

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**Denise Alanis**

INVESTIGAÇÃO DOS PROCESSOS DE ABSORÇÃO DE  
ESTADO EXCITADO EM VIDROS DOPADOS COM  $Tb^{3+}$   
POR ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO

Orientador: **Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath**

**Maringá**

**28 de Fevereiro de 2014**

---

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**Denise Alanis**

INVESTIGAÇÃO DOS PROCESSOS DE ABSORÇÃO DE  
ESTADO EXCITADO EM VIDROS DOPADOS COM  $Tb^{3+}$   
POR ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO

*Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de Mestre em Física*

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath - UEM (Orientador)  
Prof. Dr. Andressa Novatski - UEPG  
Prof. Dr. Luiz Carlos Malacarne - UEM  
Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso - UEM (Suplente)  
Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon - UTFPR - Pato Branco

(Suplente)

**Maringá**

**28 de Fevereiro de 2014**

---

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

A319i Alanis, Denise  
Investigação dos processos de absorção de estado excitado em vidros dopados com Tb<sup>3+</sup> por Espectroscopia de Espelho Térmico/ . -- Maringá, 2014.  
63 f. : il. color, figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Fenômenos fototérmicos - Física. 2. Espectroscopia de Espelho Térmico. 3. Vidro aluminossilicato de cálcio. 4. Térbio. I. Astrath, Nelson Guilherme Castelli, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 22. ED.535.3

JLM-001649

*Aos meus pais, Ailton e Vanirene,  
a minha dedicatória com amor,  
admiração e gratidão, pelo cari-  
nho e palavras de apoio em todos  
os momentos. Ao meu tio mais  
que especial Aldair por me ensi-  
nar o verdadeiro sentido da vida.*

*"Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele  
conduz somente até onde os outros foram."*

---

**Alexandre Graham Bell**

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por conceder a oportunidade de conquistar essa nova etapa. A Ele que me deu força, coragem e persistência para vencer todas as dificuldades durante todo percurso e por toda graça ofertada diariamente.

Em segundo meu sincero agradecimento à minha família, pelo apoio e confiança. Pelo aconchego do lar, e me mostrar o verdadeiro significado da palavra família.

À minha mãe, meu bem mais precioso, meu mais sincero agradecimento, o que seria de mim sem seus abraços, suas palavras de conforto, por enxugar minhas lágrimas mesmo distante. Obrigada pelos sacrifícios feitos em função da minha vida, educação e nossa família, por nunca medir esforços e orações. Agradeço a Deus por ter você em minha vida.

Ao meu pai, pelo amor, apoio e por compreender minha ausência durante esses anos. Obrigada pela confiança, por todo esforço, mesmo diante de tantas dificuldades. Obrigada pelo exemplo de homem e pai batalhador.

A todos os meus familiares, em especial, ao meu tio Aldair, pelos abraços e carinho sinceros que me fortalecem à continuar, ao meu irmão Eduardo, ao meu avô Marcelino e meu tio Adevair pela força e apoio.

Aos amigos Edenize, Cintia, Karina, Glécia, Heitor, Fer Lonardoni, Maike, Renato. Aos amigos, colegas e irmãos do GEFF, Aninha, Angela, Aline, Tai, Robson, Guti, Lidi, Otávio, Leandro, José Renato, Rogério, Marcelo, Thiago, Nicolaz, Julio Rafael, Gustavo, Elton, Wesley, prof. Fran Sato, Leandro Santana, Vinicius, pelo companheirismo e companhia durante nossos *coffee break* todo esse tempo. Ao Hilton pela ajuda no começo. E em especial a Gi e ao Vitor, por toda paciência e ensinamento, sem vocês seria tudo muito mais difícil.

Ao prof.Dr. Nelson Astrath, pela orientação, e paciência durante este trabalho.

Aos professores do GEFF e aos das disciplinas no mestrado. Ao corpo docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, que muito me ensinaram nesses últimos anos.

À Akiko e Mônica, pela ajuda, atenção e toda dedicação e aos demais funcionários.

Por fim, ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

# Lista de Símbolo

$P_p$	Potência de prova
$z_{1p}$	Distancia entre o foco do feixe de prova e a superfície da amostra
$z_{cp}$	Parâmetro confocal do feixe de prova
$\lambda_p$	Comprimento de onda do feixe de prova
$\lambda_e$	Comprimento de onda do feixe de excitação
M	Razão das áreas dos feixes de prova e excitação na posição da amostra
V	Parâmetros geométricos do Espelho Térmico
$Z_c$	Parâmetro confocal
$\omega(z)$	Raio do feixe na posição
$\omega_0$	Raio na cintura do feixe do laser
$Z_0$	Posição da cintura do feixe do laser
$\theta_{ET}$	Amplitude do sinal do Espelho Térmico
$\gamma$	Ângulo entre os feixes de prova e excitação
$\tau_j$	Tempo de vida experimental
$\omega^{rad}$	Taxa de decaimento radiativo
$\omega^{mp}$	Taxa de decaimento não radiativo por multifónon
$\omega^{RC}$	Taxa de decaimento por Relaxação Cruzada
$\eta$	Eficiência quântica
$R_i$	Taxa de bombeio
$E_e$	Energia do fóton de excitação
$\langle \lambda \rangle$	Comprimento de onda médio
N	Densidade de população
$\sigma$	Seção de Choque
$Z_2$	Distância da amostra até o fotodetector
$\omega_{0p}$	Raio do feixe de prova na cintura
$\omega_{0e}$	Raio do feixe de excitação na cintura
$\omega_{1p}$	Raio de prova na amostra



$\kappa$	Condutividade térmica
$\rho$	Densidade volumétrica
$c$	Calor específico
$D$	Difusividade térmica
$\nabla^2$	Laplaciano em coordenadas cilíndricas
$P_e$	Potência absorvida pela amostra
$P_0$	Potência incidente
$R$	Coefficiente de reflexão
$\beta$	Coefficiente de absorção óptica
$\phi$	Fração de energia absorvida convertida em calor
$\delta(\lambda)$	Delta de Dirac
$t_c$	Tempo característico de formação de Espelho Térmico
$\mathbf{u}$	Vetor deslocamento
$\Pi$	Potencial de deslocamento escalar
$\Psi$	Função de Love
$\sigma_{ij}$	Componente de stress óptico ( $i = z, r \ j = z, r$ )
$E$	Módulo de Young
$\Phi$	Diferença de fase
$\alpha$	Coefficiente de expansão térmica linear
$\nu$	Razão de Poisson
$I$	Intensidade do laser
LSCAS	Sigla para ( <i>Low Silica Calcium Aluminosilicate</i> ) aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica
TR	Sigla para terras raras
AEE	Sigla para absorção de estado excitado
RC	Sigla para relaxação cruzada
ET	Sigla para Espelho Térmico
UV	Sigla para ultravioleta

## Resumo

Processos de relaxação e absorção de estado excitado em vidros aluminossilicato de cálcio dopados com  $Tb^{3+}$  são quantitativamente investigados sob excitação UV. Um modelo que descreve as excitações e as emissões "upconversion" é desenvolvido e aplicado para interpretar os resultados da deformação superficial induzida via laser pela Espectroscopia de Espelho Térmico. A eficiência quântica da fluorescência do nível  ${}^5D_4$  foi aproximadamente unitária e independente da concentração, enquanto que a do 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 três ordens de magnitude maiores que a seção de choque de absorção do estado fundamental.

# Abstract

Resonant excited-state absorption and relaxation processes in  $\text{Tb}^{3+}$ -doped aluminosilicate glasses are quantitatively evaluated under UV excitation. A model describing the excitation steps and upconversion emission is developed and applied to interpret the results from laser-induced surface deformation using the thermal mirror spectroscopy. The fluorescence quantum efficiency of level  ${}^5\text{D}_4$  was found to be close to unit and concentration independent, while for the level  ${}^5\text{D}_3$  it decreases with  $\text{Tb}^{3+}$  concentration. Emission spectroscopy measurements supported these results. Excited-state absorption cross-sections are found to be more than two orders of magnitude higher than the ground-state absorption cross-section.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Considerações Gerais</b>	<b>4</b>
2.1 O que é vidro? . . . . .	4
2.2 Teorias estruturais . . . . .	6
2.3 O vidro Aluminosilicato de Cálcio . . . . .	7
2.4 Íons Terras Raras . . . . .	8
2.5 Íon Térbio ( $Tb^{3+}$ ) . . . . .	9
2.6 Processo de transferência de energia . . . . .	10
2.6.1 Absorção de Estado Excitado e Relaxação Cruzada . . . . .	11
<b>3 Espectroscopia de Espelho Térmico - Modelo finito</b>	<b>13</b>
3.1 Efeito de Espelho Térmico . . . . .	13
3.2 Equação de difusão de calor para o modelo de baixa absorção . . . . .	15
3.3 Deformação superficial . . . . .	19
3.4 Equação de Poisson . . . . .	22
3.5 Equação Biharmônica . . . . .	23
3.6 Deslocamento superficial . . . . .	26
3.7 Diferença de fase e Intensidade do feixe de prova . . . . .	28
<b>4 Materiais e métodos</b>	<b>31</b>
4.1 Amostras . . . . .	31
4.2 Luminescência . . . . .	33
4.3 Tempo de Vida . . . . .	34
4.4 Espectroscopia de Espelho Térmico . . . . .	35
4.5 Parâmetros geométricos da montagem experimental . . . . .	37

<b>5</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>40</b>
5.1	Luminescência . . . . .	40
5.2	Tempo de Vida . . . . .	42
5.3	Espectroscopia de Espelho Térmico . . . . .	44
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>55</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>56</b>
<b>A</b>	<b>Propagação do feixe de prova</b>	<b>57</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>60</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A constante busca tecnológica pela inovação é parte fundamental dos avanços necessários para compreender propriedades que caracterizam materiais com aplicações em várias áreas da ciência. A determinação das propriedades térmicas e ópticas de materiais parcialmente transparentes é um exemplo que requer a utilização de vários métodos que fornecem uma avaliação completa dos fenômenos envolvidos. Métodos baseados nos fenômenos fototérmicos [1,2] vêm sendo extensivamente empregados no estudos de materiais vítreos.

A descoberta do efeito fototérmico reformula a descoberta de Bell sobre o efeito fotoacústico em 1880 [3], mas é após a invenção do laser que a espectroscopia fototérmica tornou-se popular [4]. Com a popularização dos lasers, ocorreu um grande desenvolvimento de técnicas para a caracterização das propriedades térmicas e ópticas de diversos tipos de materiais.

Os métodos fototérmicos têm várias vantagens em comparação com técnicas espectroscópicas convencionais. Esses métodos são altamente sensíveis e aplicáveis a diferentes tipos de materiais (gás, líquido e sólido): transparentes e opacos; permitem controle de atmosfera e, ainda, a utilização de amostras de formas arbitrárias. Radiação de qualquer comprimento de onda pode ser usada (infravermelho, visível, ultravioleta, etc).

No método de deflexão fototérmica [5,6], por exemplo, um feixe de prova incide sobre a superfície da amostra e um segundo feixe, de maior intensidade, é utilizado para excitar parte da região monitorada pelo feixe de prova. O aquecimento ocasionado pelo feixe de excitação desloca a superfície da amostra e, assim, parte do feixe de prova tem sua frente de onda distorcida. A superposição entre as frentes de onda

produz uma figura de interferência que é monitorada por fotodetectores.

Saito e colaboradores [7] desenvolveram a técnica conhecida como divergência fototérmica, onde também são utilizados dois feixes laser. Quando em repouso a amostra comporta-se como um espelho plano para o feixe de prova. Ao ser excitada, sua superfície é deformada. Essa deformação se comporta como um espelho côncavo ou convexo, dependendo das propriedades termo-mecânicas da amostra [5,8–12]. A amplitude dessa deformação depende diretamente do coeficiente de absorção óptica e do coeficiente de expansão térmica linear da amostra. A evolução da deformação depende das propriedades de condução de calor do material. Essa técnica, também conhecida como Espelho Térmico, é muito sensível, possibilitando medir deformações na escala nano-métrica. É uma técnica de caráter remoto e não destrutiva, e permite a realização de experimentos em função da temperatura.

Li [8] desenvolveu um modelo resolvido no tempo para estudar sólidos baseando-se na reflexão de um feixe laser. Nesse modelo, foi utilizada excitação pulsada, e a equação de difusão de calor para a amostra foi resolvida. A deformação da superfície da amostra depende da temperatura induzida, e utilizando a solução para a equação de difusão, Li resolveu a equação termoelástica. A solução dessa equação descreve, basicamente, a posição de cada ponto da superfície da amostra em função do tempo, quando excitada pelo laser.

Recentemente, foi desenvolvida uma técnica de Espelho Térmico [12] resolvida no tempo e no modo descasado, em que a área do feixe de excitação é menor que o de prova na amostra. O modelo é semelhante ao desenvolvido por Li, entretanto, considera-se a excitação por um laser contínuo e apresenta solução semi-analítica. O modelo teórico que retrata o efeito foi resolvido para amostras com baixo coeficiente de absorção óptica [12,13] e também materiais opacos [14,15].

A Espectroscopia de Espelho Térmico [12] é uma técnica bem vantajosa e tem sido muito utilizada na caracterização de amostras sólidas transparentes e opacas [16–21]. Neste trabalho serão realizadas medidas de Espelho Térmico usando o modelo finito<sup>1</sup> [13,22] em amostras vítreas de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica - LSCAS (Low Silica Calcium Aluminosilicate) dopadas com diferentes concentrações de  $Tb^{3+}$ .

Essa dissertação foi dividida em seis capítulos, na seguinte forma:

No Capítulo 2, apresentamos uma revisão bibliográfica sobre as definições ini-

---

<sup>1</sup>A análise finita do efeito de Espelho Térmico considera a amostra como um meio homogêneo, de baixo coeficiente de absorção óptica, e espessura  $L$

ciais e considerações gerais sobre as propriedades físicas dos sistemas vítreo, e do dopante  $Tb^{3+}$ .

No Capítulo 3, descrevemos o modelo de Espelho Térmico resolvido no tempo. A equação de difusão do calor é resolvida considerando um laser de excitação com perfil de intensidade Gaussiano. A equação termoelástica é resolvida considerando o modelo finito com condições de contorno em ambas as superfícies do material, e a deformação superficial é utilizada para calcular a defasagem sofrida pelo feixe de prova no plano do detector. A partir dessa defasagem podemos calcular a variação da intensidade do feixe de prova e, como consequência, o sinal de Espelho Térmico.

No Capítulo 4, descrevemos a composição e o preparo das amostras, assim como as técnicas utilizadas e suas montagens experimentais, e o método utilizado para se determinar os parâmetros da montagem experimental da técnica de Espelho Térmico.

No Capítulo 5, apresentamos os resultados obtidos e a discussão dos resultados de cada técnica utilizada para a caracterização dos materiais vítreos. Um novo modelo para as equações de taxa que descreve o comportamento da geração de calor nas amostras dopadas é apresentado.

No Capítulo 6, são apresentadas as conclusões deste trabalho.



## Capítulo 2

# Considerações Gerais

Neste capítulo apresentamos uma revisão bibliográfica sobre as definições iniciais e considerações gerais sobre as propriedades físicas dos sistemas vítreos, dos íons terras raras, do dopante  $Tb^{3+}$  e dos processos de transferência de energia.

## 2.1 O que é vidro?

Considerada a "época de ouro" no estudo sobre vidro, os anos 60 revelou desenvolvimentos significativos na ciência e tecnologia sobre esses materiais. O vidro é um dos materiais mais antigos sintetizados pelo homem e, ainda assim, inúmeras de suas propriedades são desconhecidas. Isso reflete ao caráter não cristalino da estrutura vítrea, não possuindo periodicidade espacial de longo alcance. A ciência do vidro teve uma significativa evolução nos últimos anos, sendo empregado em aplicações mais complexas.

A presença de vidros é tão comum em nosso ambiente diário que raramente notamos sua existência, mas se olharmos em nossa volta, podemos vê-los presente em igrejas, janelas, em nossas cozinhas, óculos, como em tantos outros lugares. Porém, se perguntarmos o que é vidro para uma pessoa leiga, ela simplesmente responderá que vidro é vidro, e não há diferença a não ser pela sua forma, cor, utilidades, etc.... Por essa alegação pode ser um tanto surpreendente quando um pesquisador diz estudar vidros, algumas perguntas podem aparecer, desde as mais elementares até as de cunho científico.

O advento da era tecnológica criou muitas novas oportunidades para as aplicações de vidros. A eletrônica moderna se tornou uma realidade com a invenção

de tubos de vidro à vácuo, que evoluiu para os monitores de computadores e televisores. Recentemente, o desenvolvimento de fibras ópticas de vidro revolucionou a indústria de telecomunicações, com fibras substituindo os fios de cobre, expandindo radicalmente a capacidade de transmitir dados sem falha em todo o mundo [23].

Ao contrário de muitos outros materiais, os vidros também são esteticamente agradáveis. Por que ficamos tão satisfeitos com um lustre ou uma fina taça? Por que achamos esculturas de vidro em tantos museus de arte? Por que os vitrais das grandes catedrais são tão fascinantes?

As respostas a essas perguntas podem estar na capacidade dos vidros em transmitir luz.

Proposto em 1921 por Lebedev, na tentativa de interpretar a estrutura dos vidros, com a Hipótese do Cristalito, a qual conceituava os vidros como "um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos" [24]. Essa hipótese levava em consideração a inter-relação entre a estrutura interna e as propriedades dos vidros, sendo proposta muito antes dos primeiros resultados baseados na difração de raios X. Hoje a hipótese do Cristalito só é considerada como uma curiosidade histórica.

Proposta pelo comitê dos U. S. National Research Council uma das definições de vidro mais completas constatada na literatura é: "O vidro é, por difração de raio X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como coeficiente de expansão térmica e calor específico, em relação as suas respectivas fases cristalina e líquida."

Recentemente, Shelby em seu livro [23] levanta algumas questões que nos levam a um importante quadro da evolução científica das definições de vidro. Os vidros usados pela humanidade durante a maior parte de nossa história são baseados em sílica, porém sabe-se hoje que a sílica não é um componente necessário para se obter um vidro, uma vez que pode-se formar um número quase ilimitado de vidros inorgânicos que não a contenha. Os vidros são tradicionalmente formados por resfriamento a partir de uma massa fundida. No entanto essa fusão não é um requisito para formarmos vidro. É possível formar vidros também por deposição química de vapor, processo sol-gel, irradiação de nêutrons entre outros. A maioria dos vidros tradicionais são inorgânicos, entretanto os vidros orgânicos e vidros metálicos são bastante conhecidos. É fundamental ressaltar que a natureza química do material não pode ser usada como critério para definir vidro.

Então, nos perguntamos: o que realmente é necessário na definição de um vidro? Todos os vidros encontrados até agora compartilham duas características comuns. Em primeiro lugar, nenhum vidro possui uma estrutura periódica de longo alcance. E ainda o mais importante, cada vidro apresenta um comportamento de transição vítrea dependente do tempo. Esse comportamento ocorre ao longo de um intervalo de temperatura conhecido como região de transição vítrea. Assim, um vidro pode ser definido como "um sólido amorfo com ausência completa de ordem de longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea, é um vidro."

## 2.2 Teorias estruturais

Talvez a teoria mais antiga e mais simples de formação de vidro foi baseada na observação de Goldschmidt, em que os vidros de fórmula geral  $R_nO_m$  se formam mais facilmente quando a razão do raio iônico do cátion R e do oxigênio situa-se no intervalo de 0.2 à 0.4. As razões nessa faixa tendem a gerar cátions cercados por quatro átomos de oxigênio na forma tetraédrica. Goldschmidt acreditava que só os vidros com essa configuração poderiam se formar durante o resfriamento [23].

Alguns anos mais tarde, Zachariasen publicou um trabalho no qual estendia a idéia de Goldschmidt e tentava explicar como o número de oxigênio ao redor do cátion R favorece a formação de vidro. Zachariasen, em suas considerações, assumiu que os átomos nos vidros são mantidos juntos pelas mesmas forças que em um cristal, oscilando sobre posições de equilíbrio definidas, e que como nos cristais, se estendem numa estrutura de rede tridimensional, mas as redes não seriam periódicas e simétricas como nos cristais [25].

Acreditando que a produção dos vidros óxidos simples gera uma rede aleatória e que a formação de uma rede vítrea é necessária para a formação do vidro, Zachariasen considerou os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede. Em primeiro lugar, ele afirmou que átomos de oxigênio não podem ser ligados a mais do que dois cátions; o número de átomos de oxigênio em torno do cátion deve ser pequeno; exige ainda que o poliedro de oxigênio seja ligado apenas nos vértices e não compartilha qualquer aresta ou faces. Por fim, ele afirma que a rede pode ser apenas tridimensional se, pelo menos, três vértices de cada poliedro de oxigênio for compartilhado [25].

Os pensamentos de Zachariasen podem ser melhor resumidos por sua declaração de que a formação de vidros de óxidos pode ocorrer se:

- 1 - O material contém uma elevada proporção de cátions, que estão rodeados por átomos de oxigênio, formando tetraedros ou triângulos;
- 2 - Esses tetraedros ou triângulos estão ligados entre si apenas pelos vértices;
- 3 - Os átomos de oxigênio estão ligados a apenas dois desses cátions da rede e não formam ligações adicionais com outros cátions.

Zachariasen afirmou em seu trabalho [25], que um vidro pode ser formado nas condições acima citadas. Ele ainda observou que a massa fundida deve ser resfriada de acordo com as condições adequadas para de fato ocorrer a formação do vidro.

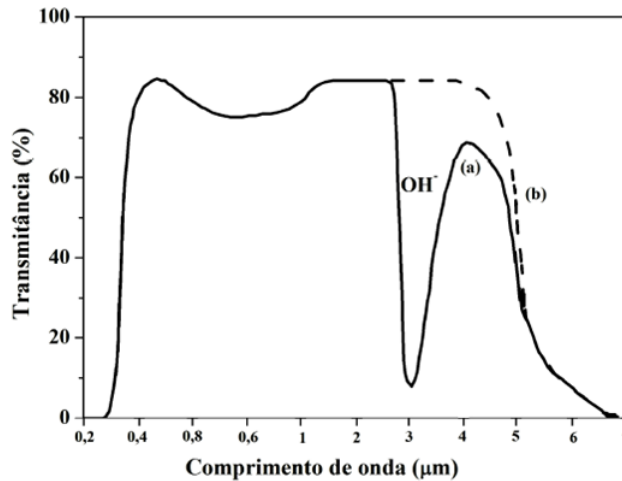
## 2.3 O vidro Aluminosilicato de Cálcio

Shepherd e colaboradores, em 1909, observaram a formação de vidros estudando o sistema binário formado por óxido de cálcio (CaO) e pela alumina ( $Al_2O_3$ ). O vidro aluminosilicato de cálcio foi desenvolvido três décadas depois, incorporando sílica a este sistema binário, onde observou-se que o intervalo de vitrificação das matrizes aumentava [26]. O vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS - Low Silica Calcium Aluminosilicate), foi obtido primeiramente por Worrall em 1968, onde ele colocou 7 mol % de  $SiO_3$  no sistema CaO-MgO- $Al_2O_3$  [27]. Dez anos mais tarde, Davy utilizou uma composição em % de massa. Essa composição foi a seguinte, 47.4% de CaO, 41.5% de  $Al_2O_3$ , 7% de  $SiO_2$  e 4.1% de MgO [28].

O "*Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos*" (GEFF), da Universidade Estadual de Maringá (UEM), vem desenvolvendo e caracterizando vidros há anos com matriz vítrea baseada no sistema  $Al_2O_3$ -CaO- $SiO_2$ -MgO. O vidro é produzido por um processo de fusão à vácuo. Possui alta transparência em uma larga faixa espectral que vai desde o ultravioleta (UV) até o infravermelho em torno de  $6\mu m$ , o que possibilita a dopagem da matriz com íons terras-raras (TR) [29].

As amostras de vidros caracterizadas neste trabalho foram fundidas em um forno à vácuo, como proposto por Davy [28]. Este processo de fusão à vácuo reduz, ou quase elimina, a água presente no vidro, minimizando a banda de absorção do  $OH^-$  entre 2.7 e 3.8  $\mu m$ . A Fig. 2.1 apresenta os espectros de transmissão de duas amostras preparadas em diferentes condições atmosféricas, uma foi feita em ar e

a outra à vácuo. É possível observar que a amostra (b), preparada a vácuo, não apresenta a banda de absorção de  $\text{OH}^-$ . Isso é interessante, pois ao eliminarmos essa banda de absorção, permitimos a produção de matrizes vítreas com emissão nesta região do infravermelho, com possíveis aplicações na medicina [30].



**Figura 2.1:** Curva de transmissão do vidro aluminado de cálcio não dopados fundido ao ar (a) e fundido à vácuo (b) [30].

## 2.4 Íons Terras Raras

Os íons terras-raras são um grupo de 17 elementos metálicos que se encontram na terceira coluna da tabela periódica, sendo o escândio de número atômico  $Z = 21$ , ítrio  $Z = 39$  e os da sexta linha estendida que são os lantanídeos  $Z = 57$  até 71. A denominação "terra" foi adotada por cientistas do final do século XVIII, para classificar óxidos metálicos, pois acreditava-se serem elementos relativamente simples. Em 1792, o cientista finlandês Johan Gadolin conseguiu uma amostra de um mineral negro e pesado - *ytterbite* - encontrado em uma aldeia sueca - Ytterby. A partir de cuidadosas experiências, ele foi capaz de isolar um óxido que chamara de ítria, e esse seria o primeiro composto de terras-raras descoberto, o qual na época foi classificado como um elemento químico [31].

O químico sueco C.G. Mosander, por volta de 1840, constatou que essas terras-raras eram compostas por uma mistura de óxido. A separação dos elementos, até então, se dava por análise de pequenas diferenças na solubilidade e peso molecular dos diversos compostos. Em 1859, o uso da espectroscopia permitiu grandes progressos

na separação desses óxidos, possibilitando definir padrões de emissão e absorção luminosa de vários elementos [31].

Com o fato de terem sido extraídos de um mineral raro, e com as dificuldades na separação inicial, foram chamados de "terras-raras". Essa dificuldade em separá-los se deve ao fato da grande semelhança química entre eles. Por esse motivo, inicialmente muitos trabalhos foram feitos com suas misturas. A partir da década de 50, o conhecimento dos processos de trocas iônicas, permitiu a separação desses elementos de forma suficientemente pura, admitindo assim, que se produzisse pesquisas mais específicas relacionadas às suas propriedades química, dielétricas, ópticas, etc [32,33].

Embora sua denominação sugestiva "terra-rara", sabemos que a abundância dos TR na crosta terrestre é relativamente alta hoje, sendo o túlio, o elemento mais raro, presente na mesma proporção que a prata, e o cério, o elemento mais abundante, tão comum quanto zinco e estanho [30, 31].

Para os lantanídeos, as configurações eletrônicas são dadas por  $[Xe]4f^n6s^2$  e  $[Xe]4f^{n-1}5d6s^2$ , onde  $n$  varia de 1 a 14. Para o escândio e o ítreo, as configurações são  $[Ar]3d^14s^2$  e  $[Kr]4d^15s^2$ , respectivamente.

A tabela 2.1 apresenta o número atômico, a configuração do átomo neutro e a configuração do íon trivalente dos TR.

Com as novas descobertas das propriedades dos íons TR e avanços tecnológicos, suas aplicações foram amplificadas, sendo usados na confecção de marcadores, conversores solares, dopantes de meio ativo de laser que podem ter aplicações na medicina, na estética, entre tantos outros.

Vidros LSCAS dopados com terras-raras têm sido extensivamente investigados nos últimos anos, e consideráveis avanços foram feitos para aplicações desses em laser e diversos dispositivos ópticos-eletrônicos [35–38].

## 2.5 Íon Térbio ( $Tb^{3+}$ )

O Térbio é um elemento químico representado pelo símbolo Tb pertencente aos Lantanídios, com número atômico 65, com configuração eletrônica  $[Xe]4f^96s^2$ . Em sua forma trivalente ( $Tb^{3+}$ ) torna-se mais estável, apresentando configuração eletrônica  $[Xe]4f^8$ . Suas transições eletrônicas estende desde a região do ultravioleta (UV) até o infravermelho (IV) [30].

A fluorescência do  $Tb^{3+}$  na maioria dos vidros óxidos consiste em quatro linhas principais de emissão em torno de 488 (azul), 544 (verde), 586 (amarelo) e 622 nm

**Tabela 2.1:** Configuração eletrônica dos íons terras-raras [30, 34].

Elemento químico	Símbolo químico	Número atômico(Z)	Configuração Neutra	Configuração $TR^{3+}$
Lantânio	<i>La</i>	57	$[Xe]5d^16s^2$	$f^0$
Céριο	<i>Ce</i>	58	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$f^1$
Praseodímico	<i>Pr</i>	59	$[Xe]4f^36s^2$	$f^2$
Neodímio	<i>Nd</i>	60	$[Xe]4f^46s^2$	$f^3$
Promécio	<i>Pm</i>	61	$[Xe]4f^56s^2$	$f^4$
Samário	<i>Sm</i>	62	$[Xe]4f^66s^2$	$f^5$
Európio	<i>Eu</i>	63	$[Xe]4f^76s^2$	$f^6$
Gadolínio	<i>Gd</i>	64	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$f^7$
Térbio	<i>Tb</i>	65	$[Xe]4f^96s^2$	$f^8$
Disprósio	<i>Dy</i>	66	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$f^9$
Hólmio	<i>Ho</i>	67	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$f^{10}$
Érbio	<i>Er</i>	68	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$f^{11}$
Túlio	<i>Tm</i>	69	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$f^{12}$
Ítérbio	<i>Yb</i>	70	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$f^{13}$
Lutécio	<i>Lu</i>	71	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	$f^{14}$
Escândio	<i>Sc</i>	21	$[Ar]3d^14s^2$	
Ítreo	<i>Y</i>	39	$[Kr]4d^15s^2$	

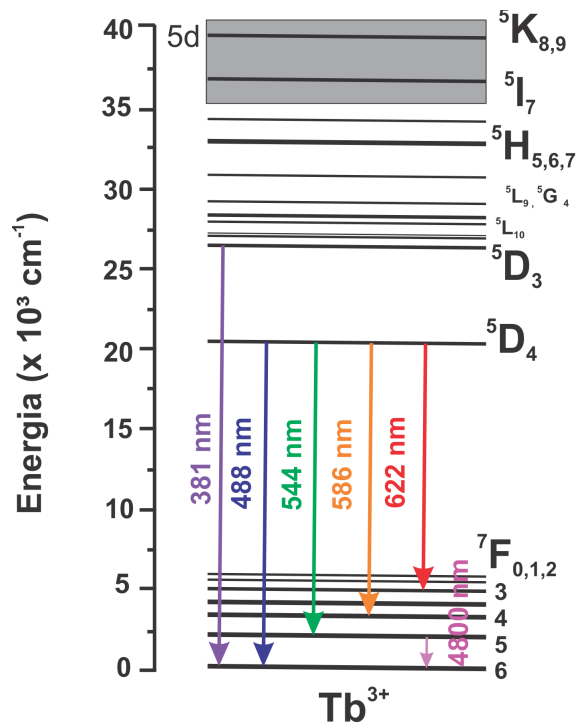
(vermelho), correspondendo as transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$  ( $j = 6, \dots, 3$ ). A emissão devido a transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ( $\cong 545nm$ ) é dominante sobre as outras emissões [39]. A Fig. 2.2 mostra o diagrama de níveis do  $Tb^{3+}$  e suas principais transições observadas.

Recentemente, muito esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de lasers compactos e amplificadores na região do visível (especialmente na região do verde), devido as suas possíveis aplicações, tais como armazenamento de dados, espectroscopia bioquímica, leitor óptico, entre outros [40]. Assim o  $Tb^{3+}$  é um excelente candidato para essas aplicações, pois possui uma emissão muito forte no verde ( $\cong 545nm$ ).

## 2.6 Processo de transferência de energia

Os íons terras-raras são apropriados para uso em procedimentos de conversão de energia, vistos que eles têm uma rica estrutura de níveis de energia permitindo uma transferência de energia eficiente. Estes processos vêm sendo extensivamente estudados, desde a década de 50 [30].

Os processos de transferência de energia podem englobar transições radiativas ou não radiativas. Os procedimentos desses processos são descritos a partir da



**Figura 2.2:** Diagrama de níveis do Tb<sup>3+</sup> e suas principais transições.

interação entre dois íons [41].

Neste trabalho serão descritos de forma sucinta os processos de transferência de energia apresentados nas amostras de LSCAS dopadas com Tb<sup>3+</sup> quando excitadas no UV em 351 nm e 364 nm.

### 2.6.1 Absorção de Estado Excitado e Relaxação Cruzada

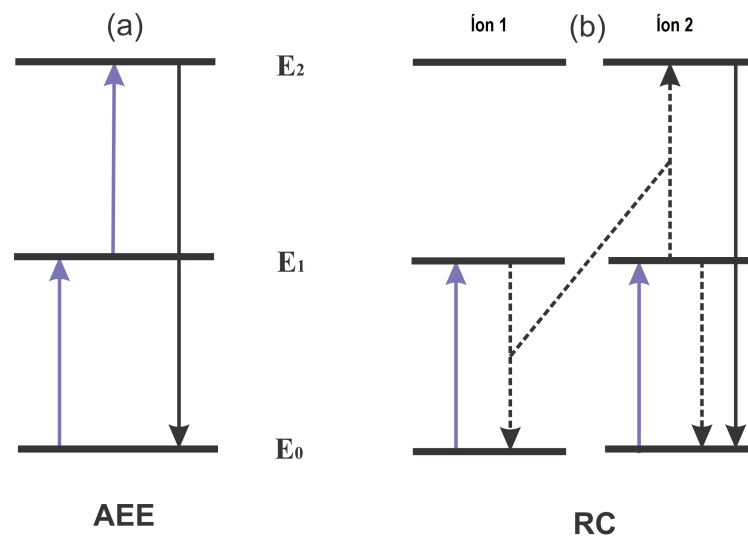
O mecanismo de absorção de estado excitado (AEE), Fig. 2.3 - (a), é o mais conhecido e estudado dos processos de conversão ascendente de energia<sup>1</sup>. Este processo baseia-se na absorção de dois fótons ou mais, por um único íon. Durante o bombeio do laser, o fóton no estado fundamental ( $E_0$ ) é elevado para um estado intermediário ( $E_1$ ), em consequência desse estado excitado, outro fóton é absorvido, transportando-o para um estado de maior energia ( $E_2$ ). Esse processo acontece num tempo muito pequeno, da ordem de nanossegundos (*ns*) [30].

<sup>1</sup>Conversão ascendente de energia ("UP-conversion"), acontece quando processos de transferência de energia geram populações em estados excitados com energias maiores que a energia do íon absorvido.



A AEE é um mecanismo de um único íon, sendo independente da concentração de dopante no material hospedeiro.

Outro mecanismo é a relaxação cruzada (RC), Fig. 2.3 - (b), comum em vários sistemas, podendo ocorrer entre íons diferentes ou de mesma espécie. A RC é um processo de transferência de energia entre dois íons; um íon pode ser excitado do estado fundamental para um estado intermediário, esse é relaxado e decai transferindo energia para um outro íon que é promovido para um nível de mais alta energia e decaindo por "upconvercion". Por não emitir nenhum fóton nesse processo de energia, o processo é conhecido como relaxação não radiativa [30, 41].



**Figura 2.3:** Representação do diagrama de níveis para íons, mostrando os possíveis mecanismos do processo de transferência de energia.

A Fig. 2.3 apresenta os mecanismos do processo de transferência de energia que ocorre nas matrizes vítreas caracterizadas neste trabalho.

O processo de AEE envolve absorção de mais de um fóton e esse efeito é dependente da potência. Já no processo de RC, como envolve íons, o efeito pode depender da concentração de íon no material.

## Espectroscopia de Espelho Térmico - Modelo finito

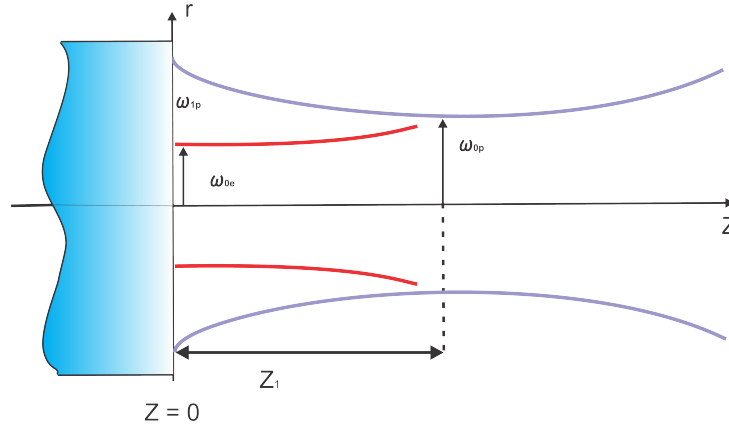
Neste capítulo apresentamos o desenvolvimento teórico que descreve o modelo do efeito de Espelho Térmico em um meio finito, iniciando com o cálculo do perfil de temperatura e de deformação na amostra. As equações para o deslocamento superficial serão calculadas para o caso de amostra com baixo coeficiente de absorção óptica, seguida da descrição da diferença de fase e intensidade do feixe de prova.

### **3.1 Efeito de Espelho Térmico**

O uso de feixes de laser ou outras fontes intensas de luz, incididos em materiais, onde parte dessa energia luminosa é absorvida e parte convertida em calor, são causados por efeitos fototérmicos, que podem ser explorados como técnicas para caracterização de amostras.

Ao incidir um feixe laser (feixe de excitação) focado em uma superfície, a radiação é absorvida pela amostra e convertida em calor, induzindo a expansão da superfície onde o feixe incide, produzindo o efeito de Espelho Térmico. 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. Essa deformação superficial pode ser empregada na caracterização de materiais semitransparentes e opacos, podendo ser utilizadas para determinar propriedades térmicas, ópticas e mecânicas de sólidos [12,22]. O efeito está relacionado com a absorção óptica, geração

de calor localizado, e deformação superficial.



**Figura 3.1:** Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de ET em modo descasado.

No experimento de Espelho Térmico, um feixe de excitação de perfil de intensidade Gaussiano  $TEM_{00}$ <sup>1</sup> incidente em uma amostra, essa aquece e tem sua superfície deformada. Um outro feixe laser também Gaussiano, de baixa intensidade, incide na superfície da amostra colinearmente ao feixe de excitação. Uma parte do feixe é refletido pela superfície da amostra e prova o efeito de Espelho Térmico. A superfície da amostra está na origem ao longo do eixo  $z$ , ou seja, a amostra está localizada em  $z = 0$ , Fig. 3.1. O plano detector é localizado a uma distância  $Z_2$  da amostra, sendo  $\omega_{0p}$  o raio do feixe de prova em sua cintura. Na amostra, os raios dos feixes de excitação e de prova são  $\omega_{0e}$  e  $\omega_{1p}$ , respectivamente. Para a configuração de ET, algumas condições têm que ser respeitadas: as dimensões radiais dos feixes de excitação e de prova são bem menores que às da amostra; o deslocamento da superfície da amostra é muito menor que a sua espessura. Para deduzirmos o modelo teórico para o ET, três passos básico devem ser seguidos [22] :

- ▶ calcular o aumento local da temperatura na amostra;
- ▶ calcular a deformação da superfície da amostra e descrever a variação da fase da frente de onda do feixe de prova ocasionado por essa deformação;
- ▶ aplicar a teoria de difração de Fresnel para calcular a intensidade do campo elétrico resultante no plano do detector.

<sup>1</sup>TEM é uma abreviação para *Transverse Electromagnetic Modes*.

## 3.2 Equação de difusão de calor para o modelo de baixa absorção

O perfil de variação de temperatura gerado pelo laser de excitação na amostra,  $T(r, z, t)$ , é determinado pela solução da equação de difusão de calor [42],

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r, z, t) - \frac{k}{\rho c}\nabla^2T(r, z, t) = Q(r, z, t), \quad (3.1)$$

em que  $k$  é a condutividade térmica,  $\rho$  a densidade do material e  $c$  o calor específico. A difusividade térmica  $D = k/(\rho c)$ , o  $\nabla^2$  é o Laplaciano em coordenadas cilíndricas, devido a simetria cilíndrica da fonte de excitação,  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ .  $Q(r, z, t)$  é o termo de fonte de calor na amostra, e é escrito como

$$Q(r, z) = Q_0 \exp\left[-2\left(\frac{r}{\omega_{0e}}\right)^2\right] \exp(-\beta z), \quad (3.2)$$

com

$$Q_0 = \frac{2P_e\beta\phi}{\pi c\rho\omega_{0e}^2}. \quad (3.3)$$

$P_e = P_0(1 - R)$  é a potência absorvida pela amostra, com  $P_0$  sendo a potência incidente, e  $R$  o coeficiente de reflexão do material.  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação, e  $\phi$  é a fração da energia luminosa absorvida convertida em calor.

No limite de baixa absorção

$$\beta \ll 1, \quad (3.4)$$

$$e^{-\beta z} \approx 1. \quad (3.5)$$

Essa aproximação representa uma importante classe de materiais de baixo coeficiente de absorção óptica, (LAM - *Low Absorption Model*.) A Equação (3.1) pode ser reescrita como,

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r, z, t) - \frac{k}{\rho c}\nabla^2T(r, z, t) = Q_0 \exp\left[-2\left(\frac{r}{\omega_{0e}}\right)^2\right]. \quad (3.6)$$

Inicialmente assumimos que não há variação de temperatura na amostra em

$t = 0$ , e que não há troca de calor entre a amostra e o meio que a envolve. A amostra é radialmente grande o suficiente para que o aquecimento produzido pelo laser de excitação não chegue à borda da amostra, ou seja, as dimensões radiais do feixe de excitação são muito menores que as dimensões radiais da amostra. Assim, as condições de contorno podem ser escritas por

$$\begin{cases} \frac{\partial T_s(r,z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0,L} = 0 \\ T(r,z,t=0) = 0 \\ T(\infty,z,t) = 0. \end{cases} \quad (3.7)$$

A primeira relação leva em conta a continuidade da temperatura na interface em  $z = 0$ , e as demais estão relacionadas à condição inicial e às condições de contorno nas bordas. Para obter a solução da Eq. (3.1), utilizamos o método das transformadas integrais: Laplace na variável temporal e de Hankel na variável radial.

A Transformada de Laplace de uma função  $f(t)$  é definida como

$$\mathcal{L}[f(t)] = F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt, \quad (3.8)$$

e possui as seguintes propriedades

$$\mathcal{L}\left[\frac{dT(t)}{dt}\right] = sT(s) - T(t=0), \quad (3.9)$$

e

$$\mathcal{L}[1] = \frac{1}{s}. \quad (3.10)$$

Assim, a Eq. (3.1) fica escrita como

$$sT(r,z,s) - \cancel{T(r,z,0)} - D\nabla^2 T(r,z,s) = \frac{1}{s} Q_0 e^{-2\left(\frac{r}{\omega_{0e}}\right)^2}. \quad (3.11)$$

A Transformada de Hankel de uma função  $f(r)$  e sua inversa são definidas como

$$\mathcal{H}[f(r)] = F(\alpha) = \int_0^{\infty} f(r) J_0(\alpha r) \alpha dr, \quad (3.12)$$

e

$$\mathcal{H}^{-1}[f(\alpha)] = f(r) = \int_0^\infty f(\alpha) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha, \quad (3.13)$$

em que  $J_0(x)$  é a função de Bessel de primeira classe.

Aplicando a transformada de Hankel na variável radial da Eq. (3.11), obtemos

$$sT(\alpha, z, s) + \alpha^2 DT(\alpha, z, s) - D \frac{\partial^2 T(\alpha, z, s)}{\partial z^2} = \frac{1}{s} Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{[-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2]}. \quad (3.14)$$

Aqui usamos,

$$\mathcal{H}[\nabla_r^2 T(r)] = -\alpha^2 T(\alpha), \quad (3.15)$$

e

$$\mathcal{H} \left[ e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} J_0(\alpha r) r dr \right] = \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp \left( -\frac{1}{8} \omega_{0e}^2 \alpha^2 \right) \quad (3.16)$$

Com a condição de fluxo nulo, aplica-se a Transformada de Fourier Cosseno devido a dependência azimutal da temperatura,

$$\mathcal{F}[f(z)] = F(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty f(z) \cos(\lambda z) dz, \quad (3.17)$$

com

$$\mathcal{F} \left[ \frac{\partial^2 T(z)}{\partial z^2} \right] = -\lambda^2 T(\lambda) - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\partial T(z)}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (3.18)$$

levando a

$$[s + D(\alpha^2 + \lambda^2)] T(\alpha, \lambda, s) = \frac{1}{s} Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp \left[ -\frac{1}{8} \omega_{0e}^2 \alpha^2 \right] Q(\lambda), \quad (3.19)$$

com

$$Q(z) = 1 \longrightarrow Q(\lambda) = \sqrt{2\pi} \delta(\lambda). \quad (LAM) \quad (3.20)$$

$\delta(\lambda)$  é a delta de Dirac. Portanto, a solução no espaço das Transformadas,  $T(\alpha, \lambda, s, )$ ,

é

$$T_{LAM}(\alpha, \lambda, s) = Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp \left[ -\frac{1}{8} \omega_{0e}^2 \alpha^2 \right] \sqrt{2\pi} \delta(\lambda) \frac{1}{s(s + D(\alpha^2 + \lambda^2))}. \quad (3.21)$$

Para encontrarmos a solução de  $T(r, z, t)$ , aplicamos as Transformadas inversas de Laplace, Hankel e Fourier Cosseno na Eq. (3.21). Aplicando a transformada inversa de Laplace na Eq. (3.21), obtém-se

$$\mathcal{L} \left[ \frac{1}{s[s + D(\alpha^2 + \lambda^2)]} \right] = \frac{1 - e^{-Dt(\alpha^2 + \lambda^2)}}{D(\alpha^2 + \lambda^2)}. \quad (3.22)$$

Com a relação

$$\frac{1 - e^{-Dt(\alpha^2 + \lambda^2)}}{D(\alpha^2 + \lambda^2)} = \int_0^t e^{-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau, \quad (3.23)$$

temos

$$T(\alpha, \lambda, t) = \int_0^t Q_0 \sqrt{2\pi} \delta(\lambda) \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp \left[ -\frac{1}{8} \omega_{0e}^2 \alpha^2 \right] \exp[-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau] d\tau. \quad (3.24)$$

Aplicando a Transformada inversa de Hankel, Eq. (3.13), na Eq. (3.24), temos

$$T(r, \lambda, t) = Q_0 \int_0^t \sqrt{2\pi} \delta(\lambda) \exp \left[ -\frac{\omega_{0e}^2 \lambda^2}{8} \frac{2\tau}{t_c} \right] \frac{\exp \left[ -\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2} \frac{1}{1 + \frac{2\tau}{t_c}} \right]}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} d\tau. \quad (3.25)$$

$t_c = \omega_{0e}^2/(4D)$  é o tempo térmico característico de formação do ET.

Quando aplica-se a transformada inversa de Fourier, utiliza-se a propriedade da função  $\delta(\lambda)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a), \quad (3.26)$$

e a solução para o perfil de temperatura para a aproximação de baixo coeficiente de absorção óptica é dada por

$$T_{LAM}(r, z, t) = Q_0 \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \exp \left[ -\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2 \left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \right] d\tau. \quad (3.27)$$

### 3.3 Deformação superficial

A teoria da elasticidade pode ser usada para obter o deslocamento superficial causado por um laser de excitação com distribuição de temperatura não linear [12]. Considera-se que o aquecimento na amostra é pequeno para não gerar modificações nas propriedades ópticas ou térmicas do material. Na aproximação quase-estática, a equação termoelástica pode ser escrita como [12, 43, 44]

$$\mu_l \nabla^2 \mathbf{u}(r, z, t) + (\lambda_l + \mu_l) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}(r, z, t)) - \gamma \nabla T(r, z, t) = 0, \quad (3.28)$$

em que  $\mathbf{u}(r, z, t)$  é o vetor deslocamento. As constantes  $\mu_l$  e  $\lambda_l$  são conhecidas como as constantes de Lamé<sup>2</sup>. Usando a relação  $\nu = \lambda_l/[2(\lambda_l + \mu_l)]$ , e  $\gamma = (3\lambda_l + 2\mu_l)\alpha_T = (\lambda + 2(\lambda + \mu))\alpha_T = (\lambda/\sigma)(1 + \sigma)$ , podemos reescrever a Eq. (3.28) como

$$(1 - 2\nu) \nabla^2 \mathbf{u}(r, z, t) + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}(r, z, t)) - 2(1 + \nu)\alpha_T \nabla T(r, z, t) = 0. \quad (3.29)$$

A Eq. (3.29) pode ser dividida em duas equações, não homogênea e homogênea, podendo ser calculada em termos do potencial de deslocamento escalar,  $\Pi(r, z, t)$ , e da função de Love,  $\Psi(r, z, t)$ . Esses potenciais são soluções da equação de Poisson [43],

$$\nabla^2 \Pi(r, z, t) = \alpha_T \frac{1 + \nu}{1 - \nu} T(r, z, t), \quad (3.30)$$

e da equação Biharmônica [43],

$$\nabla^2 \nabla^2 \Psi(r, z, t) = 0. \quad (3.31)$$

As soluções das Eqs. (3.30) e (3.31) estão relacionadas aos componentes de stress, sendo decomposta em  $\sigma_{ij}$ , onde  $i$  indica o plano normal sujeito ao stress,

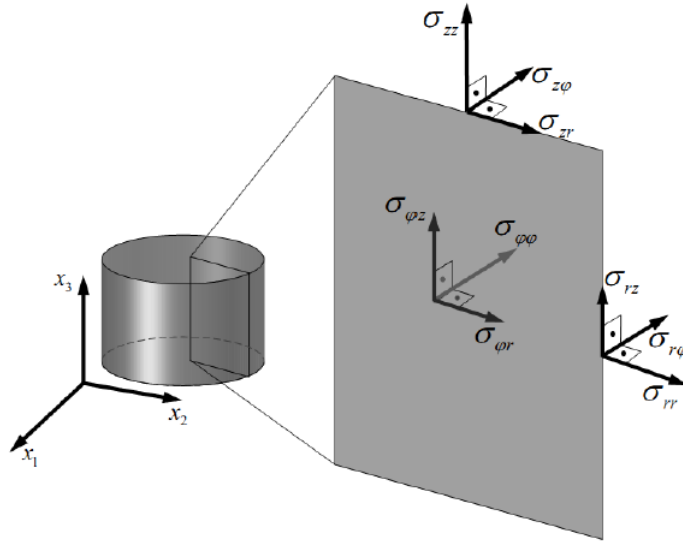
<sup>2</sup>As constantes de Lamé decorrem das relações de tensão e deformação,

$$\lambda_l \equiv \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad \text{e} \quad \mu_l \equiv \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

e são escritas em termos da razão de Poisson,  $\nu$ , que é por exemplo, a razão entre a deformação em  $y$  e a deformação em  $x$  quando aplicada uma tensão em  $x$ . O módulo de Young,  $E$ , é um parâmetro de rigidez do material, sendo a razão entre a tensão aplicada e a deformação em resposta à essa tensão.



e  $j$  sendo o eixo onde foi decomposta. As componentes de stress em coordenadas cilíndricas, Fig. 3.2 com  $i = r, z$  e  $j, = r, z$ , devido à simetria a tensão é independente da coordenada  $\phi$ , sendo definidas por



**Figura 3.2:** Componentes de stress em coordenada cilíndricas [13].

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma}_{zz} + \bar{\bar{\sigma}}_{zz} \quad (3.32)$$

e

$$\sigma_{rz} = \bar{\sigma}_{rz} + \bar{\bar{\sigma}}_{rz}, \quad (3.33)$$

com

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{E}{1+\nu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nabla^2 \right] \Pi(r, z, t), \quad (3.34)$$

$$\bar{\bar{\sigma}}_{rz} = \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial^2 \Pi(r, z, t)}{\partial r \partial z}, \quad (3.35)$$

$$\bar{\bar{\sigma}}_{zz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial z} \left[ (2-\nu)\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(r, z, t), \quad (3.36)$$

e

$$\bar{\bar{\sigma}}_{rz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial r} \left[ (1-\nu)\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(r, z, t). \quad (3.37)$$

$E$  é o módulo de Young do material. Satisfazendo as condições de contorno, considerando livre de stress as duas superfícies da amostra em  $z = 0$  e  $z = L$ , temos

$$\sigma_{zz}|_{z=0,L} = \bar{\sigma}_{zz}|_{z=0,L} + \bar{\bar{\sigma}}_{zz}|_{z=0,L} = 0, \quad (3.38)$$

e

$$\sigma_{rz}|_{z=0,L} = \bar{\sigma}_{rz}|_{z=0,L} + \bar{\bar{\sigma}}_{rz}|_{z=0,L} = 0. \quad (3.39)$$

O deslocamento é dado por

$$u_i(r, z, t) = \bar{u}_i(r, z, t) + \bar{\bar{u}}_i(r, z, t), \quad (3.40)$$

com

$$\bar{u}_z(r, z, t) = \frac{\partial \Pi(r, z, t)}{\partial z}, \quad (3.41)$$

$$\bar{u}_r(r, z, t) = \frac{\partial \Pi(r, z, t)}{\partial r}, \quad (3.42)$$

$$\bar{\bar{u}}_z(r, z, t) = \frac{1}{1-2\nu} \left[ 2(1-\nu)\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(r, z, t), \quad (3.43)$$

e

$$\bar{u}_r(r, z, t) = \frac{1}{1 - 2\nu} \frac{\partial^2 \Psi(r, z, t)}{\partial z \partial r}. \quad (3.44)$$

A frente de onda do feixe de prova é afetada pela deformação em  $z$ . Em  $r$ , a deformação geralmente é da ordem de nanômetros, podendo ser desprezada quando comparada às dimensões dos feixes de prova e excitação, que são da ordem de micrometros.

### 3.4 Equação de Poisson

A solução para a Equação de Poisson (3.30) é encontrada pelo método das transformadas. Podemos escrever a solução para o potencial de deslocamento escalar em função da temperatura  $T(\alpha, \lambda, t)$  no espaço das transformadas de Hankel-Fourier-t como

$$\Pi(r, z, t) = -\alpha_T \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda. \quad (3.45)$$

$J_n(x)$  corresponde a função de Bessel de primeira espécie. Usando as Eqs. (3.34) e (3.35), podemos calcular os stress  $\bar{\sigma}_{zz}$  e  $\bar{\sigma}_{rz}$  como

$$\bar{\sigma}_{zz} = -\alpha_T \frac{E}{1 - \nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha^2 \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (3.46)$$

e

$$\bar{\sigma}_{rz} = -\alpha_T \frac{E}{1 - \nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha \lambda \sin(\lambda z) J_1(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda. \quad (3.47)$$

A componente do vetor deslocamento  $\bar{u}_z$ , pode ser encontrada derivando a Eq. (3.45) em relação a  $z$ ,

$$\bar{u}_z(r, z, t) = -\alpha_T \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \lambda \sin(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda. \quad (3.48)$$

Na superfície da amostra, temos

$$\bar{\sigma}_{zz}|_{z=0} = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha^2 J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (3.49)$$

$$\bar{\sigma}_{rz}|_{z=0} = 0, \quad (3.50)$$

e

$$\bar{u}_z|_{z=0} = 0. \quad (3.51)$$

Em  $z = L$  temos

$$\bar{\sigma}_{zz}|_{z=L} = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha^2 \cos(\lambda L) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda, \quad (3.52)$$

e

$$\bar{\sigma}_{rz}|_{z=L} = -\alpha_T \frac{E}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \alpha \lambda \sin(\lambda L) J_1(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda. \quad (3.53)$$

### 3.5 Equação Biharmônica

A solução para a equação Biharmônica  $\nabla^2 \nabla^2 \Psi(r, z, t) = 0$  é dada pela função de Love como [43]

$$\Psi(r, z, t) = \int_0^\infty \{(A + \alpha z B) \exp[\alpha z] + (C + \alpha z D) \exp[-\alpha z]\} \alpha^{-2} J_0(\alpha r) d\alpha. \quad (3.54)$$

Para satisfazer as condições de contorno (3.38) e (3.39), é necessário encontrar as constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ .

Utilizando as relações (3.36) e (3.37), as componentes  $\bar{\sigma}_{zz}$  e  $\bar{\sigma}_{rz}$  são

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{zz} = & \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha \exp[-\alpha z] \times \\ & \times \{C + D(1 + z\alpha - 2\nu) - \exp[2\alpha z](B(-1 + z\alpha + 2\nu) + A)\} J_0(\alpha r) d\alpha, \end{aligned} \quad (3.55)$$

e

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{rz} = & \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha \exp[-\alpha z] \times \\ & \times \{C + Dz\alpha - 2D\nu \exp[2\alpha z](A + Bz\alpha + 2B\nu)\} J_1(\alpha r) d\alpha. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Em  $z = 0$ , as componentes de stress são dadas por

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{zz}|_{z=0} = & \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha \{C + D(1-2\nu) - \\ & (B(-1+2\nu) + A)\} J_0(\alpha) d\alpha, \end{aligned} \quad (3.57)$$

e

$$\bar{\sigma}_{rz}|_{z=0} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha \{C - 2D\nu + (A + 2B\nu)\} J_1(\alpha r) d\alpha. \quad (3.58)$$

Em  $z = L$ ,

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{zz}|_{z=L} = & \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha \exp[-\alpha L] \times \\ & \times \{C + D(1 + L\alpha - 2\nu) - \exp[2\alpha L](B(-1 + L\alpha + 2\nu) + A)\} J_0(\alpha r) d\alpha, \end{aligned} \quad (3.59)$$

e

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{rz}|_{z=L} = & \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha \exp[-\alpha L] \times \\ & \times \{C + DL\alpha - 2D\nu + \exp[2\alpha L](A + BL\alpha + 2B\nu)\} J_1(\alpha r) d\alpha. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Das condições de contorno, temos as seguintes relações:

$$A + 2B\nu + C - 2D\nu = 0, \quad (3.61)$$

$$A + B(-1 + 2\nu) - C - D(1 - 2\nu) = \alpha_T \frac{2\nu^2 + \nu - 1}{1 - \nu} \alpha^2 h_1(\alpha, t), \quad (3.62)$$

$$\begin{aligned} & \{C + D(1 + L\alpha - 2\nu) - \exp[2\alpha L] (B(-1 + L\alpha + 2\nu) + A)\} \\ & = \alpha_T \exp[\alpha L] \frac{1 - \nu - 2\nu^2}{1 - \nu} \alpha^2 h_2(\alpha, t) , \end{aligned} \quad (3.63)$$

e

$$\begin{aligned} & \{C + DL\alpha - 2D\nu + \exp[2\alpha L] (A + BL\alpha + 2B\nu)\} \\ & = \alpha_T \exp[\alpha L] \frac{1 - \nu - 2\nu^2}{1 - \nu} \alpha h_3(\alpha, t) \end{aligned} \quad (3.64)$$

sendo

$$h_1(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} d\lambda, \quad (3.65)$$

$$h_2(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \cos(\lambda L) d\lambda, \quad (3.66)$$

e

$$h_3(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \lambda \operatorname{sen}(\lambda L) d\lambda. \quad (3.67)$$

Assim, podemos determinar as constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , que são dadas por

$$\begin{aligned} A = & \frac{\alpha \exp[-2L\alpha] (-1 + \nu + 2\nu^2) \alpha_T}{2(-1 + \nu) (1 + 2L^2\alpha^2 - \operatorname{Cosh}[2L\alpha])} \times \\ & \{2\alpha (\nu - \exp[2L\alpha](\nu + L\alpha(L\alpha + 2\nu))) h_1(\alpha, t) \\ & + \exp[L\alpha] [\alpha (-2\nu + \exp[2L\alpha](L\alpha + 2\nu) + L\alpha(-1 + 4\nu)) h_2(\alpha, t) \\ & + (1 + L\alpha - 2\nu - 4L\alpha\nu + \exp[2L\alpha](-1 + L\alpha + 2\nu)) h_3(\alpha, t)] \}, \end{aligned} \quad (3.68)$$

$$B = -\frac{\alpha(-1 + \nu + 2\nu^2)\alpha_T}{(1 + \exp[4L\alpha] - 2\exp[2L\alpha](1 + 2L^2\alpha^2))(-1 + \nu)} \times \quad (3.69)$$

$$\left\{ \alpha(-1 + \exp[2L\alpha](1 + 2L\alpha))h_1(\alpha, t) \right.$$

$$- \exp[L\alpha](\alpha(-1 + \exp[2L\alpha] + 2L\alpha))h_2(\alpha, t)$$

$$\left. + (-1 + \exp[2L\alpha] - 2L\alpha)h_3(\alpha, t) \right\},$$

$$C = \frac{\exp[-L\alpha]\alpha(-1 + \nu + 2\nu^2)\alpha_T}{2(-1 + \nu)(-1 - 2L^2\alpha^2 + \text{Cosh}[2L\alpha])} \times \quad (3.70)$$

$$\left\{ 2\exp[L\alpha]\alpha((-1 + \exp[2L\alpha])\nu + L\alpha(-L\alpha + 2\nu))h_1(\alpha, t) \right.$$

$$+ \alpha(-L\alpha + 2\nu + \exp[2L\alpha](L\alpha - 2\nu - 4L\alpha\nu))h_2(\alpha, t)$$

$$\left. + (1 + L\alpha - 2\nu + \exp[2L\alpha](-1 + L\alpha + 2\nu - 4L\alpha\nu))h_3(\alpha, t) \right\},$$

$$D = \frac{\exp[-L\alpha]\alpha(1 + \nu)(-1 + 2\nu)\alpha_T}{2(-1 + \nu)(1 + 2L^2\alpha^2 - \text{Cosh}[2L\alpha])} \times \quad (3.71)$$

$$\left\{ -\exp[L\alpha]\alpha(-1 + \exp[2L\alpha] + 2L\alpha)h_1(\alpha, t) \right.$$

$$+ \alpha(-1 + \exp[2L\alpha](1 + 2L\alpha))h_2(\alpha, t)$$

$$\left. + (1 + \exp[2L\alpha](-1 + 2L\alpha))h_3(\alpha, t) \right\}.$$

### 3.6 Deslocamento superficial

O deslocamento superficial na amostra é dado por (3.40) na direção  $z$ , assim

$$u_z(r, z, t) = \bar{u}_z(r, z, t) + \bar{\bar{u}}_z(r, z, t), \quad (3.72)$$

com  $\bar{u}_z(r, z, t)$  e  $\bar{\bar{u}}_z(r, z, t)$ , sendo derivados das relações (3.41) e (3.43). Em  $z = 0$ ,  $\bar{u}_z(r, z, t)|_{z=0} = 0$ , assim a Eq. (3.72) pode ser escrita como

$$u_z(r, z, t)|_{z=0} = \bar{\bar{u}}_z(r, z, t)|_{z=0}. \quad (3.73)$$

De (3.43), tem-se

$$\bar{u}_z(r, z, t) = -\frac{1}{(1-2\nu)} \int_0^\infty \left\{ [C + D(2 + z\alpha - 4\nu)] \exp[-z\alpha] + [A + B(-2 + z\alpha + 4\nu)] \exp[z\alpha] \right\} J_0(\alpha r) d\alpha. \quad (3.74)$$

Aplicando a condição de contorno em  $z = 0$  na Eq. (3.74),

$$\bar{u}_z(r, z, t)|_{z=0} = -\frac{1}{(1-2\nu)} \int_0^\infty \{(A + C) + 2(D - B)(1 - 2\nu)\} J_0(\alpha r) d\alpha. \quad (3.75)$$

Das Eqs. (3.68), (3.69), (3.70) e (3.71), a solução para o deslocamento na superfície pode ser descrita como

$$u_z(r, z = 0, t) = (1 + \nu) \alpha_T \times \int_0^\infty \frac{2\alpha^2}{1 + 2L^2\alpha^2 - \text{Cosh}(2\alpha L)} \left\{ [2\alpha L + \text{Sinh}(2\alpha L)] h_1(\alpha, t) - 2[\alpha L \text{Cosh}(\alpha L) + \text{Sinh}(\alpha L)] h_2(\alpha, t) - 2L \text{Sinh}(\alpha L) h_3(\alpha, t) \right\} J_0(\alpha r) d\alpha. \quad (3.76)$$

Essa equação representa a deformação superficial para qualquer temperatura  $T(\alpha, \lambda, t)$ . Para o limite de baixo coeficiente de absorção  $\beta \rightarrow 0$ , as relações (3.65), (3.66) e (3.67) podem ser reescritas como

$$h_1(\alpha, t) = H(\alpha) \int_0^t \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{2\pi}\delta(\lambda)}{\alpha^2 + \lambda^2} \exp[-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau] d\lambda d\tau, \quad (3.77)$$

$$h_2(\alpha, t) = H(\alpha) \int_0^t \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{2\pi}\delta(\lambda)}{\alpha^2 + \lambda^2} \exp[-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau] \cos(\lambda L) d\lambda d\tau, \quad (3.78)$$

e

$$h_3(\alpha, t) = H(\alpha) \int_0^t \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{2\pi}\delta(\lambda)}{\alpha^2 + \lambda^2} \exp[-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau] \lambda \text{sen}(\lambda L) d\lambda d\tau, \quad (3.79)$$



sendo

$$H(\alpha) = Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp \left[ -\frac{1}{8} \omega_{0e}^2 \alpha^2 \right], \quad (3.80)$$

podendo ser reduzidas na forma

$$h_1(\alpha, t) = h_2(\alpha, t) = Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \exp \left[ -\frac{1}{8} \omega_{0e}^2 \alpha^2 \right] \int_0^t \frac{\exp [-D\alpha^2]}{\alpha^2} d\tau, \quad (3.81)$$

e

$$h_3(\alpha, t) = 0, \quad (3.82)$$

o que leva a equação do deslocamento

$$u_z(r, z = 0, t) = (1 + \nu) \alpha_T \int_0^\infty -\frac{2\alpha^2 [\text{Cosh}(\alpha L) - 1] h_1(\alpha, t)}{\alpha L + \text{Sinh}(\alpha L)} J_0(\alpha r) d\alpha. \quad (3.83)$$

Dessa forma, pode-se expressar a solução para o deslocamento superficial levando em consideração a espessura de uma amostra com baixo coeficiente de absorção óptica por

$$\begin{aligned} u_z(r, z = 0, t) &= -2(1 + \nu) \alpha_T Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \times \\ &\times \int_0^\infty \left( \frac{\text{Cosh}(\alpha L) - 1}{L\alpha + \text{Sinh}(L\alpha L)} \right) \int_0^t \exp \left[ -D\alpha^2 - \frac{1}{8} \omega_{0e}^2 \alpha^2 \right] d\tau J_0(\alpha r) d\alpha, \end{aligned} \quad (3.84)$$

com

$$Q_0 = \frac{2P_e \beta \phi}{\pi c \rho \omega_{0e}^2}$$

### 3.7 Diferença de fase e Intensidade do feixe de prova

Na técnica de Espelho Térmico, a diferença de fase ocorre devido ao deslocamento que a superfície da amostra sofre em consequência da mudança de temperatura. O deslocamento superficial na amostra atua como um elemento óptico no caminho do laser de prova, causando uma diferença de fase na fração do feixe de

prova refletido da amostra. Essa diferença de fase devido à deformação na superfície pode ser descrita como [27]

$$\Phi(g, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2[u_z(r, z, t) - u_z(0, 0, t)], \quad (3.85)$$

que é relativa ao pico do deslocamento,  $u_z(0, 0, t)$ . Usando (3.84), a diferença de fase induzida no feixe de prova é

$$\begin{aligned} \Phi(g, t) &= \theta_{ET} \int_0^\infty \frac{4}{\alpha^2} \left( \frac{\text{Cosh}(\alpha L) - 1}{L\alpha + \text{Sinh}(\alpha L)} \right) \times \\ &\times \left\{ \exp \left[ -\frac{1}{8} \omega_{0e}^2 \alpha^2 \right] - \exp \left[ -\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2 (2\tau + t_c)}{8t_c} \right] \right\} (J_0(\omega_{0e} \alpha \sqrt{gm}) - 1) d\alpha, \end{aligned} \quad (3.86)$$

com  $m = \omega_{1P}^2 / \omega_{0e}^2$ ,  $g = r^2 / \omega_{1P}^2$  e

$$\theta_{ET} = -\frac{\alpha_T (1 + \nu) \beta P_e \phi}{(k \lambda_P)}.$$

Esta diferença de fase ocasiona mudanças na amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova incidente no fotodetector (ver Apêndice A), derivado da teoria de difração de Fresnel dado por

$$U(z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g - i\Phi(g, t)] dg, \quad (3.87)$$

onde

$$C_1 = \frac{i\omega_{1P}}{\lambda_P Z_2} \sqrt{2\pi P_P} \exp \left[ -\frac{2\pi}{\lambda_P} (z_1 + Z_2) \right], \quad (3.88)$$

e

$$V = \frac{z_{1P}}{z_{cP}} + \frac{z_{cP}}{Z_2} \left[ \left( \frac{z_{1P}}{z_{cP}} \right)^2 + 1 \right]. \quad (3.89)$$

$P_P$  a potência do feixe de prova,  $z_{1P}$  a distância entre o foco do feixe de prova e a superfície da amostra,  $z_{cP}$  é o parâmetro confocal do feixe de prova, descrito como  $z_c = \pi \omega_0^2 / \lambda$ .

A intensidade do centro do feixe de prova no plano detector, fornecido pelo

valor absoluto do campo elétrico é descrita por

$$I(t) = |U(z_1 + Z_2, t)|^2. \quad (3.90)$$

No experimento de Espelho Térmico, a intensidade da região central do feixe de prova é monitorada no tempo. Assim, os dados adquiridos correspondem à Eq. (3.90). Na expressão da diferença de fase na equação do campo elétrico, é necessário utilizar algoritmos numéricos para o cálculo das integrais. Para tal, são utilizados comandos padrões no software *Mathematica 7* para os cálculos.

$$I(t) = \left| C_1 \int_0^\infty \exp [-(1 + iV)g - i\Phi(g, t)] dg \right|^2.$$

# Capítulo 4

## Materiais e métodos

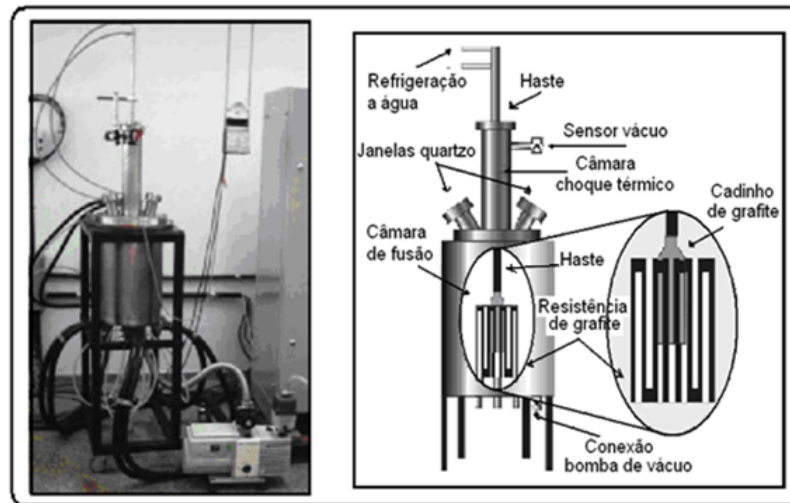
Neste capítulo serão apresentados o preparo das amostras assim como os detalhes dos arranjos experimentais das técnicas utilizadas no processo de caracterização dos mesmos como luminescência, tempo de vida e a Espectroscopia de Espelho Térmico.

### 4.1 Amostras

Para preparar as amostras de aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopadas com  $Tb^{3+}$ , utilizamos um forno com uma câmara de fusão a vácuo [38]. A importância da preparação das amostras a vácuo está relacionada com a possibilidade de controle das condições de atmosfera, pressão e temperatura. Com esse processo de fusão, as amostras são obtidas sem a presença de  $OH^-$  em sua estrutura.

O forno utilizado é muito complexo, uma vez que é necessário que o choque térmico para vitrificação seja realizado dentro da própria câmara onde a amostra é fundida. Nessa câmara encontra-se uma resistência de grafite que atinge temperaturas de até  $1650^{\circ}C$ . Para obter altas temperaturas na região onde se encontra a amostra, reveste-se a resistência de grafite com uma manta isolante, também de grafite. Na parte superior do forno dispõe-se outra câmara onde, também a vácuo e com menor temperatura, é realizado o choque térmico. A amostra é colocada em um cadinho situado na extremidade de uma haste. A Fig. 4.1 mostra uma foto e o esquema do forno com alguns detalhes.

As composições das amostras preparadas estão mostradas na Tabela 4.1.



**Figura 4.1:** À esquerda temos a foto do forno utilizado para preparar as amostras e à direita temos o desenho esquemático com detalhes do forno [45].

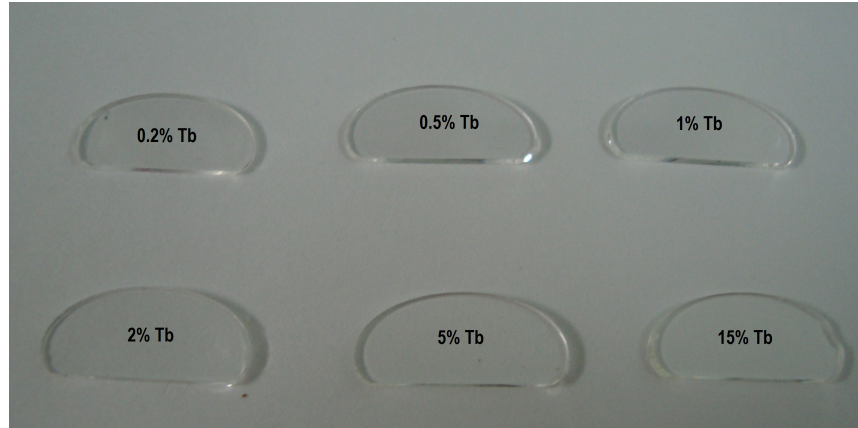
**Tabela 4.1:** Composições dos vidros LSCAS dopados com diferentes concentrações de  $Tb^{3+}$  em % de massa.

	$CaO$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$MgO$	$Tb_4O_7$
LSCAS	47.4	41.5	7.0	4.1	0.0
LSCAS-0.02	47.3	41.4	7.0	4.1	0.2
LSCAS-0.05	47.15	41.25	7.0	4.1	0.5
LSCAS-1.0	46.9	41.0	7.0	4.1	1.0
LSCAS-2.0	46.4	40.5	7.0	4.1	2.0
LSCAS-5.0	44.9	39.0	7.0	4.1	5.0
LSCAS-15.0	39.9	34.0	7.0	4.1	15.0

No processo de preparação a vácuo, as amostras são aquecidas até que todo o composto seja fundido ( $T \approx 1450^\circ$ ). Para a vitrificação total da amostra é necessário realizar o choque térmico. Nesse processo, o cadinho é suspenso até a câmara superior, que se encontra a uma temperatura abaixo da temperatura de vitrificação do material. Isso garantirá que o material mantenha sua característica líquida, ou seja, desordem estrutural.

Na técnica de ET, o feixe refletido é monitorado sendo o deslocamento superficial da ordem de nanômetros. Assim, é extremamente importante que a superfície da amostra seja plana e tenha polimento óptico. A Fig. 4.2 mostra as amostras de-

vidamente polidas, prontas para caracterização. A tabela 4.2 traz as espessuras das amostras para cada concentração de  $Tb^{3+}$ .



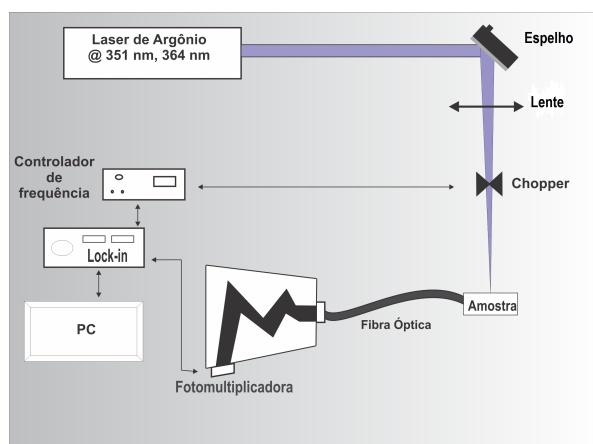
**Figura 4.2:** Amostras utilizadas neste trabalho, com as respectivas concentrações de  $Tb^{3+}$  em % de massa.

**Tabela 4.2:** Espessura das amostras utilizadas.

$\%Tb^{3+}$	Espessura (mm)
0.2	0,94
0.5	1,05
1.0	1,03
2.0	0,99
5.0	1,07
15.0	1,08

## 4.2 Luminescência

O arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência realizadas neste trabalho está ilustrado na Fig 4.3.



**Figura 4.3:** Esquema do arranjo usado para medir o espectro de luminescência.

O método consiste em um feixe laser incidindo transversalmente na amostra e o sinal de fotoluminescência é coletado pela lateral da amostra. Com o auxílio de uma fibra óptica o sinal é enviado para o monocromador, passando pelo mesmo e atinge o detector. O sinal no detector é lido por um nanovoltímetro e a aquisição dos dados é feita por um microcomputador [46].

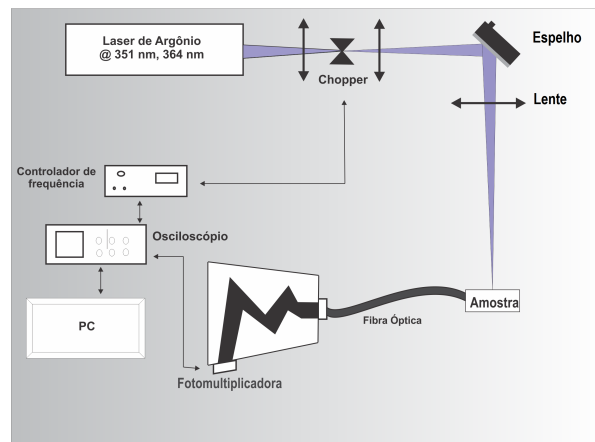
Para as medidas de fotoluminescência das amostras dopadas com o íon  $Tb^{3+}$  foi utilizado um laser de  $Ar^+$  (Coherent modelo Innova 90 Plus) operando em 351 e 364 nm, um amplificador de sinal (Stanford SR830), um monocromador (Cornerstone 260 modelo 74125) e como detector uma fotomultiplicadora.

Um espectro de emissão de uma lâmpada de tungstênio (Gooch & Housego - mod. 752-10E, cujo espectro de emissão é fornecido pelo fabricante) foi medido, a fim de obter uma curva de correção para essa montagem. Assim todos os espectros das amostras analisadas foram corrigidos com essa curva.

### 4.3 Tempo de Vida

O arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida realizadas neste trabalho está ilustrado Fig 4.4.

Neste experimento um modulador mecânico é utilizado para modular o bombeio. O modulador mecânico é localizado entre duas lentes, de modo a minimizar o atraso na interrupção do feixe. O sinal de fotoluminescência da amostra é capturado pela lateral da mesma. Com o auxílio de uma fibra óptica o sinal é levado até a



**Figura 4.4:** Esquema do arranjo usado para medir o espectro de tempo de vida.

entrada do monocromador, passando por ele e atingindo o detector. O sinal de referência do modulador mecânico e o sinal do detector são enviados a um osciloscópio e em seguida transferidos para um microcomputador para análise [46].

O detector utilizado foi uma fotomultiplicadora, um monocromador (Corners-tone 260 modelo 74125), um modulador mecânico (Thorlabs Optical chopper MC1000A), lentes de quartzo, espelho e um osciloscópio (Tektronix modelo TDS 210).

## 4.4 Espectroscopia de Espelho Térmico

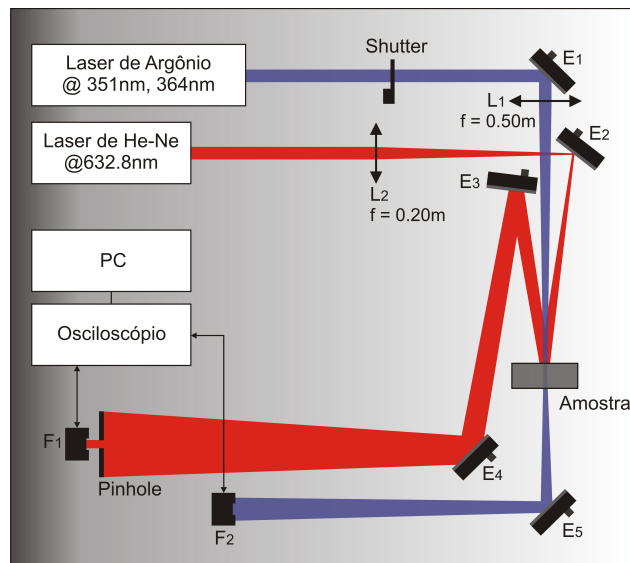
A técnica de Espelho Térmico foi aplicada no modo descasado<sup>1</sup>. Nesta configuração, emprega-se dois feixes laser, como mostrado na Fig. 4.5: um feixe laser de excitação, que gera o efeito de Espelho Térmico, e outro feixe laser de baixa intensidade que prova o efeito [22].

Os feixes são alinhados de maneira quase colinear na amostra, de modo que o ângulo entre eles seja de  $\gamma \simeq 1.0^\circ$ . São utilizados espelhos convencionais,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ , e  $E_4$ , para alinhar o feixe de prova. O máximo de intensidade do feixe de prova no fotodetector, posicionado no campo distante ( $Z_2 \approx 4m$ )<sup>2</sup>, é alinhado com o auxílio do espelho  $E_4$ . Um pinhole é utilizado para que apenas o centro do feixe de prova seja detectado no fotodiodo. Lentes biconvexas de quartzo são usadas para focar os feixes dos lasers. Parte da potência do feixe de excitação é detectada e usada como

<sup>1</sup>Os diâmetros dos feixes de excitação e de prova são diferentes na superfície da amostra.

<sup>2</sup>Distância entre a amostra e o plano detector.





**Figura 4.5:** Montagem experimental esquemática da técnica de Espelho Térmico.  $E_i$ ,  $L_i$  e  $f$  representam espelho, lente e distâncias focais, respectivamente.

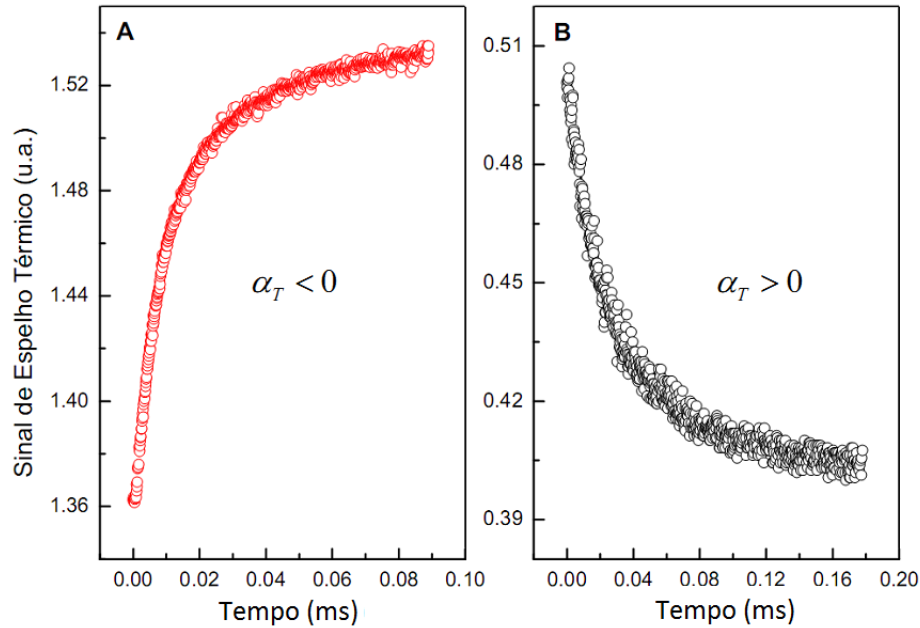
trigger para a obtenção dos dados no osciloscópio.

Obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser executado automaticamente, com o controle eletrônico do obturador. Ao ser acionado, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e, com isso, uma curva transiente característica de formação do ET é transferida para o computador. Cuidados devem ser tomados para minimizar o possível atraso na geração do sinal pela velocidade de abertura do obturador. Isto pode influenciar no início dos valores dos dados do transiente, que é a região mais importante para o ajuste teórico dos dados obtidos.

A Fig. 4.6 representa o sinal do Espelho Térmico resolvido no tempo. A Fig. 4.6-(A) mostra um exemplo de formação de um Espelho Térmico côncavo e em 4.6-(B) convexo.

Para as medidas realizadas neste trabalho, foi utilizado como feixe de excitação um laser de  $\text{Ar}^+$  contínuo single-mode  $\text{TEM}_{00}$  nos comprimentos de onda de  $\lambda_e = 351 \text{ nm}$  e  $\lambda_e = 364 \text{ nm}$  (Coherent, modelo INNOVA 90 PLUS). Como feixe de prova, foi empregado um laser contínuo  $\text{TEM}_{00}$  de He-Ne no comprimento de onda de  $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$  (Melles-Griot, modelo 25-LHR-151-249) com potência máxima  $< 10 \text{ mW}$ .

Foi usado um obturador mecânico controlado por um computador (ThorLabs,



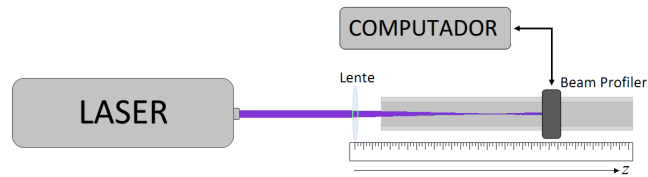
**Figura 4.6:** Representação do sinal para formação de um Espelho Térmico (A) côncavo, com coeficiente de expansão linear negativo e (B) convexo, coeficiente de expansão linear positivo [18].

modelo SH05). O sensor utilizado como trigger é um fotodiodo (ThorLabs, modelo PDA10A), e o sensor que monitora a intensidade central do feixe de prova é um fotodiodo (ThorLabs, modelo DET100A). No sensor de monitoramento é acoplado um pinhole com filtro óptico. Os dois sensores são conectados ao osciloscópio digital (Tektronix, modelo TDS1001B).

## 4.5 Parâmetros geométricos da montagem experimental

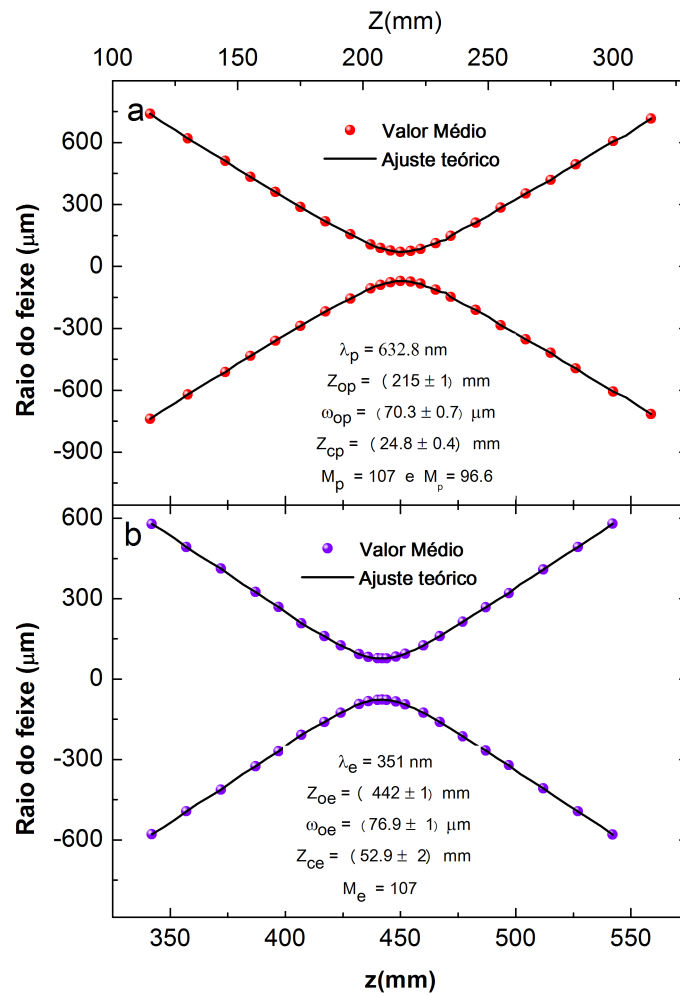
Para o desenvolvimento do modelo teórico do Espelho Térmico, a determinação dos parâmetros geométricos  $m$ ,  $V$ ,  $\omega_{1p}$ ,  $z_c$  entre outros, é extremamente importante. Neste trabalho utilizou-se um método direto para obtenção do raio do feixe e de seus parâmetros, utilizando um medidor de perfil (Beam Profiler ThorLabs, modelo BP104-UV). O raio é medido em várias posições ao longo da linha de propagação do feixe, conforme ilustra a Fig. 4.7

A varredura em  $z$  é feita em um intervalo de 10 *cm* antes e depois do foco das lentes. Os resultados para os raios dos feixes de prova e de excitação estão



**Figura 4.7:** Esquema do arranjo usado para medir o perfil de intensidade de feixes gaussianos.

representados na Fig. 4.8, com (a) sendo o feixe de prova e (b) o feixe de excitação.



**Figura 4.8:** Representação do perfil dos feixes de prova (a) com  $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$  e excitação (b)  $\lambda_e = 351 \text{ nm}$  e  $\lambda_e = 364 \text{ nm}$ .

A propagação do feixe após a lente pode ser descrita pela equação

$$\omega(z) = \sqrt{M}\omega_0 \sqrt{1 + \left( \frac{(z - z_0)\lambda}{\omega_0^2 \pi} \right)^2}, \quad (4.1)$$

em que  $M$  é um fator que determina o quão próximo um laser está de ser um feixe Gaussiano ideal, sendo  $M = 1$  para a distribuição Gaussiana pura.  $\omega(z)$  é o raio do feixe na posição  $z$ ;  $\omega_0$  é o raio na cintura do feixe;  $z_0$  é a posição da cintura do feixe laser, e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de laser. As linhas contínuas na Fig. 4.8 mostram os ajustes dos dados com a Eq. (4.1) e os parâmetros ajustados. Com os valores medidos para os parâmetros geométricos e experimentais da técnica, os parâmetros  $m$  e  $V$  foram calculados. A tabela 4.5 mostra os parâmetros calculados e medidos.

**Tabela 4.3:** Parâmetros geométricos da configuração experimental de Espelho Térmico.

	$\lambda_e = 351nm$	$\lambda_e = 364nm$
M	107	96,6
V	12	12
$\omega_{0e}$ ( $\mu m$ )	76,9	79
$Z_{ce}$ ( $cm$ )	5,29	5,39
$\omega_{0p}$ ( $\mu m$ )	70,7	70,7
$Z_{cp}$ ( $cm$ )	2,48	2,48
$\omega_{1p}$ ( $\mu m$ )	797	777
$Z_2$ ( $cm$ )	400	400
$f_{LE}$ ( $cm$ )	50	50
$Z_{ce}$ ( $cm$ )	44,2	43,7
$Z_{0p}$ ( $cm$ )	21,5	21,5
$\lambda_p$ ( $nm$ )	632,8	632,8
$Z_1$ ( $cm$ )	30,7	30,3
$\alpha$ ( $^\circ$ )	0,7	0,71
$f_{LP}$ ( $cm$ )	20	20

# Capítulo 5

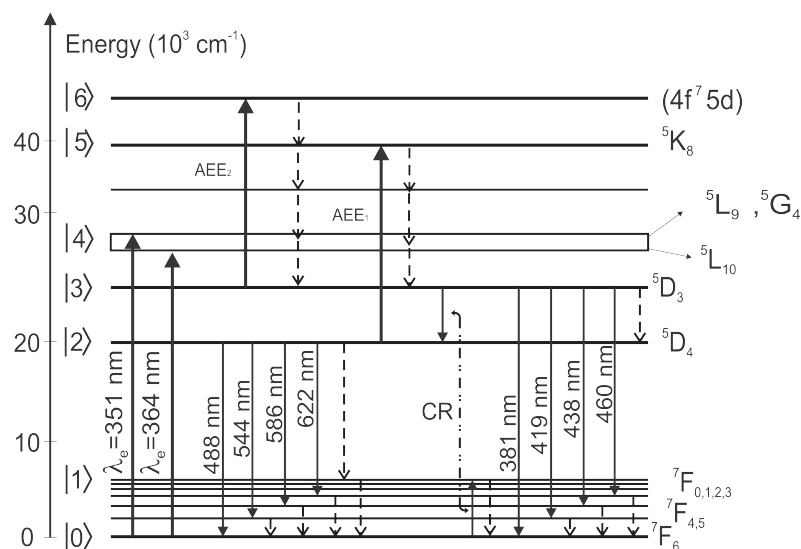
## Resultados e discussões

Neste capítulo apresentaremos os resultados das aplicações da técnica de luminescência, tempo de vida e Espectroscopia de Espelho Térmico, nas amostras LSCAS dopadas com  $Tb^{3+}$ . Mostraremos os transientes ajustados e os valores obtidos de  $\theta$  e da difusividade térmica  $D$  para as amostras.

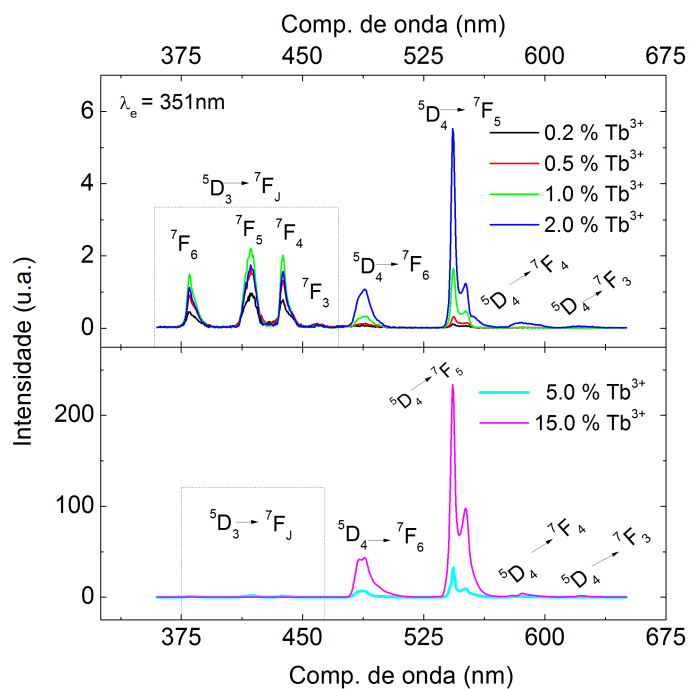
### 5.1 Luminescência

As Figs. 5.2 e 5.3 apresentam os espectros de luminescência das amostras LSCAS:  $x\%$  em massa de  $Tb^{3+}$  (sendo  $x = 0.2; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0; 15.0$ ). Os espectros foram obtidos por meio da excitação ressonante dos níveis  ${}^5L_9 + {}^5G_4$  e  ${}^5L_{10}$  do íon  $Tb^{3+}$  em 351 e 364  $nm$ . A Fig. 5.1 apresenta o diagrama de nível de energia simplificado dos íons de  $Tb^{3+}$ .

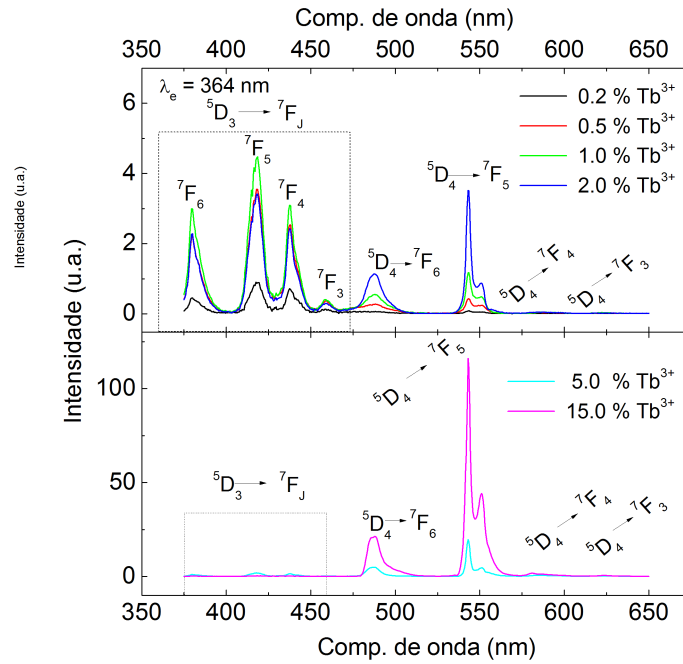
Os resultados apresentam as bandas de emissões na região do UV-azul, referente às transições  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j = 6, 5, 4, 3$ , e na região do visível devido às transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j = 6, 5, 4, 3$ .



**Figura 5.1:** Diagrama de nível de energia do íon de  $Tb^{3+}$  na matriz hospedeira LSCAS. As linhas sólidas indicam absorção e emissão estimulada, as setas tracejadas representam decaimentos radiativos e não radiativos.



**Figura 5.2:** Espectros de luminescência dos vidros LSCAS dopados com  $Tb^{3+}$  excitado com comprimento de onda  $\lambda_e = 351 \text{ nm}$ .

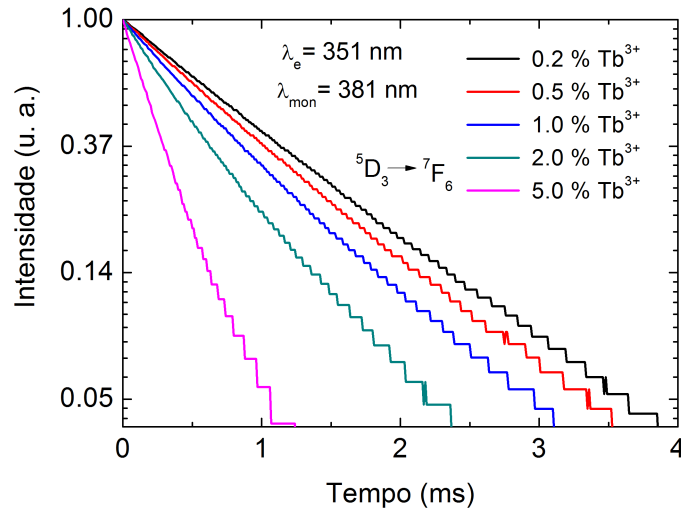


**Figura 5.3:** Espectros de luminescência dos vidros LSCAS dopados com  $Tb^{3+}$  excitado com comprimento de onda  $\lambda_e = 364 \text{ nm}$ .

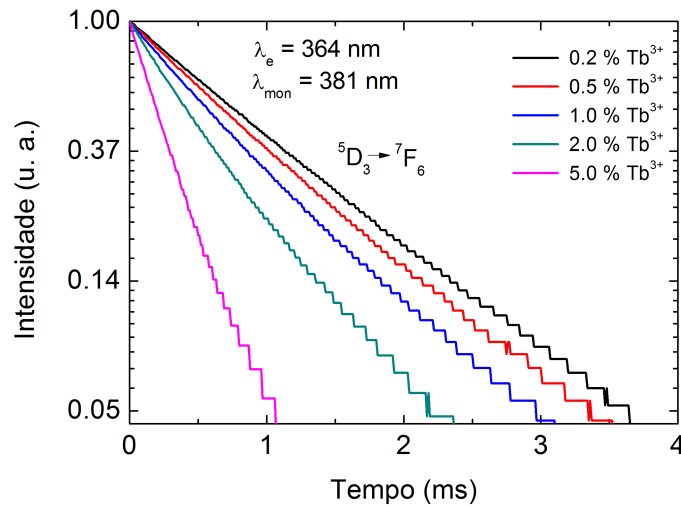
As intensidades das emissões na região UV-azul ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ) sofrem um decréscimo evidente com o aumento da concentração de  $Tb^{3+}$ , que é reflexo da ocorrência da relaxação cruzada dos níveis  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$  para  $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ . Para as amostras de 5.0 e 15.0 %  $Tb^{3+}$ , o valor da intensidade tende a zero, pois praticamente toda a população do nível  $^5D_3$  foi deslocada para o nível  $^5D_4$ , visto que quanto maior a concentração de íons dopantes, maior será probabilidade de ocorrer relaxação cruzada.

## 5.2 Tempo de Vida

Com o propósito de acrescentar informações ao estudo da emissão das amostras, determinamos o tempo de vida para as transições  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  (381 nm) do íon de  $Tb^{3+}$  a partir da da excitação em 351 e 364 nm respectivamente.



**Figura 5.4:** Curva de decaimento temporal da luminescência da transição  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$  (381 nm) excitado em  $\lambda_e = 351$  nm.



**Figura 5.5:** Curva de decaimento temporal da luminescência da transição  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$  (381 nm) excitado em  $\lambda_e = 364$  nm.

A partir das curvas das Figs. 5.4 e 5.5 o tempo médio do decaimento do nível  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$  foi calculado a partir da seguinte expressão

$$\tau_\mu = \int_0^\infty S(t)dt, \quad (5.1)$$

$S(t)$  é a intensidade do sinal em função do tempo  $S(t) = C_1 \exp^{-t/\tau} + C_2$ ,  $\tau$  é o tempo característico de decaimento do sinal (tempo de vida),  $t$  é a variável que representa



o tempo e  $C_1$  e  $C_2$  são constantes que dependem do arranjo experimental [30, 47]. Podemos observar nas Figs. 5.4 e 5.5 que as curvas da transição  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ , indicam a ocorrência da relaxação cruzada. Os valores dos tempos de decaimento do nível  ${}^5D_3$  foram obtidos como descrito na seção (4.3) e estão listados na tabela 5.1.

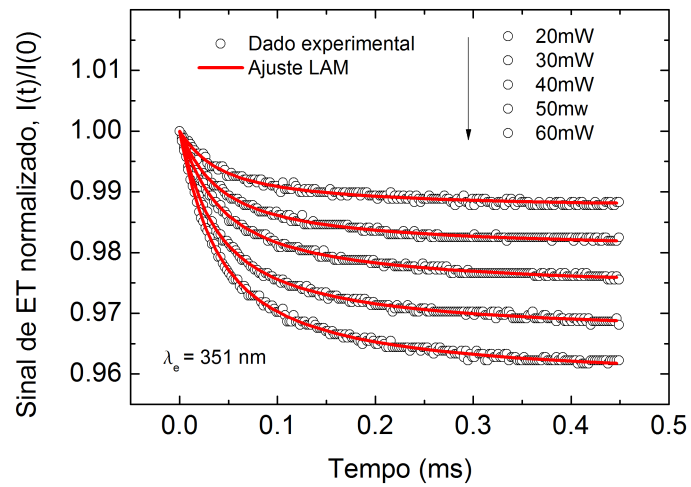
**Tabela 5.1:** Tempo de decaimento da transição  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$  do íon de  $\text{Tb}^{3+}$  excitado em  $\lambda_e = 325 \text{ nm}$  [30].

$\%Tb^{3+}$	$\tau(\mu s)$
0.2	1000
0.5	810
1.0	669
2.0	469
5.0	160
15.0	17

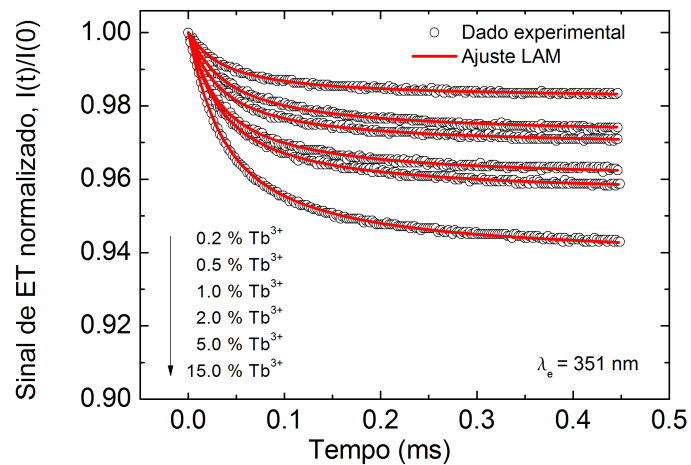
### 5.3 Espectroscopia de Espelho Térmico

A partir dos resultados experimentais de ET podemos obter  $\theta_{ET}$  e  $D_{ET}$ , para as amostras LSCAS dopadas com  $\text{Tb}^{3+}$ . Na Fig. 5.6 temos o sinal de ET para a amostra dopada com 5.0% de  $\text{Tb}^{3+}$ , ajustado com o modelo finito. Os parâmetros geométricos ( $m$  e  $V$ ) utilizados para o ajuste estão na tabela 4.5.

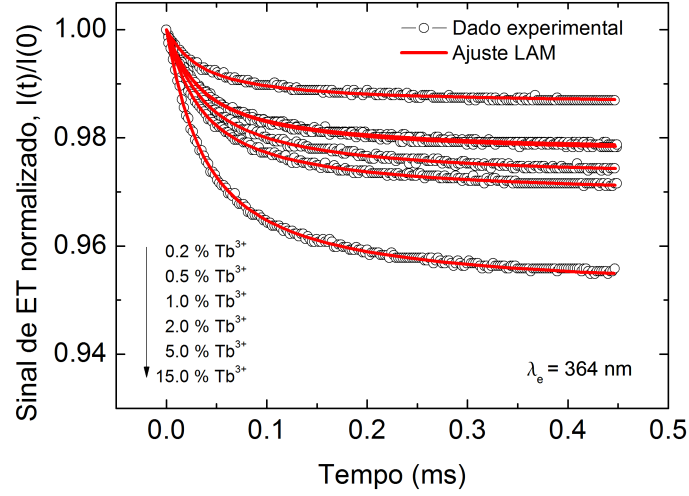
As Fig. 5.7 e 5.8 mostram a variação da amplitude do sinal transiente de ET normalizado para diferentes concentrações de  $\text{Tb}^{3+}$  excitadas a uma potência de  $60 \text{ mW}$  com  $\lambda_e = 351 \text{ nm}$  e  $\lambda_e = 364 \text{ nm}$  respectivamente. Podemos notar que a amplitude do sinal aumenta com a concentração. Essa variação está relacionada a qualquer mudança das propriedades térmicas (condutividade térmica, expansão térmica), óptica (coeficiente de absorção óptica) e mecânica (razão de Poisson).



**Figura 5.6:** Transientes de ET normalizados para a amostra dopada com 5.0% de  $Tb^{3+}$ , excitada em diferentes potências com seu respectivos ajustes teóricos (linhas) utilizando o modelo finito LAM.



**Figura 5.7:** Sinal de ET normalizado resolvido no tempo para diferentes concentrações de  $Tb^{3+}$  na matriz hospedeira LSCAS, excitada com uma potência de 60 mW com  $\lambda_e = 351 \text{ nm}$ .



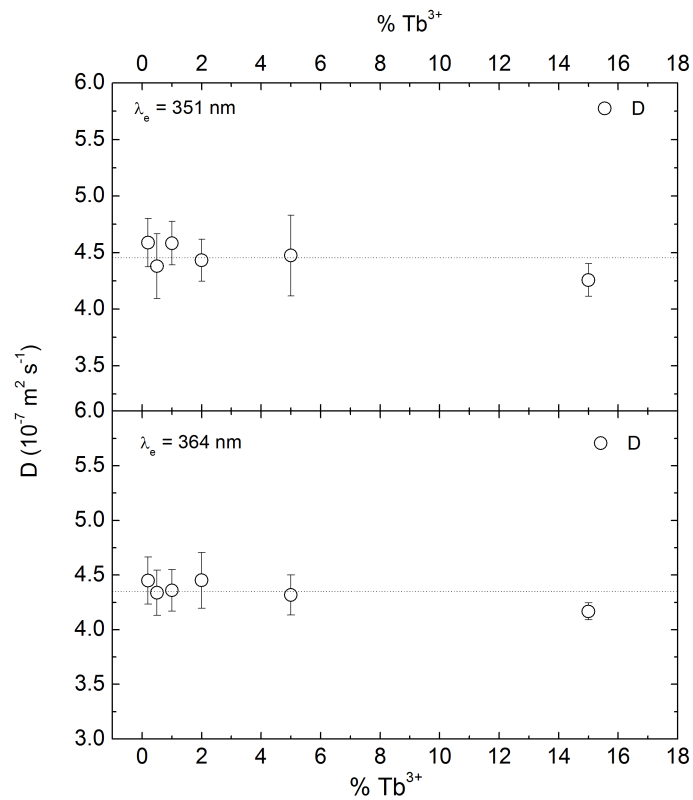
**Figura 5.8:** Sinal de ET normalizado resolvido no tempo para diferentes concentrações de  $Tb^{3+}$  na matriz LSCAS, excitada com uma potência de  $60 \text{ mW}$   $\lambda_e = 364 \text{ nm}$ .

Para as amostras LSCAS dopadas com  $Tb^{3+}$ , a difusividade térmica em função da concentração é mostrada na Fig. 5.9. A tabela 5.2, traz o valor médio da difusividade de cada amostra quando excitadas em  $351 \text{ nm}$  e  $364 \text{ nm}$ , respectivamente.

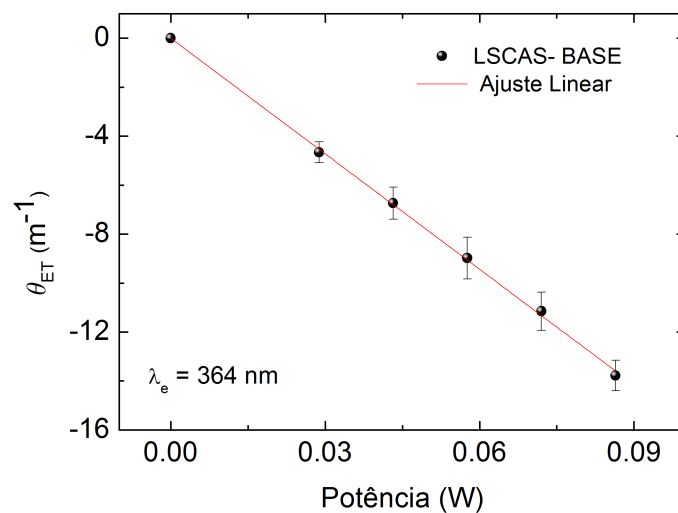
**Tabela 5.2:** Valor médio da difusividade para as amostras LSCAS dopadas com  $Tb^{3+}$ , excitadas em  $\lambda_e = 351 \text{ nm}$  e  $\lambda_e = 364 \text{ nm}$  respectivamente.

%Tb	D ( $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	
	$\lambda_e = 351 \text{ nm}$	$\lambda_e = 364 \text{ nm}$
0.2	$4.6 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.2$
0.5	$4.4 \pm 0.3$	$4.3 \pm 0.2$
1.0	$4.6 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.2$
2.0	$4.4 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.2$
5.0	$4.5 \pm 0.3$	$4.3 \pm 0.2$
15.0	$4.3 \pm 0.1$	$4.16 \pm 0.1$

A Fig. 5.10 apresenta os valores de  $\theta_{ET}$  em função da potência de excitação obtidos pelo ajuste com o modelo finito [22] em uma matriz vítrea LSCAS sem dopante. O comportamento linear com a potência de excitação é esperado para o vidro base.



**Figura 5.9:** Difusividade térmica em função da concentração do dopante obtida do ajuste teórico usando o modelo finito LAM para o dado experimental nas amostras LSCAS excitadas em  $\lambda_e = 351 \text{ nm}$  e  $\lambda_e = 364 \text{ nm}$ .



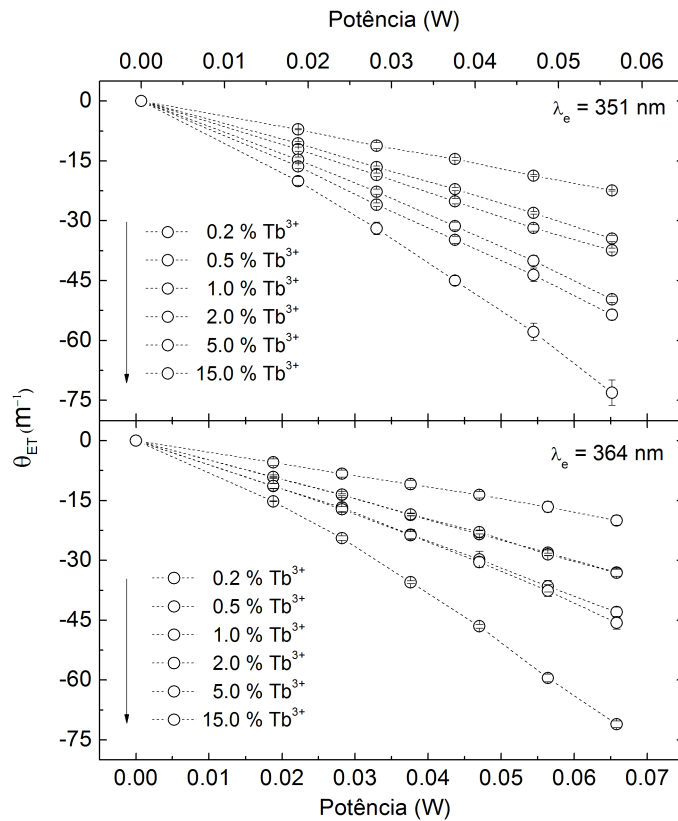
**Figura 5.10:**  $\theta$  em função da potência  $P_e$  obtido utilizando-se o modelo finito LAM para o ajuste do dado experimental do vidro LSCAS sem dopante, excitado em  $\lambda_e = 364 \text{ nm}$ .

Relembrando,  $\theta_{ET}$  é descrito por

$$\theta_{ET} = -\frac{P_e \beta \alpha_T (1 - \nu) \phi}{\lambda_p k} \quad (5.2)$$

A Fig. 5.11 mostra a variação do parâmetro  $\theta_{ET}$  para as amostras dopadas. Note que o sinal aumenta com a potência de excitação, ou seja, o efeito de Espelho Térmico gerado é maximizado com o aumento do  $\theta_{ET}$ , de tal modo que o  $\theta_{ET}$  pode ser relacionado com a amplitude do sinal transiente de Espelho Térmico.

Os resultados para  $\theta_{ET}$ , Fig. 5.11, para as amostras LSCAS dopadas com  $Tb^{3+}$  apresentaram um comportamento não linear, diferente do mostrado na Fig. 5.10 para a amostra base.

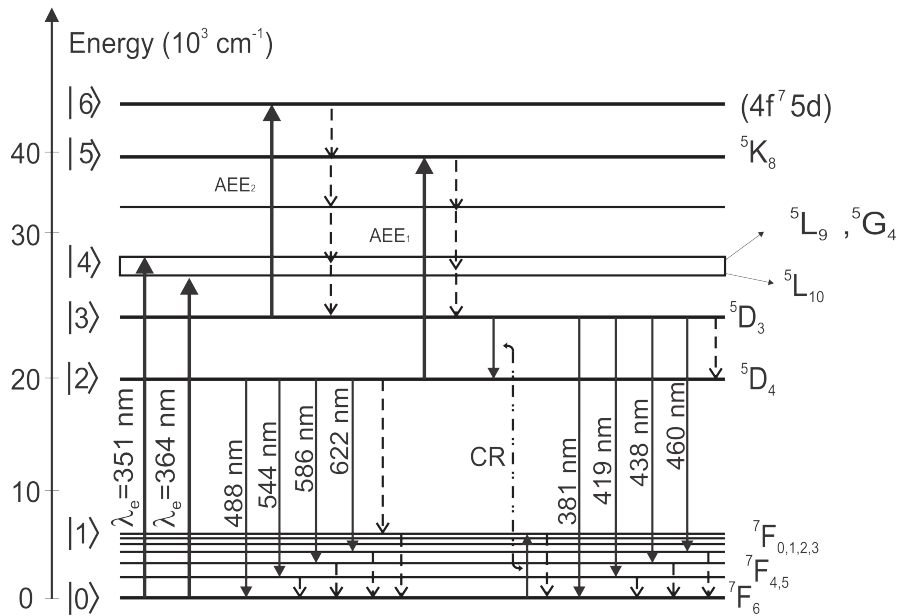


**Figura 5.11:**  $\theta_{ET}$  em função da potência  $P_e$  obtido utilizando-se o modelo finito LAM para o ajuste do dado experimental do vidro LSCAS dopadas com  $Tb^{3+}$ , excitados em  $\lambda_e = 351 \text{ nm}$  e  $\lambda_e = 364 \text{ nm}$ .

Para compreender melhor esse comportamento não linear do parâmetro  $\theta_{ET}$  para as amostras de vidros LSCAS dopadas com  $Tb^{3+}$  ao serem excitadas no UV, um novo modelo foi desenvolvido, afim de descrever o mecanismo de geração de calor

para cada concentração.

Neste trabalho, apresentamos uma avaliação quantitativa dos processos de absorção de estado excitado e de relaxação não radiativa. O modelo desenvolvido para o processo de AEE e as equações de taxa são resolvidos no estado estacionário em termos das taxas de relaxação. O modelo aplicado descreve o deslocamento superficial em nanoescala induzindo por um laser de excitação usando a Espectroscopia de Espelho Térmico. A análise permite quantificar a geração de calor durante processo de excitação [49].



**Figura 5.12:** Diagrama de nível de energia do íon de  $Tb^{3+}$  na matriz hospedeira LSCAS. As linhas sólidas indicam absorção e emissão estimulada, as setas tracejadas representam decaimentos radiativos e não radiativos.

A Fig. 5.12 apresenta o diagrama de nível de energia simplificado dos íons de  $Tb^{3+}$ . Os níveis de energia são denominados por  $|0\rangle$ ,  ${}^7F_6$  estado fundamental com configuração eletrônica  $4f^8$  até  $|6\rangle$  correspondendo à  $4f^75d$  sua configuração eletrônica. Ao ser excitado no UV ( $351\text{ nm}$  e  $364\text{ nm}$ ) a população de  $|6\rangle$  é alcançada por AEE. O primeiro fóton quando bombeado em  $351\text{ nm}$  promove o íon até o nível  ${}^5G_4 + {}^5L_9$ , e quando excitado em  $364\text{ nm}$  para o nível  ${}^5L_{10}$ . Emissões espontâneas de  ${}^5G_4 + {}^5L_9$  e  ${}^5L_{10}$  para  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_4$  e  ${}^7F_j$  são observadas. Devido ao longo tempo de vida do nível  ${}^5D_4$ , que não depende da concentração de  $Tb^{3+}$  na matriz vítrea [50], a Absorção de Estado Excitado (AEE<sub>1</sub>) é muito provável, levando à absorção de um segundo fóton para o nível  $|5\rangle$  ( ${}^5K_8$ ), seguido por um decaimento não radioativo

de  ${}^5K_8$  para  ${}^5D_3$ . A partir do nível  ${}^5D_3$  com tempo de vida longo, pode ocorrer uma segunda Absorção de Estado Excitado (AEE<sub>2</sub>), promovendo o sistema para um nível de maior energia, com configuração eletrônica  $4f^75d$ , retornando para  ${}^5D_3$ , não radiativamente. De  ${}^5D_3$  temos uma emissão de conversão ascendente para um estado fundamental  $4f^8$ , podendo, ainda, ocorrer uma relaxação cruzada de  ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$  para  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ .

A AEE depende da intensidade do feixe de excitação e, conseqüentemente, da geometria do feixe, que pode ser controlado durante o experimento. Os parâmetros experimentais da configuração de ET foram escolhidos para maximizar o efeito AEE.

Informações quantitativas sobre o sinal de transiente experimental são obtidas considerando a deformação da superfície. O modelo teórico que descreve o efeito está descrito no Capítulo 3. Assim é obtido a difusividade térmica (Fig. 5.9) e a amplitude do efeito de ET,  $\theta_{ET}$ , (Fig. 5.11), como

$$\theta_{ET} = -P_e \alpha_T \left( \frac{1 + \nu}{\lambda_p k} \right) (\beta_0 + \beta_{ion} \phi), \quad (5.3)$$

$\beta_0$  e  $\beta_{ion}$  são os coeficientes de absorção óptica da matriz vítrea e do  $Tb^{3+}$ , respectivamente, no comprimento de onda de excitação  $\lambda_e$ . O parâmetro  $\phi$  é a fração da energia absorvida disponível para a conversão em calor, [49].

A não linearidade de  $\theta_{ET}$  com a potência de excitação, Fig. 5.11, bem como o comportamento não esperado de não linearidade com a concentração de  $Tb^{3+}$ , é uma indicação clara de absorção de estado excitado e, conseqüentemente, das transições não radiativas.

A quantificação dos principais mecanismos de relaxação para a geração de calor nas amostras caracterizadas, assim como a amplitude  $\theta_{ET}$ , requer a descrição das transições radiativas e não radiativas após a excitação do íon de  $Tb^{3+}$  em 351 nm e 364 nm.  $\phi$ , na Eq. 5.3, está relacionado com o calor gerado na amostra por unidade de tempo e volume, e é responsável por todas as transições não radiativas desse sistema. As equações lineares que descrevem a densidade de população relativa,  $N_i$ , dos níveis  $|0\rangle$  para  $|6\rangle$ , são descritas em termos das taxas de transições como

$$\begin{aligned}
\dot{N}_0 &= -R_1 N_0 + W_{30}^{mp} N_3 + W_{10}^{mp} N_1 + W_{20}^{rad} N_2 - W^{RC} N_3, \\
\dot{N}_1 &= W_{21}^{mp} N_2 + W^{RC} N_3 - W_{10}^{mp} N_1, \\
\dot{N}_2 &= W^{RC} N_3 - R_2 N_2 - W_{21}^{mp} N_2 + W_{32}^{mp} N_3 - W_{20}^{rad} N_2, \\
\dot{N}_3 &= W_{43}^{mp} N_4 - R_3 N_3 - W^{RC} N_3 - W_{32}^{mp} N_3 - W_{30}^{rad} N_3, \\
\dot{N}_4 &= R_1 N_0 - W_{43}^{mp} N_4 + W_{54}^{mp} N_5, \\
\dot{N}_5 &= R_2 N_2 + W_{65}^{mp} N_6 - W_{54}^{mp} N_5, \\
\dot{N}_6 &= R_3 N_3 - W_{65}^{mp} N_6.
\end{aligned} \tag{5.4}$$

Assumindo que o tempo de relaxação não radiativa é muito curto, temos  $|6\rangle \rightarrow |5\rangle \rightarrow |4\rangle \rightarrow |3\rangle$  e  $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ . Com isso, a densidade de população de  $N_6 = N_5 = N_4 = N_1 \approx 0$ . Assim o sistema de equações de taxa de população pode ser simplificado por

$$\begin{aligned}
\dot{N}_0 &= -R_1 + W_{30}^{rad} N_3 + W_{20}^{rad} N_2 + W_{21}^{mp} N_2, \\
\dot{N}_2 &= -R_2 N_2 - N_2(W_{21}^{mp} + W_{20}^{rad}) + N_3(W^{RC} + W_{32}^{mp}), \\
\dot{N}_3 &= -N_3(W_{30}^{rad} + W_{32}^{mp} + W^{RC}) + R_1 N_0 + R_2 N_2.
\end{aligned} \tag{5.5}$$

O tempo de vida experimental  $\tau_j$  de um estado excitado  $|j\rangle$  é dado por  $\tau_2^{-1} = W_{20}^{rad} + W_{21}^{mp}$  e  $\tau_3^{-1} = W_{30}^{rad} + W_{32}^{mp} + W^{RC}$ , onde  $W_j^{rad} = \tau_{rad,j}^{-1}$  representa a probabilidade de transição radiativa do nível  $|j\rangle$ ,  $W_{ji}^{mp}$  é o decaimento não radiativo por multifónon do nível  $|j\rangle$  para o  $|i\rangle$ .  $W^{RC}$  é a relaxação cruzada do níveis  $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$  para os níveis  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ , que depende da concentração do íon na matriz. Assim as taxas de população podem ser reescritas como

$$\begin{aligned}
\dot{N}_0 &= -R_1 N_0 + \frac{\eta_3}{\tau_3} N_3 + \frac{\eta_2}{\tau_2} N_2, \\
\dot{N}_2 &= -R_2 N_2 - \frac{N_2}{\tau_2} + N_3 \frac{(1 - \eta_3)}{\tau_3}, \\
\dot{N}_3 &= -\frac{N_3}{\tau_3} + R_1 N_0 + R_2 N_2,
\end{aligned} \tag{5.6}$$

onde  $\eta_2 = \tau_2/\tau_2^{rad}$ ,  $\eta_3 = \tau_3/\tau_3^{rad}$  e  $(1 - \eta_3) = W^{RC} \tau_3$

Devido a grande diferença de energia entre os níveis  $|3\rangle$  e  $|2\rangle$ ,  $|2\rangle$  e  $|1\rangle$ , as



transições não radiativas entre estes níveis são suprimidas e  $W_{32}^{mp} \approx W_{21}^{mp} \approx 0$ , levando a eficiência quântica de fluorescência do nível  ${}^5D_4$  ser  $\eta_2 \approx 1$ . A taxa de bombeio do estado fundamental é  $R_1$ , e as taxas dos estados excitados são  $R_2$  (AEE<sub>1</sub>) e  $R_3$  (AEE<sub>2</sub>). Essas taxas dependem das seções de choque do estado fundamental ( $\sigma_{04}$ ) e dos estados excitados,  $\sigma_{25}$  e  $\sigma_{36}$ , além da intensidade do feixe de excitação  $I = 2P_e/(\pi\omega_e^2)$ . Assim temos que

$$R_1 = \frac{\sigma_{04}I}{E_e} \quad (5.7)$$

$$R_2 = \frac{\sigma_{25}I}{E_e} \quad (5.8)$$

$$R_3 = \frac{\sigma_{36}I}{E_e} \quad (5.9)$$

sendo  $E_e = hc/\lambda_e$  a energia do fóton de excitação. A absorção neste processo assume que existe AEE, assim o coeficiente de absorção pode ser escrito em função das seções de choque e da concentração do íon,

$$\beta_{ion} = \sigma_{04}N_0 + \sigma_{25}N_2 + \sigma_{36}N_3. \quad (5.10)$$

Portanto,  $\phi$  é definido como a razão entre a potência de aquecimento e a energia absorvida. Dessa forma,

$$\phi = \frac{1 - (N_2E_2\eta_2\tau_2^{-1} + N_3E_3\eta_3\tau_3^{-1})}{(R_1N_0 + R_2N_2 + R_3N_3)E_e}. \quad (5.11)$$

$E_j = hc/\langle\lambda_{j0}\rangle$ , é a energia média de emissão do fóton, com  $\langle\lambda_{j0}\rangle$  representando o comprimento de onda médio de emissão de  $|j\rangle \rightarrow |0\rangle$ . O último termo de  $\phi$ , considera as emissões 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 o tempo de vida radiativo desse nível.

As Eqs. de (5.6) foram resolvidas no estado estacionário,  $\dot{N}_j = 0$ , juntamente com o estado de conservação dos íons, sendo  $N_T = N_0 + N_2 + N_3$  a densidade de população total, onde

$$\begin{aligned}
N_0 &= \frac{N_T + N_T R_2 \eta_3 \tau_2}{1 + R_2 \eta_3 \tau_2 + R_1 (\tau_2 - \eta_3 \tau_2 + \tau_3 + R_2 \tau_2 \tau_3)}, \\
N_2 &= -\frac{N_T R_1 (-1 + \eta_3) \tau_2}{1 + R_2 \eta_3 \tau_2 + R_1 (\tau_2 - \eta_3 \tau_2 + \tau_3 + R_2 \tau_2 \tau_3)}, \\
N_3 &= \frac{N_T R_1 (1 + R_2 \tau_2) \tau_3}{1 + R_2 \eta_3 \tau_2 + R_1 (\tau_2 - \eta_3 \tau_2 + \tau_3 + R_2 \tau_2 \tau_3)}.
\end{aligned} \tag{5.12}$$

O  $\theta_{ET}$  envolve vários parâmetros físicos das amostras. O tempo de vida para o nível  ${}^5D_4$  foi aproximadamente constante com a concentração de  $Tb^{3+}$ , sendo  $\tau_2 = (1.89 \pm 0.03) \text{ ms}$  [50]. Assim,  $\theta_{ET}$  pode ser escrito em termos de  $\phi$  (Eq. 5.11) e  $\beta_{ion}$  (Eq. 5.10) para ajustar  $\theta_{ET}$  da Fig. 5.11 da seguinte forma

$$\theta_{ET} = \theta_b P + \theta_0 \left[ (R_1 N_0 + R_2 N_2 + R_3 N_3) \frac{1}{\lambda_e} - \left( \frac{\eta_2}{\tau_2} N_2 \frac{1}{\lambda_2} + \frac{\eta_3}{\tau_3} N_3 \frac{1}{\lambda_3} \right) \right]. \tag{5.13}$$

em que  $\theta_b$  é o  $\theta$  da matriz vítrea sem dopante (Eq. 5.2)

A seção de choque de absorção do estado fundamental foi calculada a partir dos dados da absorção e números de íons como  $\sigma_{04} = 1.92 \cdot 10^{-26} \text{ m}^2$ . A eficiência quântica de fluorescência dos níveis  ${}^5D_4$  e  ${}^5D_3$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$ , respectivamente, o tempo de vida radiativo do nível  ${}^5D_4$  e  ${}^5D_3$ ,  $\tau_{rad,2}$  e  $\tau_{rad,3}$ , e a seção de choque de AEE,  $\sigma_{25}$  e  $\sigma_{36}$ , podem ser obtidos a partir das regressões para todas as concentrações de dopagem de  $Tb^{3+}$ . As linhas contínuas na Fig. 5.11 representam os ajustes de  $\theta_{ET}$ . As seções de choque de AEE foram obtidas a partir dos ajustes como  $\sigma_{25} = 7.4 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$  e  $\sigma_{36} = 4.8 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ . Essas transições de ressonância estão relacionadas com a proximidade entre os níveis  ${}^5D_4/{}^5D_3$  e o  $4f^7 5d$ , que são conhecidos por aumentar a probabilidade de transição. A eficiência quântica de fluorescência do nível  ${}^5D_3$  depende da concentração do dopante, tabela 5.3. Como definido,  $\eta_3 = 1 - \tau_3 W^{rc}$  depende principalmente da relaxação cruzada de  ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$  para  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ . É possível observar uma diminuição em  $\eta_3$  com o aumento da concentração de  $Tb^{3+}$ , de  $\eta_3 = 0.91 \pm 0.05$  para  $x = 0.2 \%$  à  $\eta_3 = 0.02 \pm 0.01$  para  $x = 15.0 \%$ . Essa diminuição de  $\eta_3$  está relacionada com a diminuição do tempo de vida de emissão de  ${}^5D_3$  para o estado fundamental, Figs. 5.4 e 5.5.

O tempo de vida radiativo foi estimado em  $\tau_{rad,3} = 1100 \mu s$ . O tempo de vida experimental variou de  $\tau_3 = 1000 \mu s$  para  $x = 0.2\%$  para  $\tau_3 = 17 \mu s$  para  $x = 15\%$ , medidos a partir do decaimento da luminescência, tabela 5.1. Essa variação de  $\tau$ , bem

**Tabela 5.3:** Eficiência quântica de fluorescência do nível  ${}^5D_3$ .

% Tb <sup>3+</sup>	$\eta_3$
0.2	0.91
0.5	0.74
1.0	0.61
2.0	0.43
5.0	0.15
15.0	0.02

como a de  $\eta_3$ , pode ser explicado pelo aumento da eficiência da relaxação cruzada, tabela 5.4, isto é, a despopulação de  ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$  e a diferença de energia absorvida nos diversos estados ( ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_1$ ). Quando a concentração é aumentada na matriz vítrea,  $\eta_{RC} = \tau_3 W^{RC}$  tende a 1, e o decaimento não radioativo se torna o efeito dominante sobre as propriedades luminescentes da amostra.

**Tabela 5.4:** Eficiência quântica da fluorescência de relaxação cruzada.

% Tb <sup>3+</sup>	$\eta_{RC}$
0.2	0.09
0.5	0.26
1.0	0.39
2.0	0.57
5.0	0.85
15.0	0.98

Embora as medidas de luminescência forneçam uma descrição clara das transições eletrônicas e dos processos de relaxação ao serem excitadas com laser, efeitos de aquecimento da amostra não são facilmente observadas. A Espectroscopia de Espelho Térmico se mostrou uma ferramenta valiosa para quantificar a geração de calor induzida por excitação laser.

# Capítulo 6

## Conclusão

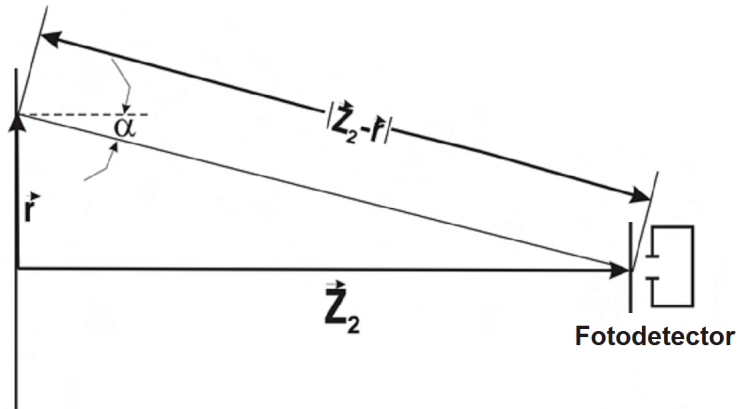
Neste trabalho, investigamos o processo de ressonância na absorção de estado excitado e o processo de relaxação cruzada em vidros aluminosilicato de cálcio dopados com  $Tb^{3+}$ . A geração de calor induzida por laser no experimento de Espectroscopia de Espelho Térmico foi modelada e aplicada com êxito na caracterização das amostras. As seções de choque de absorção de estado excitado foram encontradas e são três ordens de magnitude maior que a seção de choque de absorção do estado fundamental. A eficiência quântica de fluorescência da transição radiativa de  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$  foi próxima da unidade e notamos uma diminuição com a concentração de  $Tb^{3+}$  para a eficiência da transição  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ . A eficiência de relaxação cruzada foi calculada e considerada dominante sobre as propriedades luminescence com o aumento da concentração. Demonstramos que a Espectroscopia de Espelho Térmico permite a determinação do rendimento quântico das transições de estado excitado. A determinação dessas propriedades são complexas de serem quantificados por métodos convencionais de experimentos de espectroscopia. Além disso, os resultados apresentados aqui demonstram que a Espectroscopia de Espelho Térmico resolvido no tempo pode ser usado como uma ferramenta analítica muito sensível para medidas quantitativa de taxas de relaxação em materiais fluorescentes.

# Apêndices

# Apêndice A

## Propagação do feixe de prova

O feixe de prova sai da amostra e se propaga até o plano do detector, podendo ser tratado como um fenômeno de difração. De acordo com o princípio de Huygens [48], a amplitude de uma onda com fase complexa em um ponto do plano de saída é o resultado da superposição de ondas originadas de todos os pontos do plano de entrada. A Fig. A.1 representa o sistema considerado o plano da superfície da amostra como o plano de entrada, e o plano do fotodetector sendo o plano de saída.



**Figura A.1:** Representação da propagação do feixe de prova após refletir na amostra [22].

Podemos escrever a amplitude da onda do feixe de prova no centro do plano de saída como [22]

$$U_s(t) = \frac{i}{\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{U_E(r, t)}{|\vec{Z}_2 - \vec{r}|} \left( \frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \right) \exp \left[ -i \frac{2\pi}{\lambda} |\vec{Z}_2 - \vec{r}| \right] r dr d\theta \quad (\text{A.1})$$

sendo  $U_E(r, t)$  a amplitude e fase complexa da onda no plano de entrada, minimizando após percorrer a distância  $|\vec{Z}_2 - \vec{r}|$ . A segunda quantidade no integrando é o fator de inclinação, e a última quantidade é a fase complexa da onda.

Como a distância  $\vec{Z}_2$  é consideravelmente grande, assim podemos tomar a seguintes considerações,  $\frac{1+\cos(2\alpha)}{2} \approx 1$ ,  $|\vec{Z}_2 - \vec{r}| \approx \vec{Z}_2$  e a expansão fica

$$\frac{2\pi}{\lambda} |\vec{Z}_2 - \vec{r}| = \frac{2\pi}{\lambda} (Z_2^2 + r^2)^{1/2} \approx \frac{2\pi}{\lambda} \left( Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2} \right),$$

portanto, podemos escrever Eq. (A.1) como

$$U_s(t) = \frac{i}{\lambda Z_2} e^{i\frac{2\pi}{\lambda} Z_2} \int_0^{\text{inf}} \int_0^{2\pi} U_e(r, t) \exp \left[ -i\frac{\pi}{\lambda} \frac{r^2}{Z_2} \right] r dr d\theta. \quad (\text{A.2})$$

A expressão para a amplitude da onda antes da amostra é dada por [22]

$$U_p = (r, t) = \sqrt{\frac{2P_P}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1P}} \left( e^{-\frac{r^2}{\omega_{1P}^2}} \right) e^{-\frac{i}{\lambda_P} \left( 2z_1 + \frac{r^2}{R_{1P}} \right)}, \quad (\text{A.3})$$

sendo  $P_P$  a potência incidente e  $R_{1P}$  é o raio de curvatura em  $z_1$ . Ao chegar na amostra essa amplitude adquire uma diferença de fase, incorporada na Eq. (A.3)

$$U_p = (r, t) = \sqrt{\frac{2P_P}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1P}} \left( e^{-\frac{r^2}{\omega_{1P}^2}} \right) e^{-i\frac{\pi}{\lambda_P} \left( 2z_1 + \frac{r^2}{R_{1P}} + \Phi(r, t) \right)}. \quad (\text{A.4})$$

Introduzindo as definições

$$g = \left( \frac{r}{\omega_{1P}} \right)^2, \quad (\text{A.5})$$

e

$$C_1 = \frac{i\omega_{1P}}{\lambda_P Z_2} \sqrt{2\pi P_P} \exp \left[ -\frac{2\pi}{\lambda_P} (z_1 + Z_2) \right], \quad (\text{A.6})$$

ao integrar a Eq. (A.1) em  $d\theta$  com a Eq. (A.4), encontramos

$$U_P(z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp \left[ -g - i\frac{\pi}{\lambda_P} \left( \frac{\omega_{1P}^2}{R_{1P}} + \frac{\omega_{1P}^2}{Z_2} \right) g - i\Phi(g, t) \right] dg, \quad (\text{A.7})$$

que é a amplitude do feixe de prova na posição do fotodetector. Como o feixe de

prova é Gaussiano, as relações

$$\omega_{1P}^2 = \omega_{0P}^2 \left[ 1 + \left( \frac{z_1}{z_{cP}} \right)^2 \right], \quad (\text{A.8})$$

$$R_{1P} = \frac{z_1^2 + z_{cP}^2}{z_1}, \quad (\text{A.9})$$

e

$$z_{cP} = \frac{\pi \omega_{0P}^2}{\lambda_P}, \quad (\text{A.10})$$

são válidas, sendo utilizadas para reescrever Eq. (A.7),

$$U(z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g - i\Phi(g, t)] dg, \quad (\text{A.11})$$

sendo

$$V = \frac{z_{1P}}{z_{cP}} + \frac{z_{cP}}{Z_2} \left[ \left( \frac{z_{1P}}{z_{cP}} \right)^2 + 1 \right]. \quad (\text{A.12})$$



## Referências Bibliográficas

- [1] A. Mandelis, *Progress in Photoacoustic and Photothermal Science and Technology* (Elsevier, New York, 1991).
- [2] D. P. Almond and P. Patel, *Photothermal Science and Techniques* (Chapman & Hall, London, 1996).
- [3] A. G. Bell. *Am. J. Sci.* **20**, 305 (1880).
- [4] M. Terazima, N. Hirota, S. E. Braslavsky, A. Mandelis, S. E. Bialkowski, G. J. Diebold, R. J. D. Miller, D. Fournier, R. A. Palmer and A. Tam, *Pure Applied Chemistry* **76**, 1083 (2004).
- [5] P. K. Kuo and M. Munidasa, *Applied Optics* **29**, 5326 (1990).
- [6] Z. L. Wu , P. K. Kuo, Y. S. Lu, S. T. Gu and R. Krupka, *Thin Solid Films* 290-291, (1996).
- [7] H. Saito, M.Irikuma, M. Haraguchi and M. Fukui, *Applied Optics* **31**, 2047 (1992).
- [8] B. C. Li, *J. Appl. Phys.* **68**, 482 (1990).
- [9] J. C. Cheng and S. Y. Zhang, *J. Appl. Phys.* **70**, 7007 (1991).
- [10] J. W. Fang and S. Y. Zhang, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **67**, 633 (1998.)
- [11] B. Li, H. Blaschke, and D. Ristau, *Appl. Optt.* **45**, 5827 (2006).
- [12] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, M. L. Baesso, and J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 191908 (2007).

- [13] V. S. Zanuto, L. S. Herculano, M. L. Baesso, G. V. B. Lukasiewicz, C. Jacinto, L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, *Optical Materials* **35**, 1129-1133 (2013).
- [14] L. C. Malacarne, F. Sato, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath, and J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 131903 (2008).
- [15] F. Sato, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, M. P. Belançon, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath, and J. Shen, *J. Appl. Phys.* **104**, 053520 (2008).
- [16] F. Sato, *Desenvolvimento da técnica de Espelho Térmico*, (Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2009).
- [17] 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).
- [18] G. S. Bianchi, *Aplicação da técnica de Espelho Térmico na análise do aço inoxidável*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2009).
- [19] 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).
- [20] 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).
- [21] 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).
- [22] V. S. Zanuto, *Efeito de amostra finita na Espectroscopia de Espelho Térmico*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2012).
- [23] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, (Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997).
- [24] A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopado com  $Nd^{3+}$* , (Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2008).

- [25] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Society*, **54**, 3841-3851, (1932).
- [26] E. S. Shepherd, G. A. Rankin, Wright, F. E. Wright, *American Journal of Science*. **28**, 293-333 (1909).
- [27] A. J. Worrall, *Infrared Physics*. **8**, 49-58 (1968).
- [28] J. R. Davy, *Glass Technology*, (1978).
- [29] M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, D. F. de Souza, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **276**, n.1-3, 8-18, (2000).
- [30] I. A. A. Terra, *Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com ions  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$* , (Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2013 ).
- [31] D. S. Velasco, *Caracterização de Materiais Luminescente: Estudo de Blendas Polimericas PC/PMMA Dopadas com complexos de Terras-Raras e Copositos de Copoolímeros Acrílicos PEGDA/TEGDMA com nanopartículas de ZnO*. (Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2010).
- [32] B. R. Judd, *Physical Review* **127**, 750 (1962).
- [33] G. S. Ofelt, *Journal of Chemical Physics*, **37**, 511 (1962).
- [34] C. Huang *Rare Earth coordination chemistry. Fundamentals and Application*, (Peking University, China, 2010).
- [35] D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. B* **77**, 59 (2003).
- [36] Y. Guyot, A. Steimacher, M. P. Belanon, A. N. Medina, M. L. Baess, S. M. Lima, L. H. C. Andrade, A. Brenier, Anne-Marie Jurdyc, and G. Boulon, *J. Opt. Soc. Am. B* **28**, 2510 (2011).
- [37] L. J. Borrero-González, I. A. A. Terra, L. A. O. Nunes, A. M. Farias, M. J. Barbosa, J. H. Rohling, A. N. Medina, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. B* **107**, 415 (2012).

- [38] I. A. A. Terra, L.J. Borrero-González, L. A. O. Nunes, M. P. Belancon, J. H. Rohling, M. L. Baesso, and O. L. Malta, *J. Appl. Phys.* **110**, 083108 (2011).
- [39] K. Tonooka, O. Nishimura, *Journal of Luminescence*, **87-89** 679-681 (2000).
- [40] T. Yamashita, Y. Ohishi, *Japanese Journal of Applied Physics.* **46**, 991-993 (2007).
- [41] M. J. Barbosa, *Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb*, (Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física, Uem, 2010).
- [42] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Clarendon, Oxford, 1959).
- [43] W. Nowacki, *Thermoelasticity* (Pergamon, Oxford, 1982).
- [44] F. Sato, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, M. P. Belancon, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath, and J. Shen, *J. Appl. Phys.* **104**, 053520 (2008).
- [45] A. M. Farias, *Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er : Yb*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2010).
- [46] N. G. C. Astrath, *Determinação e análise de propriedades térmicas ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas*, (Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física, Uem, 2006).
- [47] R. F. Muniz, *Estudo dos parâmetros e mecanismo de cristalização de vidros e vitrocerâmicas aluminossilicato de cálcio dopado com  $Nd^{3+}$* , (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2012).
- [48] B. D. Guenther, *Modern Optics* (Wiley, New York, 1990).
- [49] G. S. Bianchi, v. S. Zanuto, F. B. G. Astrath, L. C. Malacarne, I. A. A. Terra, T. Catunda, L. A. O. Nunes, C. Jacinto, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, M. L. Baesso, and N. G. C. Astrath, *Optics Letters* **38**, N.22 (2013).
- [50] I. A. A. Terra, L. J. Borrero-González, L. A. O. Nunes, M. P. Belancon, J. H. Rohling, M. L. Baesso, and O. L. Malta, *J. Appl. Phys.* **110**, 083108 (2011).