43**, 88 (2007).
- [75] T. SCHWEIZER, et al., Journal of the Optical Society of America B **16**, 308 (1999).
- [76] I. A. TERRA, et al., Journal of Applied Physics **110**, 083108 (2011).

- [77] Y. Arai, T. Yamashidta, T. Suzuki, and Y. Ohishi, J. Appl. Phys. **105**, 083105 (2009).
- [78] G. S. Bianchi, V. S. Zanuto, F. B. G. Astrath, et al., Opt. Letters **38**, 4667 (2013).
- [79] J. Ben-Xue, H. Tong-De, W. Yu-Song , et al., Chinese Physics B **17**, 3407 (2008).
- [80] J. R. Silva, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, et al., Appl. Phys. Letters **102**, 141910 (2013).
- [81] T. Trupke, M. A. Green, P. Wurfel, J. Appl. Physics **92**, 1668 (2002).
- [82] S. Ye, P. Zhu, J. Chen, et al., Appl. Physics Letters **92**, 14112 (2008).
- [83] F. Auzel, Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials. Centre National d'Etudes dès Telecommunications, Paris (1992).
- [84] B. J. Thompson, Rare-Earth-Doped Fiber Lasers, (2001).
- [85] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, V. S. Zanuto, et al., J.Opt. Soc. Am. B **28**, 1735 (2011).
- [86] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, et al, Appl. Phys. Lett. **91**, 191908 (2007).
- [87] L. C. Malacarne, F. Sato, P. R. B. Pedreira, et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 131903 (2008).
- [88] C. Jacinto, M. V. D. Vermelho, M. T. Araujo, et. al., Opt. Express **15**, 9232 (2007).
- [89] P. Dorenbos, J. Lumin. **91**, 155 (2000).
- [90] V. S. Zanuto, L. S. Herculano, M. L. Baesso, et. al., Op. Mater. **35**, 1129 (2013).

[91] A. Steimacher, M. J. Barboza, A. M. Farias, et. al., J. Non-Cryst. Solids **354**, 4749 (2008).

[92] I. A. A. Terra, Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos (2013).