

Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Física

**Eliel Gomes da Silva Neto**

*Propriedades Espectroscópicas e Geração de Calor  
em Vídros Aluminossilicato co-dopados com  
 $Yb^{3+}/Ho^{3+}$  e  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$  para emissão em  $2\ \mu m$*

Maceió

2012

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

**Bibliotecária responsável: Fabiana Camargo dos Santos**

S586e Silva Neto, Eliel Gomes da.  
Propriedades espectroscópicas e geração de calor em vidros aluminossilicato co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  para emissão de  $2\mu\text{m}$  / Eliel Gomes da Silva Neto. – 2012.  
118 f. : il.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.  
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Terras raras. 2. Energia – Transferência. 3. Geração de calor. 4. Lasers para cirurgias. I. Título.

CDU: 535.373.2

**Eliel Gomes da Silva Neto**

***Propriedades Espectroscópicas e Geração de Calor  
em Vídros Aluminosilicato co-dopados com  
 $Yb^{3+}/Ho^{3+}$  e  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$  para emissão em  $2\ \mu m$***

*Dissertação apresentada ao Instituto de  
Física da Universidade Federal de  
Alagoas, como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em Ciências*

*Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva*

Maceió

2012



**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

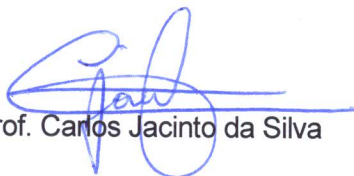
**“Propriedades Espectroscópicas e Geração de Calor em Vidros**  
**Aluminossilicato co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$**   
**para emissão em  $2 \mu\text{m}$ ”**

**por**

***ElieI Gomes da Silva Neto***

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Tomaz Catunda, do Instituto de Física da Universidade de São Carlos/USP e Maria Tereza de Araujo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 30 de março de 2012



Prof. Carlos Jacinto da Silva



Prof. Tomaz Catunda



Prof.<sup>a</sup> Maria Tereza de Araujo

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Carlos e Fátima, pelo amor e tolerância em todos esses anos.

Aos meus irmãos, Rafael e Daniel, por todos esses anos de brigas e amizades.

Ao professor Carlos Jacinto da Silva pela orientação, amizade e pelas muitas discussões físicas e filosóficas.

Aos professores do IF-UFAL, em especial aos professores: Solange Cavalcanti, Evandro Gouveia, Iram Gléria, Tiago Mariz e Maria Tereza pela grande ajuda na formação acadêmica.

Ao professor Mauro Luciano Beasso e Paulo Toshio Udo pelo fornecimento do material de estudado.

Ao pessoal da Central da Feedação: Heitor Barros, Diogo Lins, Jhonny Gama, Marcelo Sandes, Vlad Romance e Soma Ligeiro.

Ao pessoal do Beco, Lara, Mi, Poka, Nat Vasco, 30 conto, Kejo, Zeca, Abio, Cabeça, entre outros.

Aos amigos da pós, em especial os companheiros Alvaro e Enrique.

Aos amigos, Baltazar, Daniela, Alex, Pedro, Marcelo, Fábio, Zorba, Jéssica, Monaira, Tassius, a galera do SESC e os demais amigos que não estão aqui, mas foram importantes nesta minha vida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

# ÍNDICE

<b>Resumo</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>ii</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>iii</b>
<b>Capítulo 1: Introdução Geral</b> .....	<b>1</b>
Referências .....	5
<b>Capítulo 2: Considerações Teóricas</b> .....	<b>9</b>
2.1 Íons Terras Raras .....	9
2.1.1 Estrutura Eletrônica .....	11
2.1.2 Espectroscopia .....	14
2.2 Transferência de Energia .....	21
2.3 Decaimentos Não Radiativos .....	26
2.3.1 Decaimento por Multifônons .....	27
2.3.2 Migração de Energia .....	29
2.3.3 Relaxação Cruzada .....	30
2.4 Sistemas Dopados com $\text{Yb}^{3+}$ .....	31
2.5 Sistemas Dopados com $\text{Tm}^{3+}$ .....	32
2.6 Conclusões do Capítulo .....	34
2.7 Referências .....	34
<b>Capítulo 3: Espectroscopia de Lente Térmica</b> .....	<b>39</b>
3.1 Introdução .....	39
3.2 Modelo Teórico da Técnica .....	42
3.3 Configuração Experimental de Técnica .....	44
3.4 Metodologia Experimental .....	47
3.5 Referências .....	49
<b>Capítulo 4: Propriedades Espectroscópicas e Geração de Calor em Vidro Aluminossilicato co- dopado com <math>\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}</math> para Emissão em <math>2 \mu\text{m}</math></b> .....	<b>51</b>
4.1 LSCAS mono-dopado com $\text{Yb}^{3+}$ (LSCAS:Yb) .....	52
4.2 LSCAS co-dopado com Yb e Ho (LSCAS:Yb/Ho) .....	54
4.3 LSCAS:Yb <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> : Tempo de Vida ( $\tau$ ) .....	57
4.4 LSCAS:Yb <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> : Lente Térmica .....	61
4.5 Conclusões do Capítulo .....	67

4.6 Referências .....	68
-----------------------	----

<b>Capítulo 5: Propriedades Espectroscópicas e Geração de Calor em Vidro Aluminosilicato co-dopados com <math>Tm^{3+}/Ho^{3+}</math> para Emissão em <math>2 \mu m</math> .....</b>	<b>70</b>
5.1 LSCAS mono-dopado com $Tm^{3+}$ (LSCAS:Tm) .....	71
5.2 LSCAS co-dopado com $Tm^{3+}$ e $Ho^{3+}$ (LSCAS:Tm/Ho) .....	75
5.3 LSCAS:Tm <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> : Tempo de Vida ( $\tau$ ) .....	78
5.4 LSCAS:Tm <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> : Lente Térmica .....	81
5.5 LSCAS:Tm <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> : Luminescência .....	87
5.6 Conclusões do Capítulo .....	89
5.7 Referências .....	90
<b>Capítulo 6: Comparações e Conclusões .....</b>	<b>92</b>
Referências .....	97

## Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo espectroscópico do sistema vítreo LSCAS (do inglês *Low Silica Calcium Aluminosilicate*) co-dopado com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ . O objetivo foi a caracterização desses sistemas tendo como foco principal a emissão em  $2\ \mu\text{m}$  do  $\text{Ho}^{3+}$ , a qual tem muito interesse prático, em especial na área biológica. Para tal investigação fizemos uso principalmente da técnica de lente térmica e espectroscopia convencional (absorção, fotoluminescência, decaimento temporal, etc), para determinarmos e analisarmos as eficiências quânticas de fluorescência, geração de calor e de transferência de energia (TE). Dois conjuntos de amostras foram investigados: LSCAS:2%Yb/x%Ho e LSCAS:4%Tm/x%Ho com a concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (x) variando de 0 a 2,5 peso%. No LSCAS:Yb/Ho, como o  $\text{Yb}^{3+}$  apresenta uma perda térmica pequena e apesar da TE  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  ser não ressonante, o sistema gera bem menos calor. Esta TE é bastante eficiente nas concentrações mais altas utilizadas alcançando  $\sim 70\%$ . Isto aliado à eficiência quântica de fluorescência alta do nível emissor  $^5\text{I}_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$  ( $\sim 85\%$ ) fazem a conversão de frequência para  $2,0\ \mu\text{m}$  ser eficiente ( $\sim 60\%$ ). Já no caso do  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  sob excitação em  $\sim 790\text{nm}$ , o mecanismo de relaxação cruzada entre íons de  $\text{Tm}^{3+}$  gera muito calor. Apesar disso, seu nível  $^3\text{F}_4$  é eficientemente excitado e deste ocorre uma TE ressonante populando o nível emissor  $^5\text{I}_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$ . Por ser quase ressonante a TE  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  é muito eficiente chegando a  $\sim 90\%$  para as maiores concentrações de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Adicionalmente, foi mostrado que a eficiência quântica de fluorescência do nível  $^5\text{I}_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$  emitindo em  $2,0\ \mu\text{m}$  é relativamente alta ( $\sim 50\%$ ) e constante com a concentração de  $\text{Ho}^{3+}$ . Todas essas observações juntas resultam em uma conversão de frequência alta ( $>80\%$ ). Por fim, concluímos que os sistemas vítreos LSCAS:Yb/Ho e LSCAS:Tm/Ho podem ser usados eficientemente para gerar emissão em  $2\ \mu\text{m}$  por meio de TEs do  $\text{Yb}^{3+}$  e do  $\text{Tm}^{3+}$  para o  $\text{Ho}^{3+}$ . Apesar do Tm/Ho apresentar maior geração de fótons em  $2\ \mu\text{m}$ , o sistema Yb/Ho gera bem menos calor. A escolha de um deles para, por exemplo, um design laser está fortemente condicionado ao controle da temperatura na amostra, uma vez que uma variação de temperatura grande pode mudar drasticamente o comportamento do sistema.



## Abstract

In this work, we present a spectroscopic study of the glassy system LSCAS (Low Silica Calcium Aluminosilicate) co-doped with  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ . The objective was the characterization of these systems having as main focus the  $\text{Ho}^{3+}$  emission at  $2\ \mu\text{m}$ , which has much practical interest, especially in the biological area. For this we have used mainly the thermal lens technique and conventional spectroscopy (absorption, photoluminescence, lifetime measurements, etc) to obtain and analyze the quantum efficiencies of fluorescence, heat generation, and of energy transfer (ET). Two sets of samples were investigated: LSCAS:2%Yb/x%Ho and LSCAS:4%Tm/x%Ho with the  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  concentration (x) ranging from 0 to 2.5 wt.%. In LSCAS:Yb/Ho, as  $\text{Yb}^{3+}$  displays a small thermal loss and despite the  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  ET is not resonant, this system generates little heat. This ET is very efficient in the highest concentrations used peaking at  $\sim 70\%$ . This coupled with the high fluorescence quantum efficiency ( $\sim 85\%$ ) of the  $^5\text{I}_7$   $\text{Ho}^{3+}$  emitting level, make the frequency conversion to be efficient ( $\sim 60\%$ ). In the case of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  under excitation at  $\sim 790\ \text{nm}$ , the cross relaxation mechanism between  $\text{Tm}^{3+}$  ions generates a lot of heat. Nevertheless, the  $^3\text{F}_4$  level is efficiently excited and from it occurs resonant ET populating the  $^5\text{I}_7$   $\text{Ho}^{3+}$  emitting level. Because the  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  ET is nearly resonant, it is very efficient peaking at  $\sim 90\%$  for the highest  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  concentrations. Additionally, it was shown that the fluorescence quantum efficiency of the  $^5\text{I}_7$   $\text{Ho}^{3+}$  level emitting at  $2\ \mu\text{m}$  is relatively high ( $\sim 50\%$ ) and independent of the  $\text{Ho}^{3+}$  concentration. All these features result in a high frequency conversion ( $>80\%$ ). Finally, we conclude that the glassy systems LSCAS:Yb/Ho and LSCAS:Tm/Ho can be efficiently used to generate emission at  $2\ \mu\text{m}$  using ETs from  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  to  $\text{Ho}^{3+}$ . Despite the LSCAS:Tm/Ho generates more photons into  $2\ \mu\text{m}$ , the LSCAS:Yb/Ho system produces much less heat. The choice of one of them to design laser, for example, is strongly conditioned by the temperature control into the sample, since a large temperature variation can drastically change the behavior of the system.

# Lista de Figuras e Tabelas

## Lista de Figuras

- Fig. 1.1:** Exemplos ilustrados de simples interações da luz com a matéria. 2
- Fig. 1.2:** Espectro de absorção da água para uma enorme faixa de comprimentos de onda. 4
- Fig. 2.1:** Abundância dos elementos químicos em relação a abundância de silício. Na região verde temos os elementos formadores de rochas: os principais estão na região mais escura e os secundários na região mais clara; na região amarela temos os elementos raríssimos; elementos em vermelho representam metais de interesse industrial (produção global  $>3 \times 10^7$  kg/ano); elementos em roxo representam metais preciosos; e em azul os terras raras. 10
- Fig. 2.2:** Produção mundial de elementos terras raras em kilo-toneladas ( $10^6$  kg) de 1950 até 2000, apresentado em 4 categorias: em amarelo produção por extração de monazita; em vermelho produção americana, em sua maior parte extraído de bastnazita; e em verde a produção chinesa. Quatro períodos são apresentados baseados na região de maior produção da época. 11
- Fig. 2.3:** Valores esperados calculados para vários orbitais para a configuração excitada  $4f^{n-3}5d6s6p$  de lantanídeos neutros. 13
- Fig. 2.4:** Autovalores de energia para um elétron e para várias camadas eletrônicas na configuração excitada  $4f^{n-3}5d6s6p$  de lantanídeos neutros. 15
- Fig. 2.5:** Densidade de carga radial  $R_{nl}^2$  em função da distância para várias subcamadas do íon de  $Ce^{+1}$ . 16
- Fig. 2.6:** Diagramas de níveis de energia da camada  $4f$  dos lantanídeos trivalentes em  $LaCl_3$ . 20
- Fig. 2.7:** Esquemas de absorção e fotoluminescência para diagrama de níveis genéricos. A seta para cima representa a absorção do bombeio; a seta para baixo representa o retorno do sistema ao estado fundamental; e a seta oscilante a emissão de um fóton com energia  $h\nu$ . Mecanismo de fotoluminescência via bombeio direto (a) e mecanismo via transferência de energia entre íons (b). 21
- Fig. 2.8:** Representação de um sistema no qual ocorre TE e suas coordenadas relativas. D e A representam respectivamente os íons doador e aceitador. As bolas pequenas representam elétrons associados a seus respectivos íons. 23
- Fig. 2.9:** Superior: seções de choques de emissão e absorção; Inferior: sobreposição espectral das seções de choque acima, para o  $Yb^{3+}$  em vidros QX/Yb. 26
- Fig. 2.10:** Representação do decaimento por multifônons no diagrama simplificado de níveis de energia. 28
- Fig. 2.11:** Taxa de decaimento por multifônons versus o gap de energia para vários sistemas vítreos, como indicado. 29
- Fig. 2.12:** Representação do processo de migração de energia no diagrama de níveis de energia. 30
- Fig. 2.13:** Representação do processo de relaxação cruzada no diagrama de níveis de energia. 31
- Fig. 2.14:** Diagrama de níveis de energia do  $Yb^{3+}$ . Seta para cima indica a absorção e para baixo a emissão. 32

<b>Fig. 2.15:</b> Diagrama simplificado de níveis de energia do $Tm^{3+}$ . Os números do lado direito representam o comprimento de onda de absorção do estado fundamental para os respectivos níveis. Setas em preto e cinza representam as transições lasers em matrizes cristalinas e vítreas, respectivamente.	33
<b>Fig. 3.1:</b> Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ gerada pela incidência de um feixe gaussiano, em função do raio normalizado pelo tamanho do feixe na amostra. Cada curva representa um instante temporal diferente em relação ao tempo de formação da lente ( $t_c$ ).	41
<b>Fig. 3.2:</b> Aparato experimental da técnica de lente térmica, sendo $E_i$ espelhos, $L_i$ lentes, e os detectores em cinza.	45
<b>Fig. 3.3:</b> Detalhamento do aparato experimental, mostrando as cinturas dos feixes ( $w_{oe}$ e $w_{op}$ ), o raio do feixe de prova na amostra $w_{1p}$ e as distâncias entre a cintura do feixe de prova e a amostra $Z_1$ e da amostra ao detector $Z_2$ .	46
<b>Fig. 3.4:</b> Medida da intensidade do centro do feixe de prova (HeNe) em função da posição do “pinhole”. A linha vermelha é o ajuste com a equação 3.7.	47
<b>Fig. 3.5:</b> Sinal de Lente Térmica normalizado para uma amostra de LSCAS dopada com 4peso% de $Tm_2O_3$ e 0,5peso% de $Ho_2O_3$ . A potência de excitação usada foi 30,2 mW em 790 nm. A linha vermelha é o ajuste com a Eq. 3.1.	48
<b>Fig. 3.6:</b> $\theta$ em função da potência de excitação ( $P_{in}$ ), para a amostra de LSCAS co-dopada com 4peso% de $Tm_2O_3$ e 0,5peso% de $Ho_2O_3$ . A linha vermelha é um ajuste linear.	49
<b>Fig. 4.1:</b> Espectro de absorção do vidro LSCAS dopado com 2 peso% de $Yb_2O_3$ .	52
<b>Fig. 4.2:</b> (a) Decaimento temporal em escala logarítmica da intensidade normalizada do estado excitado do $Yb^{3+}$ ; (b) tempo de vida versus a concentração de $Yb_2O_3$ para o sistema vítreo LSCAS:Yb.	54
<b>Fig. 4.3:</b> Espectros de absorção do vidro LSCAS co-dopado com 2 peso% de $Yb_2O_3$ e diversas concentrações de $Ho_2O_3$ .	55
<b>Fig. 4.4:</b> Espectro de absorção do vidro LSCAS co-dopado com 2 peso% de $Yb_2O_3$ e diversas concentrações de $Ho_2O_3$ na região UV-visível.	56
<b>Fig. 4.5:</b> Espectro de emissão no visível do vidro LSCAS co-dopado com Yb/Ho para as concentrações mais baixa e mais alta de $Ho_2O_3$	57
<b>Fig. 4.6:</b> Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema $Yb^{3+}/Ho^{3+}$	57
<b>Fig. 4.7:</b> Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema $Yb^{3+}/Ho^{3+}$ para o regime de baixa potência.	58
<b>Fig. 4.8:</b> Tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do $Yb^{3+}$ em função da concentração de $Ho_2O_3$ em amostras vítreas de LSCAS.	59
<b>Fig. 4.9:</b> Gráfico das eficiências quânticas de fluorescência e de transferência de energia versus a concentração de $Ho_2O_3$ em amostras vítreas LSCAS.	60
<b>Fig. 4.10:</b> Taxa de transferência de energia versus a concentração de $Ho_2O_3$ .	61
<b>Fig. 4.11:</b> Carga térmica da amostra LSCAS:Yb/Ho em função da concentração de $Ho_2O_3$ . O comprimento de onda de excitação usado foi 976 nm.	63
<b>Fig. 4.12:</b> Eficiência quântica de fluorescência do nível $^5I_7$ do $Ho^{3+}$ no sistema LSCAS:Yb/Ho versus a concentração de $Ho_2O_3$ .	65
<b>Fig. 4.13:</b> Carga térmica ou eficiência de geração de calor versus a eficiência de transferência de energia (Fig. 4.9) para o sistema vítreo LSCAS:Yb/Ho.	66

- Fig. 4.14:** Razão do número de fótons emitidos em  $2 \mu\text{m}$  ( $N_{f,2 \mu\text{m}}$ ) pela quantidade de fótons absorvidos do bombeio ( $N_{f,abs}$ ) em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . 67
- Fig. 4.15:** Eficiência de transferência de energia ( $\eta_{TE}$ ), eficiências quântica de fluorescência dos níveis emissores ( $\eta_e$  e  $\eta_l$ ) e razão de fótons emitidos em  $2\mu\text{m}$  pela quantidade de fótons absorvidos ( $N_{f,2 \mu\text{m}}/N_{f,abs}$ ) em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . 68
- Fig. 5.1:** Comparação dos espectros de emissão do vidro LSCAS dopado com 0,5 e 5,0 peso% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . O comprimento de onda de excitação usado foi 790 nm. 73
- Fig. 5.2:** Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema vítreo LSCAS dopado com  $\text{Tm}^{3+}$  com excitação em 790 nm. À esquerda apresentamos o espectro de absorção parcial desse sistema. 73
- Fig. 5.3:** Tempo de vida do nível  $^3\text{H}_4$  no sistema vítreo LSCAS:Tm versus a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . 74
- Fig. 5.4:** Tempo de vida do nível  $^3\text{F}_4$  do íon  $\text{Tm}^{3+}$  no sistema vítreo LSCAS:Tm em função da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . 76
- Fig. 5.5:** Espectros de absorção do vidro LSCAS co-dopado com 4peso% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e diversas concentrações de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . No detalhe temos a região de 1500 a 2200 nm, mostrando a presença do  $\text{Ho}^{3+}$ . 77
- Fig. 5.6:** Conjunto de espectros normalizados em amostras LSCAS: verde - emissão da amostra com 4 peso% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ; azul - absorção da amostra com 4peso% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ; vermelho - absorção da amostra com 2,5peso% de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ; e preto - absorção da amostra com 4peso% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ +2,5 peso% de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . 78
- Fig. 5.7:** Diagrama simplificado de níveis de energia para o sistema LSCAS co-dopado com Tm/Ho, para excitação em torno de 790 nm. 79
- Fig. 5.8:** Tempo de vida do nível  $^5\text{I}_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$  emitindo em  $\sim 2,0 \mu\text{m}$  versus a concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . No gráfico também são mostrados o tempo de vida radiativo desse nível e as eficiências quânticas para as concentrações menor e maior de  $\text{Ho}^{3+}$ . 80
- Fig. 5.9:** Tempo de vida do nível  $^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  ( $\sim 1,8 \mu\text{m}$ ) em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . As eficiências quânticas mostradas nos gráficos foram calculadas usando a razão de tempos de vida  $\tau_{exp}/\tau_{RAD}$  (Judd-Ofelt).  $\tau_{RAD}$  foi calculado anteriormente usando uma amostra somente com  $\text{Tm}^{3+}$ . 81
- Fig. 5.10:** Eficiências de: (■) TE total, (▲) TE Tm→Tm e (●) TE Tm→Ho em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . (▼) é a razão entre as curvas (●) e (▲). Excitação em 790 nm. Concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  fixa em 4 peso%. 82
- Fig. 5.11:** Fração de energia absorvida e convertida em calor em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .  $\lambda_{exc} = 790 \text{ nm}$ . 83
- Fig. 5.12:** (a) Fração de energia absorvida e convertida em calor teórica (quadrados azuis) e experimental (círculos vermelhos) em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . (b) Mesma figura em uma escala diferente para mostrar os detalhes. 86
- Fig. 5.13:** Razão de fótons emitidos em  $1,8\mu\text{m}$  (quadrado azuis) e em  $2 \mu\text{m}$  (círculos vermelhos) por fótons absorvidos, em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . 87
- Fig. 5.14:** Eficiências de TE ( $\eta_{TE}$ ) e quânticas de fluorescência dos níveis emissores  $^3\text{F}_4$  ( $\eta_l$ ) e  $^5\text{I}_7$  ( $\eta_e$ ), e razão de fótons emitidos em  $2 \mu\text{m}$  pela quantidade de fótons absorvidos ( $N_{f,2\mu\text{m}}/N_{f,abs}$ ) versus a concentração de 88

*Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

**Fig. 5.15:** *Áreas integradas das luminescências em 800 nm (do nível <sup>3</sup>H<sub>4</sub>), 1,8μm (do nível <sup>3</sup>F<sub>4</sub>) e 2,0 μm (do nível <sup>5</sup>I<sub>7</sub>) versus a concentração de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* 89

**Fig. 6.1:** *Comparação da carga térmica gerada pelo sistema vítreo LSCAS co-dopado com Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>, com excitação em 976 e 790 nm, respectivamente.* 93

**Fig. 6.2:** *Fração de fótons emitidos em 2 μm por fótons absorvidos em função da concentração de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os dois sistemas vítreos.* 94

**Fig. 6.3:** *Eficiências energéticas ( $\eta_{\text{ERG}}$ ) do Tm/Ho (quadrados preto) e do Yb/Ho (círculos vermelhos); e energia emitida em 2 μm dividida pelo calor gerado ( $\beta$ ) do Tm/Ho (triângulos azuis) e Yb/Ho (estrelas verdes) em função da concentração de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na matriz LSCAS.* 96

## Lista de Tabelas

**Tabela 2.1:** *Configuração eletrônica dos terras raras, particularmente dos íons lantanídeos.* 14

**Tabela 2.2:** *Propriedades dos fônons de diversas matrizes vítreas. Nos cálculos foi considerado  $\Delta E = 5200\text{cm}^{-1}$ .* 28

**Tabela 2.3:** *Razão de ramificação do nível <sup>3</sup>H<sub>4</sub> do Tm<sup>3+</sup> em várias matrizes vítreas.* 34

# Capítulo 1

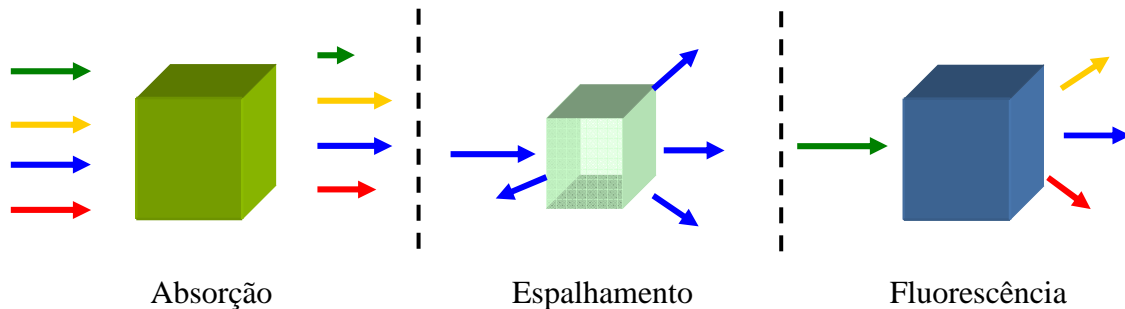
## Introdução Geral

Desde os primórdios da humanidade a luz tem sido necessária para o seu desenvolvimento. A visão é o sentido mais usado na nossa espécie para interagir com o mundo a nossa volta, tornando a luz algo que sempre fascinou a humanidade. No entanto, durante muito tempo pouco se entendia sobre sua natureza e muitas perguntas estavam em aberto como: Por que os objetos têm cores? Por que sentimos mais calor no sol que na sombra? Por que o fogo é quente e ilumina? Com estas e outras perguntas, desde a Grécia antiga até os dias atuais, muitas pessoas começaram a pensar nestas questões e o conceito de luz mudou muito ao longo do tempo.

Atualmente o conceito de luz é: uma radiação eletromagnética que é emitida e/ou absorvida em pequenos pacotes chamados fótons. Ela tem uma série de propriedades como direção de propagação, intensidade, polarização e comprimento de onda (cor). O valor de sua velocidade é constante e é de aproximadamente 300 mil km/s, sendo uma das constantes fundamentais da natureza.

Com o avanço da ciência se iniciou o interesse em estudar a interação da luz com a matéria. Desta interação surgem vários efeitos básicos como absorção, luminescência, espalhamento, etc (veja Fig. 1.1). Porém, data-se da descoberta do laser em 1960 [1] o aumento do interesse em estudar tais interações. Inúmeros artigos e patentes foram publicados e apresentadas, respectivamente. Vários efeitos foram descobertos e um imenso avanço tecnológico veio como consequência. Um desses efeitos foi o de lente térmica (LT), descoberto em 1964 por Gordon *et al.* [2]. De forma sucinta, este consiste em incidir um feixe laser em um material e por causa do aquecimento local gera-se uma deformação na frente de onda do feixe. Esta deformação pode fazer o feixe convergir ou divergir e por isso recebeu o nome de LT. A técnica para medir este efeito, de mesmo nome, foi uma das usada em nosso trabalho.

**Fig. 1.1:** Exemplos ilustrados de simples interações da luz com a matéria.



Em nosso trabalho de dissertação investigamos a interação da luz com a matéria, mais precisamente os efeitos de absorção, fluorescência, transferência de energia, eficiências quânticas de fluorescência e geração de calor, etc, em sistemas co-dopados na matriz vítrea LSCAS (do inglês *Low Silica Calcium Aluminosilicate*). Os sistemas investigados foram  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ , tendo sempre o  $\text{Ho}^{3+}$  como íon ativo e o  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  como sensibilizadores, ou seja, doadores de energia.

A matriz vítrea LSCAS tem composição em peso% de (41,5-x-y) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 47,4 de  $\text{CaO}$ , 7,0 de  $\text{SiO}_2$  e 4,1 de  $\text{MgO}$ , onde x e y representam as quantidades das espécies de íons dopantes. Esta matriz apresenta várias características interessantes. Uma delas é o fato da sua produção ser feita em atmosfera evacuada o que deixa a matriz livre de radicais de OH, fazendo-a apresentar uma alta transmitância no infravermelho, na ordem de 90% até 5 $\mu\text{m}$ . Outra característica é sua energia de fônon intermediária (~800

$\text{cm}^{-1}$ ) [3] entre os fluoretos e óxidos em geral (embora ela também seja um óxido). Mais informações sobre a energia de fônon serão dadas no capítulo 2.

Matrizes vítreas são alternativas as correspondentes cristalinas por serem de mais fácil produção e, portanto, mais baratas e podem ser obtidas em tamanho maiores que os cristais [4]. Apesar de ser um meio com bastante desordem estrutural, o que causa alargamento nas linhas de absorção e emissão, estes materiais geralmente apresentam emissão laser quando dopados com terras raras trivalentes [5, 6]. O primeiro laser de vidro foi desenvolvido por Elias Snitzer em 1961. Neste mesmo ano foi apresentada emissão laser em uma fibra dopada com  $\text{Nd}^{3+}$  [7].

Os elementos terras raras têm sido largamente usados como dopantes em várias matrizes devido principalmente: 1) às suas características ópticas e espectroscópicas, especialmente quando se apresentam no estado de oxidação 3+, apesar de alguns deles também se apresentarem facilmente nos estados de oxidação 2+ e 4+ ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ , etc. ) [5]; 2) por apresentarem transições que são caracterizadas por linhas estreitas e sofrerem pequenas variações com a composição da matriz hospedeira devido à blindagem da camada opticamente ativa; 3) por possuírem um imenso número de emissões no ultravioleta, visível e infravermelho.

Estes elementos são ou já foram utilizados em uma grande quantidade de aplicações desde fósforos para tubos de TV até dispositivos lasers na região do infravermelho e visível [8]. Entretanto, estudos apontam que existem vínculos entre a matriz e as propriedades espectroscópicas dos íons terras raras [9], fazendo com que o estudo das propriedades da matriz se torne relevante para determinada aplicação. Além disso, quando mais de uma espécie de íon terra rara está presente na matriz eles podem interagir transferindo energia de um para o outro. Os mecanismos de transferência de energia foram inicialmente estudados independentemente por Förster [10] e Dexter [11].

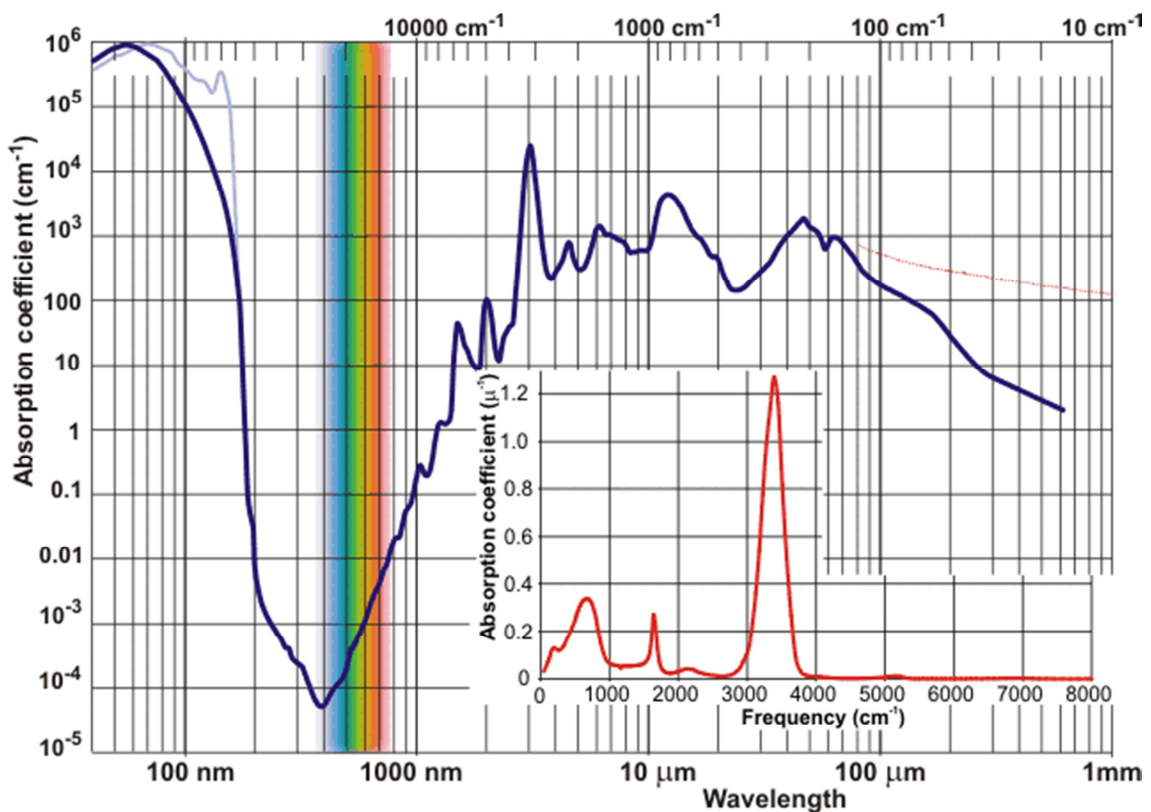
Em relação aos sistemas sob investigação,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ , ambos apresentam a possibilidade de usarmos um laser de diodo como fonte de bombeio, o que é muito interessante por estas fontes terem um baixo custo e alta potência [12-14]. Somente por curiosidade, em 2011 foram publicados mais de 200 artigos sobre bombeio com diodos de alta potência (pesquisa rápida feita no *web of science* usando como fontes “Laser Diode” AND “high power” em “topic”). De fato, podemos usar um sistema co-dopado para obter mais facilmente laser no infravermelho médio, cujas



aplicações são diversas como, por exemplo: telecomunicações [15, 16], radares laser [17-19], controle de gases atmosféricos [20-22] e cirurgia a laser [23-25].

O foco do nosso trabalho é a caracterização destes sistemas usando técnicas de espectroscopia e principalmente a técnica de lente térmica com interesse direto na emissão em  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Recentemente muitos estudos foram realizados com interesse nesta emissão em vários tipos de meios como cristalinos [26-28] e fibras ópticas [29]. Ela é de grande interesse principalmente na área da medicina por ser fortemente absorvida pela água [4], como podemos ver na Fig. 1.2, que é o principal constituinte nos tecidos biológicos. Nesta figura podemos notar que há um pico exatamente em  $2 \mu\text{m}$ . Apesar deste não ser o pico mais intenso no infravermelho, este comprimento de onda pode ser guiado utilizando uma fibra de sílica que é extremamente viável e de fabricação bem estudada, enquanto para o mais intenso ( $3 \mu\text{m}$ ) há a necessidade de usar uma fibra de safira [30]. Fazendo uso desta absorção em  $2 \mu\text{m}$ , lasers de Ho:YAG são usados em diversos tipos de procedimentos. Dentre eles temos: descompressão do disco lombar [31], revascularização miocárdica percutânea [32] e muitas outras [33-35].

**Fig 1.2:** *Espectro de absorção da água para uma enorme faixa de comprimentos de onda [36].*



Motivados por tudo isso, esta dissertação foi desenvolvida e está organizada da seguinte forma:

- No capítulo 2 será apresentado, com base nos terras raras, a teoria de transferência de energia dando ênfase ao processo de transferência via interação dipolar. Também serão discutidos alguns mecanismos não radiativos que estão presentes nos sistemas sob estudo, além de falarmos sobre sistemas mono-dopados com estes sensibilizadores que permitem bombeios nos comprimentos de onda de  $\sim 800$  nm para o  $Tm^{3+}$  e 976 nm para o  $Yb^{3+}$ , nos quais existem fontes de alta potência a partir de lasers de diodos disponíveis comercialmente.
- No capítulo 3 introduziremos os conceitos teóricos da teoria de lente térmica, falando um pouco sobre a história da técnica e apresentando o aparato experimental que utilizamos em nossas medidas.
- Os capítulos 4 e 5 são exclusivamente de resultados, onde o primeiro deles é dedicado ao estudo do sistema LSCAS co-dopado com Yb/Ho e o segundo ao sistema LSCAS co-dopado com Tm/Ho. Neles apresentaremos medidas de absorção, tempo de vida, resultado das medidas de lente térmica e outros.
- O capítulo 6 finaliza a dissertação apresentando comparações entre os dois sistemas e as conclusões gerais do nosso trabalho.

## Referências

1. Maiman, T. H. , *Stimulated Optical Emission in Ruby*. Journal of the Optical Society of America, 1960. **50**(11): p. 1134-1134.
2. Gordon, J. P. , et al. , *Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples*. Journal of Applied Physics, 1965.**36**(1): p. 3-&.
3. Silva, W. F. , et al. , *Highly efficient upconversion emission and luminescence switching from  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  co-doped water-free low silica calcium aluminosilicate glass*. Journal of Luminescence, 2008. **128**(5-6): p. 744-746.
4. de Sousa, D. F. , *Tese de Doutorado: Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}:Ho^{3+}$* , in IFSC2000, IFSC/USP: São Carlos-SP.

5. Miniscalco, W. J. , *Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses*, in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, M. J. F. Digonnet, Editor 1993, Stanford University Press: Stanford. p. 19-133.
6. Hübner, S. , *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* 1978, New York: Academic Press.
7. Snitzer, E. , *Optical Maser Action of Nd<sup>3+</sup> in a Barium Crown Glass*. Physical Review Letters, 1961.**7**(12): p. 444-&.
8. Weber, M. J. , *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF LASER GLASS*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **123**(1-3): p. 208-222.
9. Judd, B. R. , *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, 1962.**127**(3): p. 750-&.
10. Forster, T. , *\*Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz*. Annalen Der Physik, 1948. **2**(1-2): p. 55-75.
11. Dexter, D. L. , *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. Journal of Chemical Physics, 1953.**21**(5): p. 836-850.
12. Giesen, A. , et al. , *SCALABLE CONCEPT FOR DIODE-PUMPED HIGH-POWER SOLID-STATE LASERS*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 1994.**58**(5): p. 365-372.
13. Hecht, J. , *Bringing high brightness to high-power laser diodes*. Laser Focus World, 2011.**47**(11): p. 43-46.
14. Ha, S. K. , et al. , *High-power 745-nm Laser Diode Utilizing InP/InGaP Quantum Structures Grown by Using Migration Enhanced Epitaxy*. Journal of the Korean Physical Society, 2011.**59**(5): p. 3089-3092.
15. Tikhomirov, V. K. , et al. , *Broadband telecommunication wavelength emission in Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> co-doped nano-glassceramics*. Optics Express, 2007. **15**(15): p. 9535-9540.
16. Feng, J. X. , et al. , *Generation of a squeezing vacuum at a telecommunication wavelength with periodically poled LiNbO<sub>3</sub>*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(22).
17. Henderson, S. W. , et al. , *EYE-SAFE COHERENT LASER-RADAR SYSTEM AT 2.1-MU-M USING TM,HO-YAG LASERS*. Optics Letters, 1991.**16**(10): p. 773-775.
18. Ashidate, S. , S. Murashima, and N. Fujii, *Development of a helicopter-mounted eye-safe laser radar system for distance measurement between power*

- transmission lines and nearby trees*. Ieee Transactions on Power Delivery, 2002.**17**(2): p. 644-648.
19. Grund, C. J. , et al. , *High-resolution Doppler lidar for boundary layer and cloud research*. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 2001.**18**(3): p. 376-393.
  20. Werle, P. , et al. , *Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis*. Optics and Lasers in Engineering, 2002.**37**(2-3): p. 101-114.
  21. Nelson, D. D. , et al. , *Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2002.**75**(2-3): p. 343-350.
  22. McManus, J. B. , et al. , *Infrared laser spectrometer with balanced absorption for measurement of isotopic ratios of carbon gases*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2002.**58**(11): p. 2465-2479.
  23. Bass, L. S. and M. R. Treat, *Laser tissue welding: A comprehensive review of current and future clinical applications*. Lasers in Surgery and Medicine, 1995.**17**(4): p. 315-349.
  24. Toropygin, S. G. , et al. , *In vitro femtosecond laser-assisted nanosurgery of porcine posterior capsule*. Journal of Cataract and Refractive Surgery, 2008. **34**(12): p. 2128-2132.
  25. Goldberg, D. J. and J. Whitworth, *Laser skin resurfacing with the Q-switched Nd:YAG laser*. Dermatologic Surgery, 1997. **23**(10): p. 903-906.
  26. Peng, H. Y. , et al. , *Spectroscopic properties of Tm, Ho: LiLuF(4)*. Chinese Optics Letters, 2010. **8**(1): p. 63-65.
  27. Tang, J. F. , et al. , *Spectroscopic properties of Ho(3+) single-doped and Tm(3+)/Ho(3+) co-doped LiLa(MoO(4))(2) crystals*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2010. **43**(49).
  28. Yang, F. G. , et al. , *End-pumping Tm,Ho,Ce:NaY(WO(4))(2) crystal laser at 2.07  $\mu$ m and the up-conversion repressed*. Laser Physics Letters, 2010. **7**(12): p. 867-869.
  29. Jianfeng Wu, Z. Y. , Jie Zong, Arturo Chavez-Pirson, Nasser Peyghambarian and Jirong Yu *Single frequency fiber laser at 2.05  $\mu$ m based on Ho-doped germanate glass fiber*. Proc. SPIE 2009. **7195**, , **71951K**.
  30. Thomas, M. E. , R. I. Joseph, and W. J. Tropf, *INFRARED TRANSMISSION PROPERTIES OF SAPPHIRE, SPINEL, YTTRIA, AND ALON AS A*

- FUNCTION OF TEMPERATURE AND FREQUENCY*. Applied Optics, 1988. **27**(2): p. 239-245.
31. Agarwal, S. and A. S. Bhagwat, *Ho : Yag laser-assisted lumbar disc decompression: A minimally invasive procedure under local anesthesia*. Neurology India, 2003.**51**(1): p. 35-38.
  32. Aita, M. S. , G. ; Wand, B. H. ; Kotmel, R. F. , *System and Method for Percutaneous Myocardial Revascularization in US Patent 1995*: US.
  33. Leunig, A. , et al. , *Ho : YAG laser treatment of hyperplastic inferior nasal turbinates*. Laryngoscope, 1999. **109**(10): p. 1690-1695.
  34. Pierce, M. C. , et al. , *Laser-tissue interaction with a high-power 2-mu m fiber laser: Preliminary studies with soft tissue*. Lasers in Surgery and Medicine, 1999. **25**(5): p. 407-413.
  35. Kuntz, R. M. , *Current role of lasers in the treatment of benign prostatic hyperplasia (BPH)*. European Urology, 2006.**49**(6): p. 961-969.
  36. Chaplin, M. *Water Structure and Science*. 20/10/2011]; Available from: <http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html#d>.

# Capítulo 2

## Considerações Teóricas

Neste capítulo serão apresentadas as considerações teóricas necessárias para um melhor entendimento dos trabalhos desenvolvidos nesta dissertação. Serão apresentados os íons terras raras; discutidos alguns dos mecanismos de transferência de energia (TE) enfatizando o processo de TE entre dois íons; seguindo, abordaremos os processos não radiativos; e finalizando, falaremos um pouco sobre os íons de interesse nesse estudo:  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ .

### 2.1 Íons terras raras

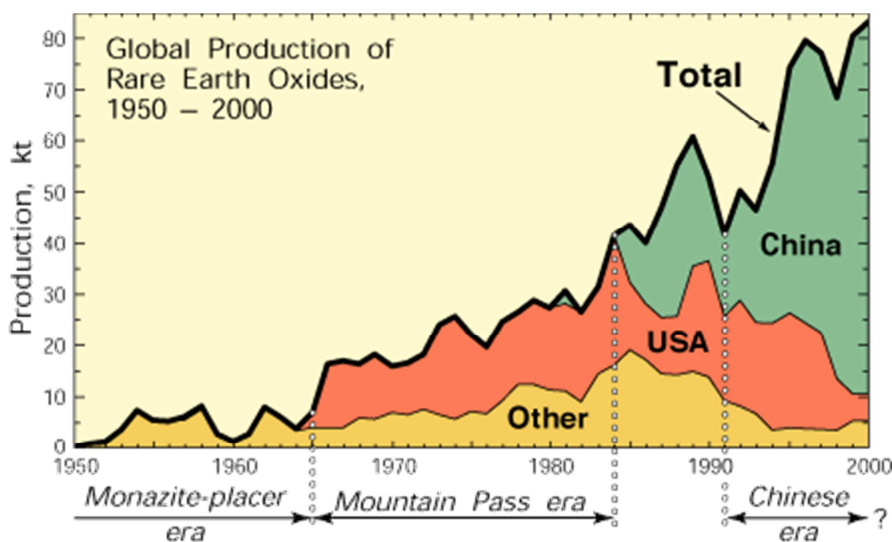
De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) são denominados elementos terras raras (TRs) todos os elementos do grupo 3 da tabela periódica. São eles: o escândio, o ítrio, os lantanídeos, sendo o último um grupo de 15 elementos.

Apesar da denominação sugestiva, em geral os elementos TRs não são raros e estão bem distribuídos na crosta terrestre. A Fig. 2.1 mostra a abundância dos elementos em relação à quantidade de silício. Como podemos ver os TRs existem em maior quantidade que muitos elementos mais comuns ao cotidiano como ouro, platina, prata,



TRs [3]. Atualmente a lama de laterita, cuja composição varia, é a principal fonte de TRs. Essa lama é extraída na China principalmente na região da Mongólia Interior, fazendo da China a maior fornecedora de TRs da atualidade [1, 4]. A Fig. 2.2 ilustra a produção mundial de óxidos de TRs ao longo do tempo mostrando os principais produtores.

**Fig. 2.2:** *Produção mundial de elementos terras raras em kilo-toneladas ( $10^6$ kg) de 1950 até 2000, apresentado em 4 categorias: em amarelo produção por extração de monazita; em vermelho produção americana, em sua maior parte extraído de bastnazita; e em verde a produção chinesa. Quatro períodos são apresentados baseados na região de maior produção da época [1, 4].*



### 2.1.1 Estrutura eletrônica.

Os lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo da subcamada 4f de sua configuração eletrônica, começando com o Cério (Ce), que tem número atômico Z igual a 58 e terminando com o Lutécio (Lu, Z=71). Entretanto estes elementos não são encontrados puros na natureza. É fácil encontrar compostos onde os TRs adotam estados de oxidação +2 e +3. Os íons desses elementos também têm o mesmo número de oxidação, gerando os íons  $TR^{2+}$  e  $TR^{3+}$ , sendo esta última a configuração mais estável uma vez que sua camada externa conta com 8 elétrons, ou seja, as camadas  $5s^2$  e  $5p^6$  estão completamente preenchidas, similar ao gás nobre Xenônio. Apenas o Európio tem configuração mais estável no estado bivalente ( $Eu^{2+}$ ),

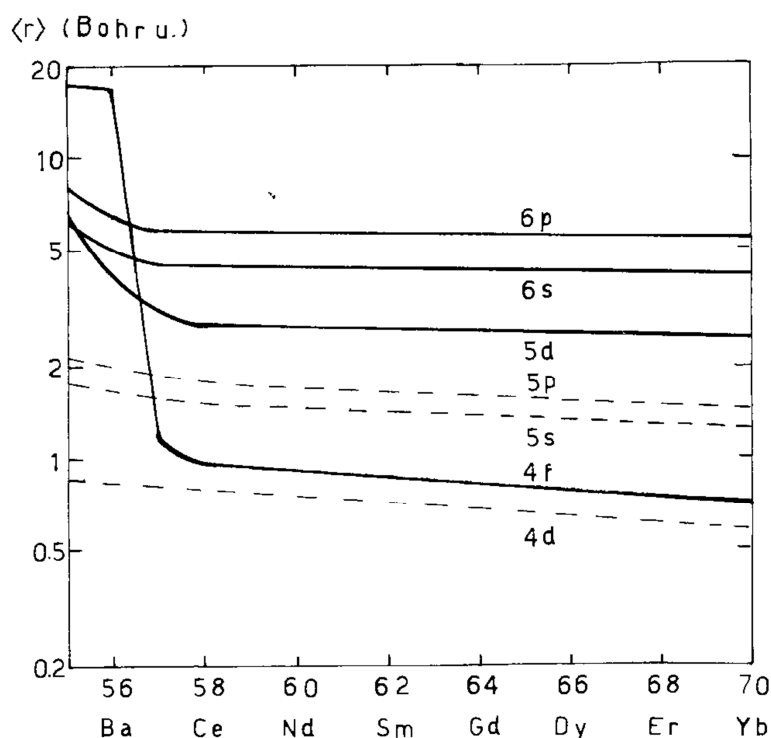


vindo do fato da sua camada 4f estar semi-preenchida (7 elétrons), o que favorece uma maior estabilidade atômica.

As principais características espectrais dos lantanídeos são determinadas pelas propriedades das funções de onda dos elétrons da camada 4f. Para entender melhor este comportamento surgiu o interesse em estudar a energia potencial efetiva [ $U_{\text{eff}}(4f)$ ] desta camada. Os estudos mais antigos foram de Mayer (1941) [5], mas também discutidos por Cowan (1973) [6]. Eles usaram o método de campos auto-consistentes e mostraram que a  $U_{\text{eff}}(4f)$  em função do raio apresentava apenas um mínimo em um  $r$  grande, próximo a aproximação hidrogênica, para números atômicos ( $Z$ ) pequenos. Porém, a medida que  $Z$  aumenta outro mínimo com  $r$  menor surgia, mas até o Bário ( $Z=56$ ) a função de onda continuava localizada no mínimo encontrado anteriormente. No entanto, para o lantânio ( $Z=57$ ) a função de onda muda completamente e fica contida inteira na região de raio pequeno. Na Fig. 2.3 podemos ver que esta transição do raio da subcamada 4f está ficando mais interna que as camadas 5s e 5p.

Uma consequência deste efeito é que seus níveis de energia sofrem uma influência muito pequena do meio ao seu redor. Apesar dos elétrons da subcamada 4f serem mais internos que outras camadas, sua energia de ligação também é menor que a dos elétrons das camadas  $5s^2$  e  $5p^6$ . Como consequência, apesar de serem elétrons mais internos, remover um elétron desta camada não causará grandes variações na distribuição de cargas dos elétrons restantes [7]. Veremos mais adiante que esta energia de ligação é da ordem da energia das camadas bem mais externas como 5d, 6s e 6p [8]. Então, nos lantanídeos trivalentes as funções de onda da camada 4f dos íons livres constituem uma boa aproximação de ordem zero para descrever propriedades de meios sólidos [9].

**Fig. 2.3:** Valores esperados calculados para vários orbitais para a configuração excitada  $4f^{n-3}5d6s6p$  de lantanídeos neutros[6].



Outro efeito interessante é a contração lantanídea. Este termo é atribuído a Victor Goldschmidt [10]. À medida que a carga do núcleo aumenta, os elétrons de valência tendem a ser atraídos para mais perto do núcleo e os átomos tendem a ficar menores com o aumento do número atômico, como podemos ver na tabela 2.1. Isto é devido à blindagem fraca fornecida pela camada 4f.

A eficiência da blindagem eletrônica do núcleo por uma camada segue a ordem  $s > p > d > f$ . Com o aumento do número atômico, a carga nuclear e a quantidade de elétrons na camada f também aumentam. Esta camada gera uma blindagem muito fraca fazendo com que os elétrons das camadas mais externas ( $5s^2$  e  $5p^6$ ) sejam atraídos em direção ao núcleo atômico [11, 12]. Estima-se também que parte deste efeito, aproximadamente 10%, é atribuído a efeitos relativísticos [13].

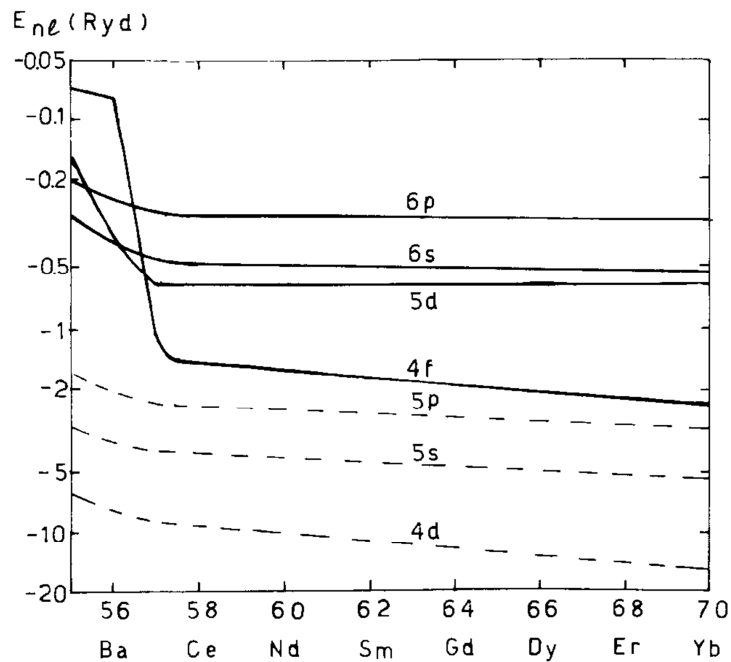
**Tabela 2.1:** Configuração eletrônica dos terras raras, particularmente dos íons lantanídeos.

Elemento	Número Atômico	Configuração Neutra	Configuração Trivalente	Raio Iônico(Å)
La (Lantânio)	57	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>	1.06
Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	1.01
Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>	0.99
Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>	0.983
Pm	61	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>	0.97
Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	0.958
Eu	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	0.947
Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	0.938
Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>	0.923
Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>	0.912
Ho	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>	0.901
Er	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>	0.89
Tm	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	0.88
Yb	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	0.868
Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	0.861

### 2.1.2 Espectroscopia

O primeiro espectro de compostos TR foi observado em 1908 pelo cientista J. Becquerel [9]. Ele mostrou características que, desde então, atraíram pesquisadores de estado sólido e muitas outras áreas. Em muitos casos suas linhas podem ser tão estreitas quanto às linhas observadas no espectro de átomos ou moléculas livres (isto significa que as vezes estas linhas podem ter larguras de até 0,01Å [9]). Isto sugere que os íons TR interagem fracamente com o campo cristalino, de forma que é possível descrever seus níveis de energia com um modelo de um único íon, obtendo assim uma boa aproximação [9, 14]. Como os elétrons das camadas 4f têm energias muito parecidas com as das camadas mais externas 5d, 6s e 6p, como podemos ver na Fig. 2.4, isto gera uma competição entre configurações eletrônicas como, por exemplo, 4f<sup>n</sup>, 4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup>, 4f<sup>n-1</sup>6s, 4f<sup>n-2</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>1</sup>, etc [8, 15].

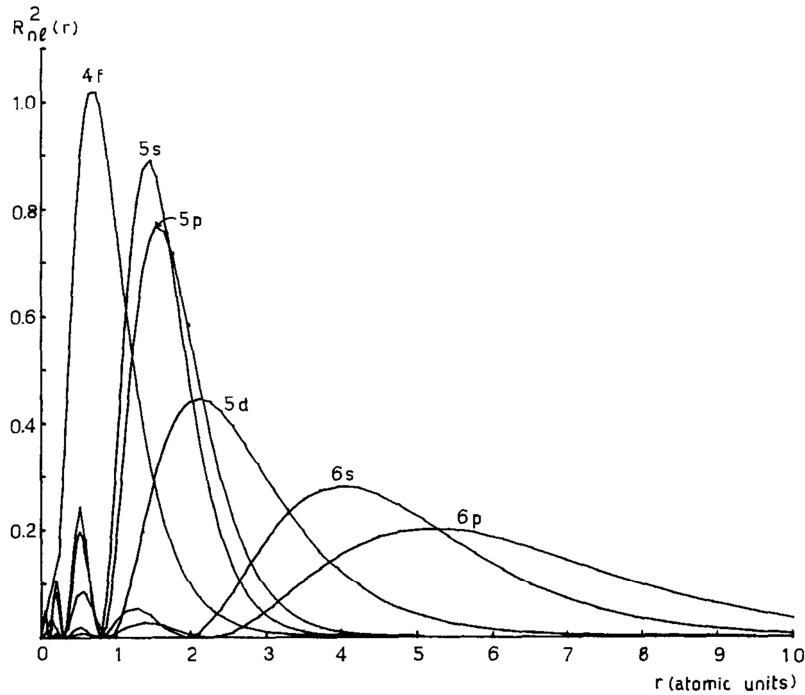
**Fig. 2.4:** Autovalores de energia para um elétron e para várias camadas eletrônicas na configuração excitada  $4f^{n-3}5d6s6p$  de lantanídeos neutros [6].



Apesar das transições eletrônicas que envolvem estados da camada 4f serem proibidas por dipolo elétrico, pelo fato das funções de onda terem a mesma paridade, a proibição pode ser quebrada pela mistura de funções de onda dos estados eletrônicos. Na Fig. 2.5 podemos ver uma boa sobreposição entre os orbitais 4f e 5d, além da sobreposição entre 5d, 6s e 6p. Isto possibilita que configurações do estado  $f^n$  se combinem com estados de paridades diferentes com configurações como os  $4f^{n-1}5d$ ,  $4f^{n-1}5d$ ,  $4f^{n-1}6s$ ,  $4f^{n-2}6s$ , etc.

O fato das configurações serem compostas com elétrons de 4 orbitais (4f, 5d, 6s 6p) juntamente com a presença de elétrons na camada 4f com momento angular alto (L grande), gera um enorme número de interações que uma configuração pode sofrer. Isto aliado à grande quantidade de configurações eletrônicas gera uma grande quantidade de interações entre elas. Esta competição entre interações explica a aparente regularidade da distribuição dos níveis de energia e a quebra da regra de seleção do espectro de transições.

**Fig. 2.5:** Densidade de carga radial  $R_{nl}^2$  em função da distância para várias subcamadas do íon de  $Ce^{+1}$  [16].



Para descrever os níveis de energia da camada 4f devemos inicialmente escrever a Hamiltoniana do íon livre:

$$H_{livre} = H_0 + H_{rc} + H_{so} \quad (2.1)$$

Nesta equação:

$H_0$  é o termo que representa a energia cinética e a interação entre um elétron deste orbital e o caroço atômico formado pelo núcleo e elétrons internos.

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} - \frac{Z^* e^2}{r_i} \quad (2.2)$$

onde  $N$  representa a quantidade de elétrons na camada 4f;  $P_i$  e  $r_i$  são respectivamente o momento e a posição em relação ao núcleo associados ao  $i$ -ésimo elétron;  $m_e$  é a massa do elétron e  $Z^*$  é a carga efetiva do caroço.

$H_{rc}$  é o termo de repulsão coulombiana entre os elétrons da camada 4f e é descrito por:

$$H_{rc} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

em que  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

$H_{so}$  é o termo de interação spin-órbita e esta interação pode ser descrita por:

$$H_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) S_i \cdot L_i \quad (2.4)$$

onde  $S_i$  é o spin do elétron  $i$ ,  $L_i$  é o momento angular deste mesmo elétron e  $\xi(r_i)$  é a função de acoplamento, dada por:

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (2.5)$$

sendo  $U(r_i)$  o potencial sob o qual o elétron está sujeito.

Na equação (2.1)  $H_0$  não contribui para a quebra de degenerescência da camada 4f, pois ambos são termos de simetria esférica e agem de forma igual em todos os elétrons. Então o que vai determinar a estrutura de níveis desta camada são os dois últimos termos.

Entender a intensidade dessas duas interações é primordial para uma boa descrição do sistema. A classificação dos estados está diretamente ligada a forma como o elétron está acoplado.

Quando a interação coulombiana é muito mais forte,  $H_{rc} \gg H_{so}$ , então podemos considerar que os spins eletrônicos  $S_i$  interagem entre si e se combinam para formar o momento angular de spin total  $S$ . De forma análoga o momento angular orbital de todos os elétrons  $L_i$  formam o momento angular orbital total  $L$ , e a soma de  $L$  com  $S$  fornece o momento angular total  $J$ . Esta interação entre os números quânticos  $L$  e  $S$  é chamada de acoplamento Russel-Saunders ou acoplamento LS.

A nomenclatura dos níveis dos TRs pode ser escrita com estes números quânticos, mais especificamente da forma  $^{2S+1}L$ , onde L é representado pelas letras: S, P, D, F, G, H, I, K, etc. Estas letras correspondem aos valores de momento angular 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, etc. Entretanto, quando a interação spin-órbita é considerada, há uma quebra de degenerescência e os níveis ainda podem ser caracterizados por estes números, porém são distinguíveis em valores de  $J$ . Neste caso a notação usada para cada nível de energia é  $^{2S+1}L_J$ , que com seus subníveis é chamado de multipletto. Estes níveis ainda apresentam degenerescência, e esta é causada pelo fato do hamiltoniano ser esfericamente simétrico, podendo ser quebrada por aplicação de campo magnético ou pequenas quebras de simetria, por exemplo, introdução em meio sólido como no nosso caso, um meio vítreo [8].

No caso contrário em que  $H_{so} \gg H_{rc}$ , a interação entre o spin de um elétron e a órbita do mesmo é mais forte. Neste caso o momento angular orbital de cada elétron  $L_i$  tende a se combinar com o momento angular de spin do mesmo elétron  $S_i$ , originando o momento angular total individual  $J_i$ . O momento angular total  $J$  é obtido com a soma dos momentos angulares individuais  $J_i$ . Neste caso a interação é chamada de acoplamento JJ pelo fato de ser interação entre momentos angulares individuais.

No caso dos íons TRs a intensidade das duas interações é da mesma ordem de magnitude  $H_{so} \sim H_{rc}$ . Podemos visualizar isto da seguinte forma:  $Ce^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , íons que apresentam apenas um elétron e um buraco na camada 4f, respectivamente. Entretanto, as diferenças de energia entre seus níveis  $^2F_{5/2}$  e  $^2F_{7/2}$ , que são  $2000 \text{ cm}^{-1}$  para o  $Ce^{3+}$  e  $10000 \text{ cm}^{-1}$  para o  $Yb^{3+}$ , são geradas apenas por interação spin-órbita. Por outro lado a diferença de energia entre o nível  $^1D_2$  e o centro de gravidade do multipletto  $^3P$  no íon livre é de  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Esta diferença de energia é produzida pela interação coulombiana e esses valores mostram que as interações coulombianas e spin-órbita são da mesma ordem de energia [9].

Quando esta condição acontece denominamos de acoplamento intermediário [9]. Isto gera uma grande complicação, pois nenhum desses conjuntos e números quânticos são auto-estados aproximados de  $H_{rc} + H_{so}$ . Então, para solucionar este problema a matriz hamiltoniana foi dividida em várias submatrizes de ordens bem menores, uma

para cada valor de  $J$ , e assim as funções de onda deixam de ser soluções puras de um acoplamento e passam a ser uma combinação linear dos estados do acoplamento. Para obter esta combinação, cálculos numéricos são realizados. Um exemplo é a função de onda do estado fundamental do  $\text{Er}^{3+}$  que pode ser escrita em função dos estados puros do acoplamento Russell-Saunders [9, 17], como:

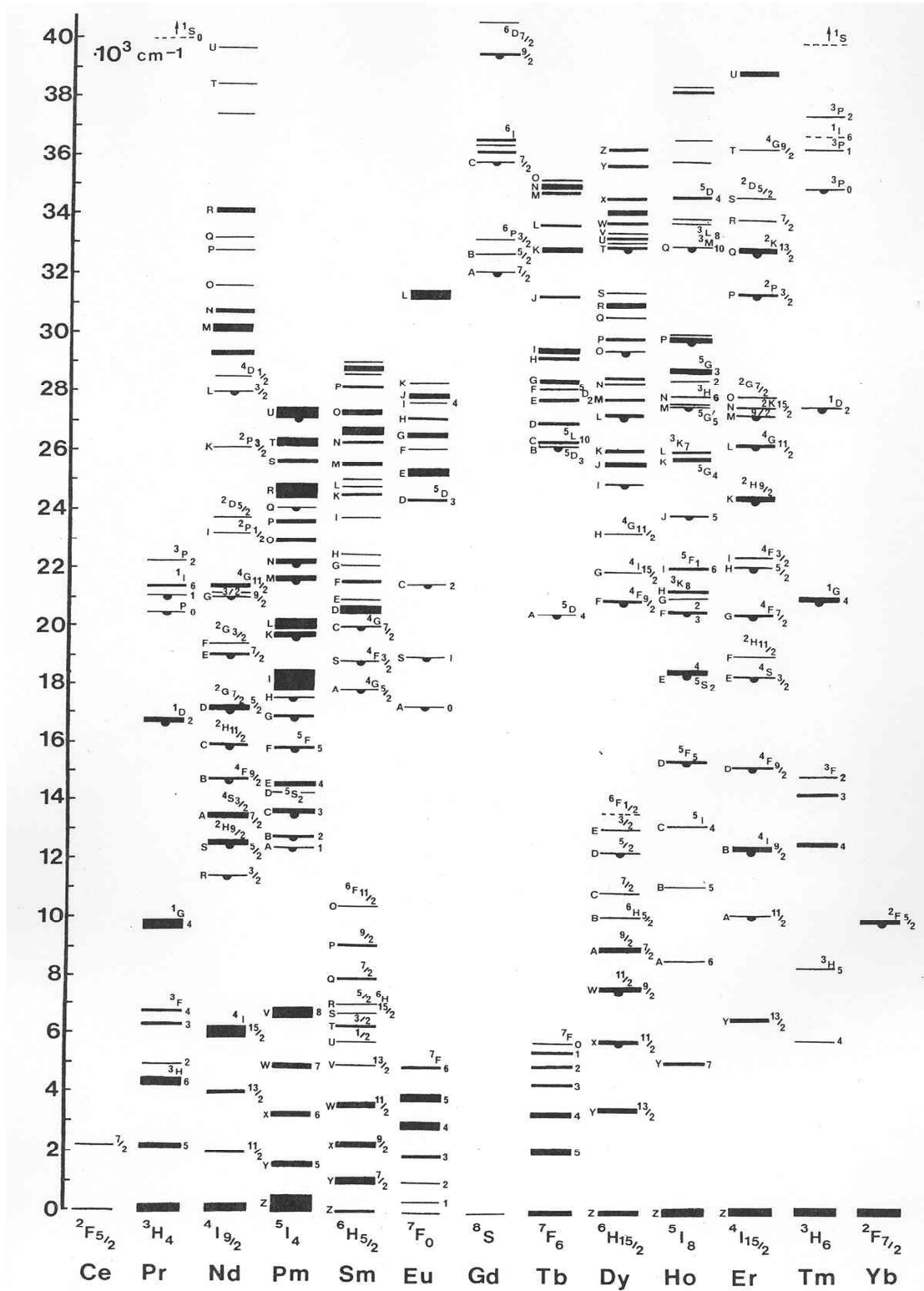
$$\left| {}^4I_{15/2}^* \right\rangle = 0.984 \left| {}^4I_{15/2} \right\rangle + 0.176 \left| {}^2K_{15/2} \right\rangle + 0.019 \left| {}^2L_{15/2} \right\rangle \quad (2.6)$$

onde o asterisco representa o estado no acoplamento intermediário. Apesar desse termo ser bem próximo do termo puro de Russell-Saunders, isto não é regra geral.

Este conjunto de efeitos que discutimos acima como a blindagem da camada 4f, a competição de configurações e interações e o acoplamento intermediário, fazem com que os íons lantanídeos trivalentes gerem uma grande quantidade de níveis de energias bem definidos, como mostrados na Fig. 2.6. Os pontos iniciais para gerar este diagrama foram os trabalhos realizados por Dieke *et al.* [18, 19], porém a classificação original foi suplementada por Carnall *et al.* [20]. Outros pesquisadores também contribuíram para este espectro [21-23]. Uma consequência desta estrutura de níveis de energia bem definidos, como mostra a Fig. 2.6, é a geração de emissões bem definidas na região do infravermelho, ultravioleta e visível do espectro eletromagnético [24].



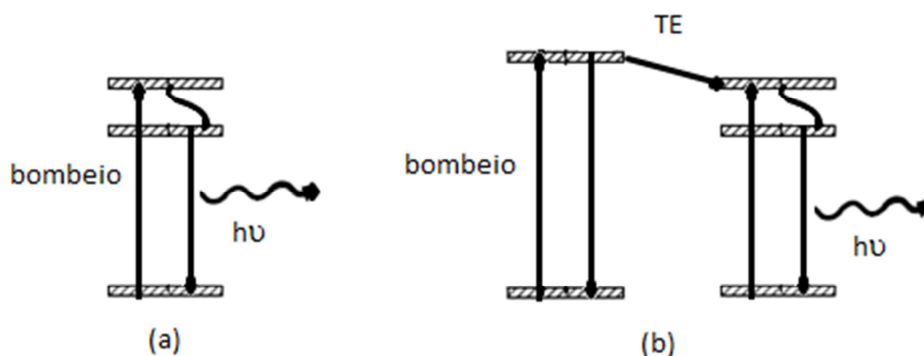
Fig. 2.6: Diagramas de níveis de energia da camada 4f dos lantanídeos trivalentes em  $\text{LaCl}_3$  [18].



## 2.2 Transferência de Energia

Os processos de transferência de energia (TE) têm sido estudados de forma ampla tanto do ponto de vista da física básica quanto do ponto de vista de aplicações tecnológicas como apresentadas na introdução geral. O uso de íons TRs como fonte de luminescência é amplo. Contudo a interação do íon com os elementos ao seu redor pode fazer com que esta luminescência seja suprimida, reduzindo, portanto, a eficiência quântica de fluorescência do mesmo [25]. Nas próximas sessões trataremos alguns dos processos de TE. A necessidade de gerar de forma eficiente certas emissões de íons TRs motivou a busca por melhores formas de excitar esses níveis de energia como, por exemplo, por TE, como mostrado na Fig. 2.7.

**Fig 2.7:** Esquemas de absorção e fotoluminescência com diagramas de níveis genéricos. A seta para cima representa absorção do bombeio; a seta para baixo representa o retorno do sistema ao estado fundamental; e a seta oscilante emissão de um fóton com energia  $h\nu$ . Mecanismo de fotoluminescência via bombeio direto (a) e mecanismo via transferência de energia entre íons (b).



Em (a) o íon que absorve é o mesmo que emite, sendo que uma parte da energia é transferida para a matriz hospedeira. Em (b) um íon intermediário, chamado de doador, é usado para absorver o bombeio e transferir energia para o íon emissor que é chamado de aceitador. Quando a energia doada pelo doador é igual à recebida pelo aceitador o processo é chamado de ressonante. Se a energia doada for maior é chamado de processo Stokes e no caso da mesma ser menor, o processo é dito anti-Stokes.

As TEs podem acontecer devido a vários tipos de interação, que são:

**Íon-íon:** É o processo em que a energia vai de um íon a outro não necessariamente da mesma espécie como, por exemplo, os processos de: migração de energia (ME), TE direta, relaxação cruzada (RC), conversão ascendente Auger, dentre outros;

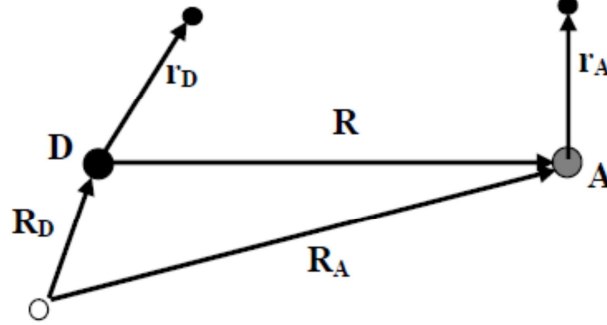
**Íon-matriz:** É o processo de troca de energia entre o íon e a matriz hospedeira, o qual geralmente envolve fônons, como decaimento por multifônons e absorção assistida por fônons;

**Íon-impureza:** A energia do íon é transferida para uma impureza, o que na maioria dos casos geram perdas. São exemplos de impurezas: metais de transições, radicais livres, etc.

É muito importante entender fisicamente o que acontece no sistema. Como o nosso foco são os sistemas co-dopados, modelar os processos entre íons é imprescindível para o entendimento do sistema. Geralmente o interesse é que a TE do doador para o aceitador seja bastante eficiente. Estudar, portanto, os processos de TEs pode fazer com que níveis de energia do íon aceitador, que não são fáceis de popular com bombeio direto, sejam populados de forma mais simples usando um doador como acoplamento entre a fonte de bombeio e o íon com a emissão desejada (aceitador). Pode-se, por exemplo, facilitar a emissão laser usando a TE como o mecanismo principal para a inversão de população [26].

Para descrever o caso de TE ressonante entre dois íons, foi proposto por Förster um modelo de interação dipolo-dipolo [27] e estendido por Dexter para o caso multipolar [28]. Este modelo trata de um íon doador transferindo sua energia para um íon aceitador em uma matriz isolada, sendo que os íons doadores e aceitadores podem ou não ser da mesma espécie. Ainda é assumido que as concentrações são baixas, de forma que as funções de onda individuais de cada íon podem ser consideradas.

**Fig. 2.8:** Representação de um sistema no qual ocorre TE e suas coordenadas relativas. D e A representam respectivamente os íons doador e aceitador. As bolas pequenas representam elétrons associados a seus respectivos íons.



A Hamiltoniana do sistema ( $H_{DA}$ ) pode ser descrita pelas interações eletrostáticas da Fig. 2.8, e é dada por [29]:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon} \left( \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A - \vec{r}_D|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_D|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right) \quad (2.7)$$

onde o primeiro termo representa a interação entre os elétrons, o segundo e o terceiro termos representam a interação entre o caroço de um íon com elétron do outro, e o quarto termo representa a interação entre os caroços. Como os termos de interação colombiana entre os caroços D e A, e entre os caroços e os elétrons são nulos, devido à ortogonalidade das funções de onda, restam apenas o elemento de interação entre os elétrons [25]. Escrevendo a Hamiltoniana em expansão de multipolos, expandindo em segunda ordem, podemos obter o termo de interação dipolo-dipolo,

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A - \vec{r}_D|} = \frac{e^2}{\epsilon^2 R^5} \left[ R^2 (\vec{r}_A \cdot \vec{r}_D) - 3 (\vec{R} \cdot \vec{r}_A) (\vec{R} \cdot \vec{r}_D) \right] + \dots \quad (2.8)$$

Com a Hamiltoniana construída podemos calcular as taxas de transições entre dois estados deste sistema usando a regra de ouro de Fermi [29, 30][7,8,9]:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | H_{DA} | \Psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) \quad (2.9)$$

onde  $|\Psi_i\rangle$  é a função de onda do estado inicial,  $|\Psi_f\rangle$  é a função de onda do estado final e  $\rho(E_f)$  é a densidades de estados finais [25, 31, 32]. Usando estas duas equações acima e fazendo uma média sobre todos os estados finais da equação 2.9 tem-se,

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dE dE_A dE_D \left| \langle \Psi_f | H_{DA} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \rho(E_A + \Delta E) \rho(E_D - \Delta E) W_A(E_A) W_D(E_D) \quad (2.10)$$

em que  $W_A(E_A)$  e  $W_D(E_D)$  são funções peso que levam em conta a não homogeneidade do meio, esta é responsável pelo alargamento das bandas de absorção e emissão [33]. Aplicando a Hamiltoniana para o caso da transição dipolo-dipolo (2.9) em (2.10), e fazendo as médias sobre todas as orientações possíveis de  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{r}$ , obtemos,

$$W_{DA}^{dd} = \frac{4\pi e^4}{3\hbar \epsilon^2 R^6} \int dE \left\{ \int dE_A \left| \langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle \right|^2 \rho(E_A + \Delta E) W_A(E_A)^* \right. \\ \left. \int dE_D \left| \langle E_D - \Delta E | r_D | E_D \rangle \right|^2 \rho(E_D - \Delta E) W_D(E_D) \right\} \quad (2.11)$$

Podemos notar que a taxa de TE é proporcional ao produto das probabilidades de emissão de um fóton de energia  $\Delta E$  pelo íon doador e absorção de um fóton com a mesma energia pelo íon aceitador, as quais podem ser escritas como:

$$P_D(E_D) = \frac{4e^2 (\Delta E)^3}{3\hbar^4 c^3} \left| \langle E_D - \Delta E | H_{DA} | E_D \rangle \right|^2 \rho(E_D - \Delta E) \quad (2.12)$$

$$P_A(E_A) = \frac{4\pi^2 e^2 (\Delta E)}{3\hbar c} \left| \langle E_A + \Delta E | H_{DA} | E_A \rangle \right|^2 \rho(E_A + \Delta E) \quad (2.13)$$

Apesar de serem interessantes as probabilidades colocadas como nas Eqs. 2.12 e 2.13, podemos escrever de um ponto de vista experimental mais interessante introduzindo as funções de forma de linha  $f(E)$  normalizadas, em que  $\sigma(E) = Qf(E)$ , sendo  $\int f(E) dE = 1$  e  $Q = \int \sigma(E) dE$ . Então, escrevendo individualmente as formas de linha de absorção e emissão obteremos:

$$f_D(\Delta E) = \tau_D \int dE_D P_D(\Delta E) W_D(E_D) \quad (2.14)$$

$$f_A(\Delta E) = \frac{1}{Q_A} \int dE_A P_A(\Delta E) W_A(E_A) \quad (2.15)$$

onde  $\tau_D$  é o tempo de vida do doador na ausência de íons aceitadores e  $Q_A$  é a seção eficaz de absorção do aceitador [34].

Aplicando as funções de linha na equação da taxa de TE ressonante via interação dipolo-dipolo (2.11), podemos reescrever esta taxa como:

$$W_{DA} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4 R^6 \tau_D} \int \frac{f_D(E) F_A(E)}{E^4} dE \quad (2.16)$$

onde  $n$  é o índice de refração e  $R$  é a separação média entre íons que é usualmente obtida em função da concentração  $N$  pela equação  $R = (4\pi N/3)^{-1/3}$ .

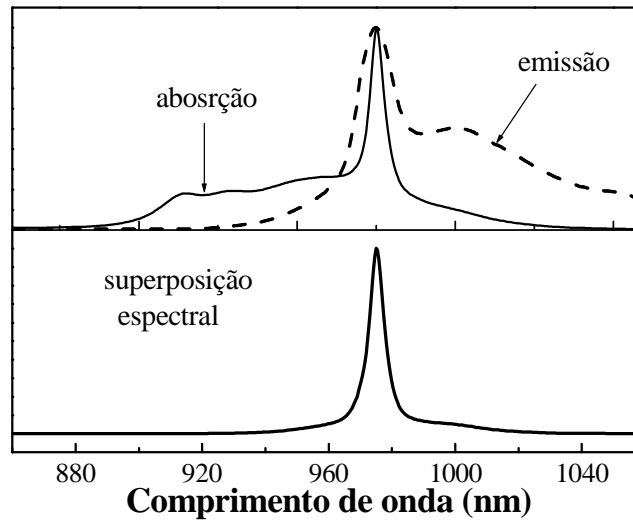
A integral na equação 2.16 contém a sobreposição espectral entre os espectros de absorção do aceitador e emissão do doador. Podemos ver na Fig. 2.9 as formas de linha de emissão e absorção do  $\text{Yb}^{3+}$ . O fato delas serem diferentes é consequência do defeito quântico que causa um deslocamento para o vermelho do espectro de emissão em relação ao de absorção. Um material que apresenta um defeito quântico pequeno tem esta sobreposição maior, podendo este modelo de TE ser suficiente para descrever quantitativamente a taxa de TE em processos como ME que entraremos em detalhes posteriormente.

Os termos de ordens maiores na interação podem ser obtidos por métodos semelhantes, e se tornam significantes em materiais dopados com terras raras na região de campo próximo (em torno de 9 nm) [35]. Contudo, este modelo não contempla fônons, assim se a absorção do aceitador e a emissão do doador não tiverem uma grande sobreposição, a taxa de TE obtida terá um erro grande. Para estes casos de TE não ressonante, fônons participam do processo de modo a conservar a energia e o momento. Tarelho *et. al.* [36] usando o modelo de Förster-Dexter e um estudo de microparâmetros de TE proposto por Miyakawa e Dexter [37] desenvolveram um método para calcular as transições quando assistidas por muitos fônons, onde se usa a quantidade de fônons de maior energia da matriz necessária para aumentar a sobreposição dos espectros de emissão e absorção dos elementos envolvidos. Também existem trabalhos mais teóricos nesta área, pois compreender mecanismos de TE assistida por fônons é necessário para entender de forma mais elementar esses fenômenos [38-41].

### **2.3 Decaimentos não radiativos.**

Apesar dos íons terras raras sofrerem pouca influência da matriz hospedeira, espectroscopicamente falando, tendo suas emissões bem parecidas em meios diferentes, existem efeitos que podem fazer com que a fluorescência seja suprimida. Dentre esses, alguns são ocasionados pelo meio e reduzem a eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ) [25].

**Fig. 2.9:** Superior: seções de choque de emissão e absorção; Inferior: sobreposição espectral das seções de choque da parte superior, para o  $Yb^{3+}$  em vidros QX/Yb [25].



Existem processos de TEs não radiativos que não envolvem fótons. Alguns desses podem ter contribuições significativas no tempo de vida da fluorescência de um determinado nível. Podemos calcular a taxa total de decaimento não radiativo de um determinado nível pelo somatório das contribuições de cada efeito.

$$W_{nr} = W_{mp} + W_{Aug} + W_{TE} + W_{RC} + \sum W_{imp} + \dots \quad (2.17)$$

onde  $W_{mp}$  é a taxa de decaimento por multifônon,  $W_{Aug}$  é a taxa de conversão ascendente Auger,  $W_{TE}$  é a taxa de transferência de energia para outros íons,  $W_{RC}$  é a taxa de relaxação cruzada (RC) e  $W_{imp}$  é a taxa devido a impurezas [42]. Aqui serão apresentados os mecanismos usados neste trabalho que são: decaimento por multifônon, ME e RC.

### 2.3.1 Decaimento por Multifônons

A relaxação por multifônons ou decaimento por multifônons, que é representado pela seta ondulada na Fig. 2.10, é um processo que tem sido muito estudado principalmente em TRs. Em alguns materiais este tipo de decaimento gera grandes perdas fazendo a eficiência quântica de um determinado nível emissor reduzir. No entanto, este processo pode ser desejado. Ele é caracterizado pela interação de um íon

isolado com os fônons da matriz hospedeira e é independente da quantidade de íons e impurezas [43]. Podemos calcular a taxa de decaimento por multifônons usando a lei do *gap* de energia através da seguinte equação [14, 43]:

$$W_{mp}(T) = W_{mp}(0) \left[ 1 - e^{-E_{ph}/k_B T} \right]^{-p} \quad (2.18)$$

onde:

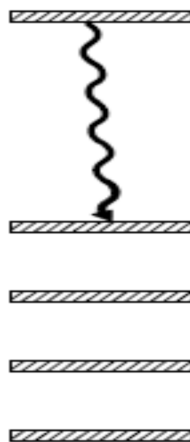
$$W_{mp}(0) = W_0 e^{-\alpha_{ef} \Delta E} \quad (2.19)$$

$W_0$  é uma constante (a probabilidade quando  $\Delta E$  é zero) e  $p$  é a quantidade média de fônons necessários para completar a transição:

$$p = \Delta E / E_{ph} \quad (2.20)$$

O termo entre colchetes na equação (2.18) é o inverso da população média de fônons adicionado de uma unidade, e este tem forte dependência com a temperatura. Os termos  $W_0$ ,  $\alpha_{ef}$  e a energia máxima de fônons são parâmetros que dependem exclusivamente das características da matriz hospedeira. Na tabela 2.2 podemos ver estes parâmetros para diversas matrizes vítreas e também a taxa de decaimento por multifônons a temperatura ambiente para uma energia de transição de  $5.200 \text{ cm}^{-1}$ .

**Fig. 2.10:** Representação do decaimento por multifônons no diagrama simplificado de níveis de energia.



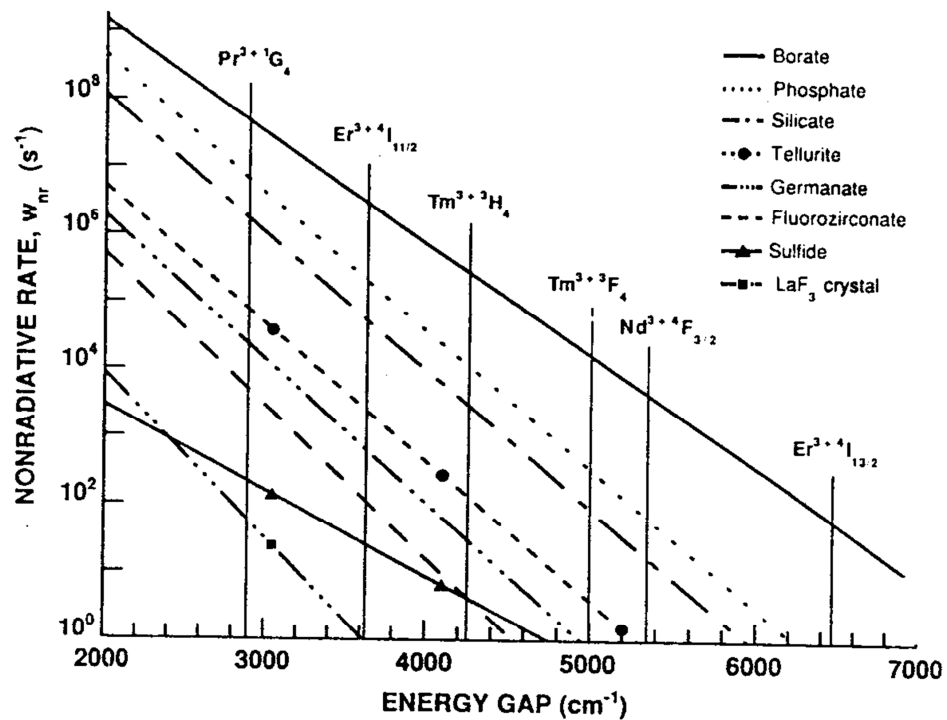


**Tabela 2.2:** Propriedades dos fônons de diversas matrizes vítreas. Nos cálculos foi considerado  $\Delta E = 5200 \text{ cm}^{-1}$  [25, 44].

VIDRO	$W_0[n(T)+1]^P$	$\alpha_{ef}(\text{cm})$	$(h\nu_f)_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$	$W_{\text{mf}}(300\text{K})(\text{s}^{-1})$
Borato	$5 \times 10^{12}$	$3,94 \times 10^{-3}$	1350	6300
Fosfato	$4 \times 10^{12}$	$4,61 \times 10^{-3}$	1300	150
Silicato	$3 \times 10^{12}$	$4,95 \times 10^{-3}$	1100	20
Germanato	$2 \times 10^{11}$	$4,89 \times 10^{-3}$	875	2
Fluoroberilato	$9 \times 10^{11}$	$4,98 \times 10^{-3}$	1050	5
Telureto	$1 \times 10^{11}$	$4,91 \times 10^{-3}$	775	<1
Fluorzirconato	$4 \times 10^{10}$	$5,19 \times 10^{-3}$	500	<0,5

Na figura 2.11 podemos observar o comportamento da taxa de decaimento por multifônons para diversas matrizes vítreas e uma matriz cristalina. Geralmente as matrizes vítreas apresentam um valor de  $W_0$  maior por terem maior número de frequências de fônons efetivas e um valor de  $\alpha_{ef}$  menor que implica em um maior acoplamento elétron-fônon.

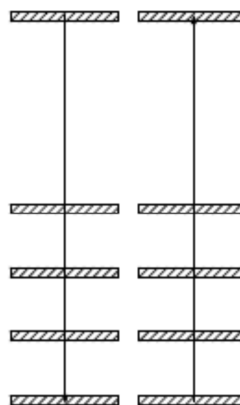
**Fig. 2.11:** Taxa de decaimento por multifônons versus o gap de energia para vários sistemas vítreos, como indicado [44].



### 2.3.2 Migração de Energia

Quando a concentração de íons aumenta, a distância média entre eles diminui e consequentemente as interações aumentam. Uma dessas interações é a migração de energia (ME) ou migração de excitação. Este processo envolve dois íons iguais, com o doador inicialmente no estado excitado e o aceitador no fundamental, e de forma não radiativa toda a energia é transferida gerando no final do processo o doador no estado fundamental e o aceitador no mesmo estado excitado que o doador se encontrava. Tal interação é representada pelas setas na Fig. 2.12. A priori, este mecanismo de interação não causaria perdas, porém, aliados a outros processos, como, decaimento por multifônons ou TE para uma impureza, podem causar grandes perdas energéticas, finalizando na diminuição da eficiência quântica de fluorescência dos níveis emissores envolvidos. Em sistemas onde a quantidade de dopantes do mesmo elemento é suficientemente grande, intuitivamente nos leva a pensar que existirá um aumento da luminescência, porém o efeito de migração pode se tornar tão forte que esse aumento não aconteça e possa até diminuir. Sendo a quantidade de doadores muito alta, pode ainda ocorrer ME múltiplas vezes finalizando com a TE para um íon aceitador diferente. Se o processo de migração é desprezível em relação a TE entre doador e aceitador, o modelo de Förster-Dexter pode ser aplicado. Porém quando o processo de ME é significativo, o problema fica mais complicado e, por isso, diversos métodos teóricos foram feitos para abordar este problema como: tratar a migração como uma difusão [45] ou usar um modelo de *hopping* [46].

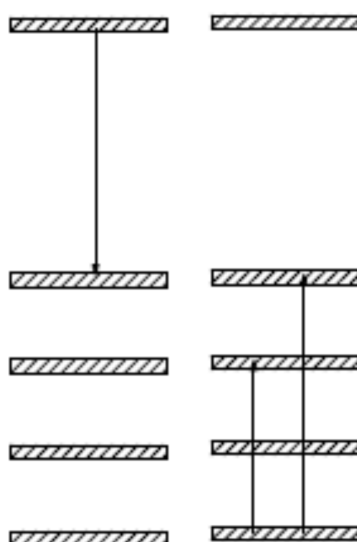
**Fig. 2.12:** Representação do processo de migração de energia no diagrama de níveis de energia.



### 2.3.3 Relaxação Cruzada

O processo de relaxação cruzada, como a ME, também se torna mais relevante com o aumento da concentração de íons da mesma espécie no sistema. A grande diferença em relação ao processo de ME é que o doador em um estado excitado mais elevado transfere parte de sua energia para o aceitador que está em um estado de mais baixa energia, como representado na Fig. 2.13. Ao transferir parte de sua energia temos como resultado dois íons em estados excitados de menores energias que o estado inicial do doador. Este processo acontece de forma muito mais fácil em íons cujas transições apresentam diferenças de energia muito próximas. Podemos comparar como exemplo os íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , onde o doador está inicialmente no nível  $^4\text{F}_{3/2}$  cuja energia é aproximadamente  $12.000\text{ cm}^{-1}$  e o aceitador no estado fundamental  $^4\text{I}_{9/2}$ . Como resultado, na situação final teremos ambos os íons no estado  $^4\text{I}_{15/2}$  que tem vários subníveis e que estão em torno de  $6000\text{ cm}^{-1}$ . Nesta situação a RC é bastante favorável. No nosso caso os íons de  $\text{Tm}^{3+}$  apresentam várias relaxações cruzadas. Numa delas o doador se encontra no nível  $^3\text{H}_4$  ( $\sim 13.000\text{ cm}^{-1}$ ) e o aceitador no estado fundamental  $^3\text{H}_6$ . No estado final temos ambos os íons no nível  $^3\text{F}_4$  ( $\sim 6.000\text{ cm}^{-1}$ ) de onde eles podem cair radiativamente para o fundamental emitindo em  $\sim 1800\text{ nm}$ . Tal emissão será tratada ainda neste capítulo em mais detalhes.

**Fig 2.13:** Representação do processo de relaxação cruzada no diagrama de níveis de energia.

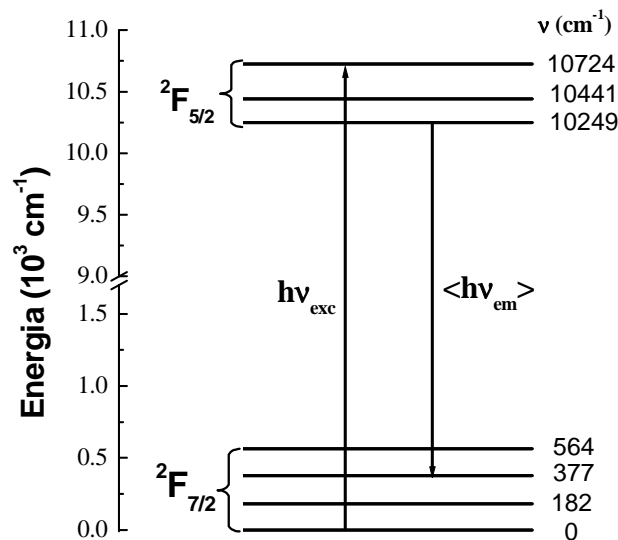


## 2.4 Sistemas Dopados com $\text{Yb}^{3+}$

O íon  $\text{Yb}^{3+}$  tem sido um dos mais estudados nos últimos anos por se tratar de um sistema simples. Seu diagrama de níveis de energia é o mais simples dentre todos os TRs, com apenas dois níveis de energia separados por aproximadamente  $10.000 \text{ cm}^{-1}$ , e suas degenerescências, como pode ser observado na Fig. 2.14. A existência dessa degenerescência permite esse íon atuar como um sistema laser de quase-três-níveis. Sua ação laser foi demonstrada pela primeira vez em vidro em 1965 [47, 48].

A princípio uma matriz dopada apenas com  $\text{Yb}^{3+}$  deve apresentar eficiência quântica de fluorescência muito próxima de 100%, mesmo para altas dopagens. Isto é consequência da separação grande dos seus níveis de energia fazendo com que os únicos processos não radiativos possíveis serem ME e decaimento por multifônons, sendo o segundo com probabilidade muito baixa. Mesmo matrizes como os óxidos que apresentam energia de fônons muito alta, necessitam de muitos fônons para a transição ocorrer.

**Fig 2.14:** Diagrama de níveis de energia do  $\text{Yb}^{3+}$ . Setas para cima indica a absorção e para baixo a emissão.



A grande utilização do itérbio trivalente é como íon sensibilizante [47]. Ele é usado como doador de energia para outros íons devido ao mecanismo de TE eficiente para a maioria dos outros íons, o que é uma grande vantagem. Por outro lado, pode ser uma grande desvantagem quando se deseja sua emissão, pois este pode se acoplar

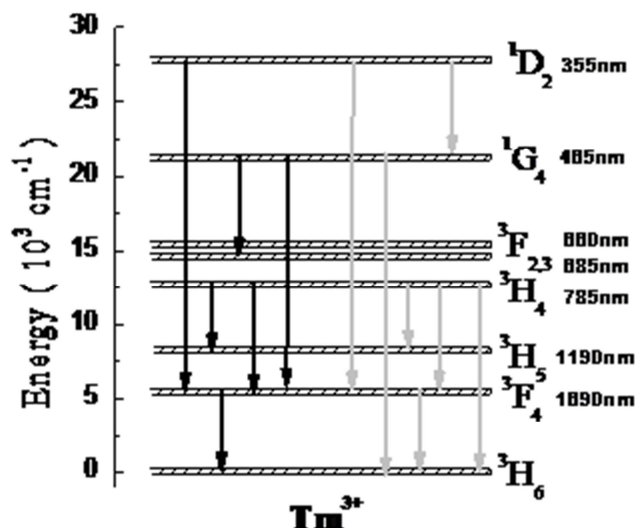
facilmente com impurezas, fazendo a eficiência ficar relativamente abaixo dos 100%, principalmente para concentrações elevadas [49], onde as interações são mais fortes.

## 2.5 Sistemas Dopados com $Tm^{3+}$

O  $Tm^{3+}$  é um íon bastante usado principalmente pelas suas emissões características: no azul em 480 nm; uma pequena banda no vermelho em 650; diversas emissões no infravermelho próximo e outra em torno de 1800 nm, sendo esta última mais explorada em emissões laser, por exemplo, no laser Tm:YAG [50-52].

Diferente do  $Yb^{3+}$ , o diagrama de níveis do  $Tm^{3+}$  é bem mais complicado contendo várias bandas de absorção desde o infravermelho até o ultravioleta. Como consequência temos uma grande quantidade de emissões em diversas regiões do espectro dentre elas algumas possíveis transições lasers, como podemos ver na Fig. 2.15.

**Fig 2.15:** Diagrama simplificado de níveis de energia do  $Tm^{3+}$ . Os números do lado direito representam o comprimento de onda de absorção do estado fundamental para os respectivos níveis. Setas em preto e cinza representam as transições lasers em matrizes cristalinas e vítreas, respectivamente [44].



Nós estamos interessados apenas na região que absorve no infravermelho quando excitando o nível  $^3H_4$ . Este nível  $^3H_4$  é interessante por sua absorção na região de 800 nm, na qual existem lasers de alta potência para serem usados como bombeio. Este

nível também apresenta, para a maioria das matrizes vítreas, uma razão de ramificação (*branching ratio*) para o estado fundamental muito alta. Portanto, uma emissão muito forte é observada na região de 800 nm. Na tabela 2.3 apresentamos a razão de ramificação para as transições  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ,  ${}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{H}_5$ . Como nota-se, praticamente toda a emissão do nível  ${}^3\text{H}_4$  é para o estado fundamental, favorecendo assim a emissão em ~800 nm.

Apesar do decaimento radiativo para o nível  ${}^3\text{F}_4$  ser bem pequeno, Smart *et. al.* [53] propuseram que usando altas concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  pode-se obter eficiência quântica de fluorescência desse nível  ${}^3\text{F}_4$  acima de 100% devido à RC  ${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$ . Essa RC resulta em 2 íons no mesmo estado excitado  ${}^3\text{F}_4$  para cada fóton absorvido, o que se mostrou eficiente para lasers usando  $\text{Tm}^{3+}$  como, por exemplo, no  $\text{Tm}:\text{YAG}$ . A vantagem neste caso vem do fato que geralmente o nível  ${}^3\text{F}_4$  perde população apenas para outros íons terras raras ou impurezas; RC não ocorre a partir dele por ser o nível excitado de menor energia; conversão ascendente Auger de 2 íons neste nível, que seria o processo inverso a RC mencionada acima e exatamente a TE  ${}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6$ , é fraca visto que a diferença entre a energia do nível  ${}^3\text{H}_4$  é mais que duas vezes a energia do  ${}^3\text{F}_4$ , necessitando de fônons para ajudar no processo; e decaimento por multifônons.

**Tabela 2.3:** Razão de ramificação do nível  ${}^3\text{H}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  em várias matrizes vítreas[44].

Vidro	Razão de ramificação do nível ${}^3\text{H}_4 \rightarrow$		
	${}^3\text{H}_6$	${}^3\text{F}_4$	${}^3\text{H}_5$
Telurito	0,89	0,09	0,03
Fosfato	0,92	0,08	0,00
BIZYT	0,89	0,08	0,02
ZBLALi	0,88	0,09	0,03
ZBLANP	0,89	0,09	0,03

## 2.7 Referências

1. Haxel G. , H. J. , Orris J. (2006) *Rare earth elements critical resources for high technology*. Volume,

2. Belli, P. , et al. , *Search for alpha decay of natural Europium*. Nuclear Physics A, 2007. **789**: p. 15-29.
3. Abrão, A. , *Química e Tecnologia dos Terras raras*. Série Tecnologia Mineral 66, ed. CETEM/CNPq. 1994.
4. Parsani, V. *China's Rare Earth Dominance*. [cited 2011 20/10/2011]; Available from: [http://www.wikinvest.com/concept/China's\\_Rare\\_Earth\\_Dominance](http://www.wikinvest.com/concept/China's_Rare_Earth_Dominance).
5. Mayer, M. G. , *Rare-Earth and Transuranic Elements*. Physical Review, 1941.**60**(3): p. 184-187.
6. Cowan, R. D. , *The theory of rare earth energy levels and spectra*. Nuclear Instruments and Methods, 1973.**110**(0): p. 173-182.
7. Koopmans, T. , *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms*. Physica, 1934.**1**(1–6): p. 104-113.
8. Goldschmidt, Z. B. , *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. , ed. K. A. E. Gschneidner, L. Vol. 1.1979.
9. Hüfner, S. , *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. 1978, New York: Academic Press.
10. Goldschmidt, V. M. , *Geochemische Verteilungsgesetze Der Elemente", Part V "Isomorphie Und Polymorphie Der Sesquioxide. Die Lanthaniden-Kontraktion Und Ihre Konsequenzen*. 1925: Oslo.
11. Cotton, F. A. W. , *Geoffrey Advanced Inorganic Chemistry*. 5th ed. 1988, New York: Wiley-Interscience.
12. Housecroft, C. E. S. , A. G. , *Inorganic Chemistry*. 2nd ed. 2004: Prentice Hall.
13. Pyykko, P. , *RELATIVISTIC EFFECTS IN STRUCTURAL CHEMISTRY*. Chemical Reviews, 1988. **88**(3): p. 563-594.
14. Miniscalco, W. J. , *Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses*, in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, M. J. F. Digonnet, Editor. 1993, Stanford University Press: Stanford. p. 19-133.
15. Goldschmidt, Z. B. , *Theoretical Investigation of Rare-Earth Spectra*. 1968, The Hebrew University of Jerusalem: The Hebrew University of Jerusalem.
16. Goldschmidt, Z. B. , *Unpublished calculations*. 1972.
17. Kahle, H. G. , *SPEKTRUM, ZEEMAN-EFFEKT UND ELEKTRONENTERME DES DREIWERTEIGEN ERBIUMS IN KRISTALLINEN SALZEN* .

3. *TERMSHEMA UND EIGENZUSTANDE DES ER<sup>3+</sup>-IONS*. Zeitschrift Fur Physik, 1961. **161**(5): p. 486-&.
18. Dieke, G. H. , *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. 1968, New York: Wiley-Interscience.
  19. Dieke, G. H. and H. M. Crosswhite, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Applied Optics, 1963. **2**(7): p. 675-686.
  20. Carnall, W. T. , P. R. Fields, and K. Rajnak, *Electronic Energy Levels in Trivalent Lanthanide Aquo Ions . I. Pr<sup>3+</sup> Nd<sup>3+</sup> Pm<sup>3+</sup> Sm<sup>3+</sup> Dy<sup>3+</sup> Ho<sup>3+</sup> Er<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>*. Journal of Chemical Physics, 1968. **49**(10): p. 4424-&.
  21. Crosswhite, H. M. , et al. , *SPECTRUM OF ND-3+-LACL-3*. Journal of Chemical Physics, 1976. **64**(5): p. 1981-1985.
  22. Carnall, W. T. , et al. , *ENERGY-LEVEL ANALYSIS OF PM-3+=LACL-3*. Journal of Chemical Physics, 1976. **64**(9): p. 3582-3591.
  23. Hellwege, K. H. , et al. , *SPEKTRUM, ZEEMAN-EFFEKT UND ELEKTRONENTERME KRISTALLINER SALZE DES DYSPROSIUMS IM PHOTOGRAPHISCHEN ULTRAROT*. Zeitschrift Fur Physik, 1961. **165**(3): p. 253-&.
  24. da Silva, W. F. , *Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos*, in IF. 2011, UFAL: Maceió.
  25. Jacinto, C. , *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
  26. da Silva, C. J. , et al. , *Fourfold output power enhancement and threshold reduction through thermal effects in an Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped optical fiber laser excited at 1.064  $\mu$ m*. Optics Letters, 1999. **24**(18): p. 1287-1289.
  27. Forster, T. , *\*Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz*. Annalen Der Physik, 1948. **2**(1-2): p. 55-75.
  28. Dexter, D. L. , *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(5): p. 836-850.
  29. Sakurai, J. J. , *Modern Quantum Mechanics*. 1994, New York: Addison-Wesley.
  30. Dexter, D. L. , T. Forster, and R. S. Knox, *RADIATIONLESS TRANSFER OF ENERGY OF ELECTRONIC EXCITATION BETWEEN IMPURITY MOLECULES IN CRYSTALS*. Physica Status Solidi, 1969. **34**(2): p. K159-&.



31. de Sousa, D. F. , *Tese de Doutorado: Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}:Ho^{3+}$* , in IFSC. 2000, IFSC/USP: São Carlos-SP.
32. de Oliveira, S. L. , *Tese de Doutorado: Investigação espectroscópica de sistemas vítreos dopados com  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  e  $Nd^{3+}$* , in IFSC. 2004, IFSC/USP: São Carlos-SP.
33. Svelto, O. , *Principles of Lasers*. fourth ed. 1998, New York: Springer.
34. Di Bartolo, B. , *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*. Nato ASI series. Series b, Physics. 1984: Ed Plenum.
35. Campbell, J. H. and T. I. Suratwala, *Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **263**(1-4): p. 318-341.
36. Tarelho, L. V. G. , L. Gomes, and I. M. Ranieri, *Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals*. Physical Review B, 1997. **56**(22): p. 14344-14351.
37. Miyakawa, T. and D. L. Dexter, *Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids*. Physical Review B, 1970. **1**(7): p. 2961-&.
38. Holstein, T. , S. K. Lyo, and R. Orbach, *Phonon-Assisted Energy Transport in Inhomogeneously Broadened Systems*. Physical Review Letters, 1976.**36**(15): p. 891-894.
39. Holstein, T. L. , S. K. ; Orbach, R. , *Topics in Applied Physics*. Laser Spectroscopy of Solids, ed. W. M. S. Yen, P. M. Vol. 9. 1981, Berlin Springer.
40. Orbach, R. , *Optical properties of ions in crystals*. International Journal of Quantum Chemistry, ed. H. M. M. Crosswhite, H. W. . Vol. 2.1968, New York: Interscience Publishers. 935-935.
41. Xia, S. D. and P. A. Tanner, *Theory of one-phonon-assisted energy transfer between rare-earth ions in crystals*. Physical Review B, 2002.**66**(21).
42. Caird, J. A. , A. J. Ramponi, and P. R. Staver, *Quantum Efficiency and Excited-State Relaxation Dynamics in Neodymium-Doped Phosphate Laser Glasses*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1991.**8**(7): p. 1391-1403.
43. Stokowski, S. E. , *Laser glass: an engineered material*. 1987: Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-96331, p. 47.

44. Yokota, M. and O. Tanimoto, *EFFECTS OF DIFFUSION ON ENERGY TRANSFER BY RESONANCE*. Journal of the Physical Society of Japan, 1967. **22**(3): p. 779-&.
45. Burshtein, A. I. , *Jump Mechanism of Energy-Transfer*. Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki, 1972.**62**(5): p. 1695-&.
46. Wright, J. C. , *Up-conversion and Excited State Energy Transfer in Rare-Earth Doped Materials*, in *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*, F. K. Fong, Editor. 1976, Springer-Verlag: New York. p. 238.
47. Chenais, S. , et al. , *Thermal lensing in diode-pumped ytterbium lasers - Part II: Evaluation of quantum efficiencies and thermo-optic coefficients*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 2004.**40**(9): p. 1235-1243.
48. Chenais, S. , et al. , *Thermal lensing in diode-pumped ytterbium lasers - Part I: Theoretical analysis and wavefront measurements*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 2004.**40**(9): p. 1217-1234.
49. Chenais, S. , et al. , *Thermal lensing measurements in diode-pumped Yb-doped GdCOB, YCOB, YSO, YAG and KGW*. Optical Materials, 2003.**22**(2): p. 129-137.
50. Wu, C. T. , et al. , *Diode-pumped single frequency Tm:YAG laser at room temperature*. Laser Physics Letters, 2008. **5**(11): p. 793-796.
51. Wu, J. F. , et al. , *2  $\mu$  m lasing from highly thulium doped tellurite glass microsphere*. Applied Physics Letters, 2005.**87**(21): p. 211118.
52. Kemmochi, Y. , F. Matsuzaka, and H. Hara, *Measurements of a small signal gain coefficient of flashlamp pumped Cr,Tm : YAG and Cr,Tm,Ho : YAG lasers*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1998. **37**(3A): p. 837-839.
53. Hanna, D. C. , et al. , *Efficient and Tunable Operation of a Tm-Doped Fiber Laser*. Optics Communications, 1990. **75**(3-4): p. 283-286.

# Capítulo 3

## Espectroscopia de Lente Térmica

### 3.1 Introdução

Após a invenção do laser em 1960, muitos laboratórios do mundo buscavam gerar outras fontes lasers e explorar esta nova área que acabara de nascer. Em poucos anos muito foi feito nesta área, por exemplo, a criação de diversos lasers como o de HeNe em 1960 [1], o laser de  $\text{Nd}^{3+}$  em 1961 [2], entre outros.

Foi nessa época, precisamente em 1965, que Gordon *et al.* [3] publicaram um estudo sobre os efeitos gerados devido à colocação de uma amostra líquida dentro da cavidade de um laser de HeNe. Eles observaram uma redução no tamanho do perfil do feixe (diâmetro) na posição do espelho mais próximo da amostra. Ao removê-la se observava que os diâmetros dos feixes eram quase iguais. Para verificar tal efeito mediram o comportamento temporal da intensidade da luz que saía da cavidade, isso após introduzir uma pequena íris entre a amostra líquida e o espelho de saída. Este efeito foi tratado matematicamente e explicado usando um modelo de lente causado pelo aquecimento local, pois ao incidir a luz na amostra, parte dela era absorvida pelo material. Este aquecimento local gera uma variação radial do índice de refração, fazendo o material se comportar como uma lente, e por isto se convencionou chamar a

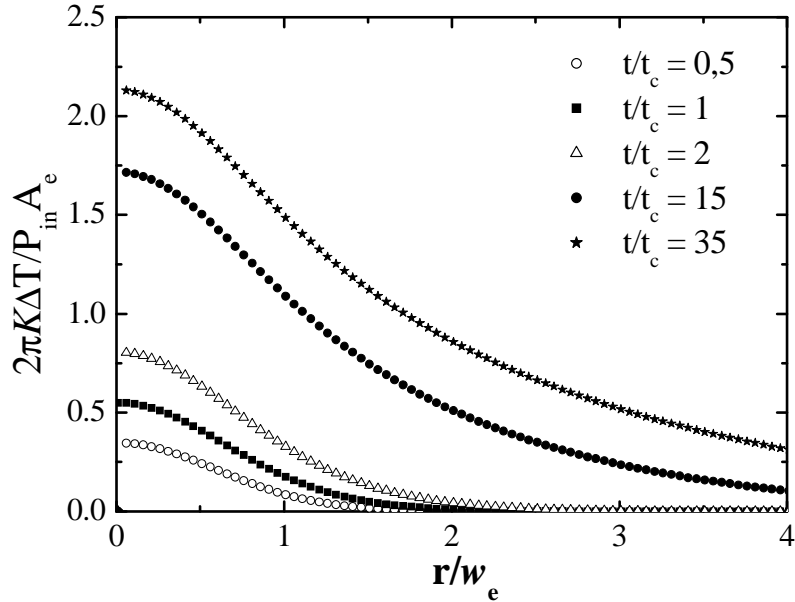
técnica de lente térmica (LT). Para explicar o fenômeno eles propuseram um modelo conhecido como parabólico. Este consiste em fazer uma aproximação da variação de temperatura  $\Delta T(r)$  e conseqüentemente da variação do índice de refração,  $\Delta n(r)$ , por uma parábola radial. Tal modelo consegue fornecer uma boa estimativa qualitativa do experimento, porém a mudança de fase pode carregar erros gigantescos.

Durante os anos 70 Hu e Whinery [4] mostraram que ao colocar a amostra fora da cavidade o experimento fica mais robusto e os resultados eram mais simples de serem reproduzidos e analisados teoricamente. Neste trabalho eles apresentaram uma expressão para a variação da intensidade no campo distante de um feixe Gaussiano passando por um meio onde a LT é gerada, porém para a distribuição de temperatura na amostra ainda usavam o modelo parabólico. Apenas na década de 80 Sheldon *et al.* [5], usando integrais de difração, calcularam o perfil do laser no campo distante considerando que a frente de onda gerada pelo efeito de LT não era parabólica. Este modelo ficou conhecido como “modelo aberrante”.

A Fig. 3.1 mostra como ocorre a distribuição radial de temperatura causada pela incidência de um feixe gaussiano no modo fundamental, onde nesta figura  $K$  é a condutividade térmica,  $P_{in}$  é a potencia de excitação,  $A_e$  o coeficiente de absorção,  $w_e$  o raio do feixe na amostra e  $t_c$  o tempo característico de formação da LT. Nota-se que a temperatura aumenta inicialmente com o tempo, sendo o estado estacionário encontrado quando  $t \gg t_c$ . Para fins ilustrativos é possível estimar a variação de temperatura no centro do feixe em um material. Usando  $K \approx 7 \times 10^{-3}$  W/K.cm (valor típico de um vidro fosfato), supondo  $A_e = 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $P_{in} = 100 \text{ mW}$ , em  $t/t_c = 25$  obtemos uma variação de temperatura de aproximadamente  $\Delta T \approx 1,1^\circ\text{C}$ .

A partir deste modelo muitos pesquisadores tentaram aprimorar a técnica pensando em aperfeiçoar o experimento para baixas absorções [3-9], ou seja, para detecção de traços. Um grande passo foi dado em 1992 quando Shen *et al.* [10] apresentaram um novo arranjo experimental onde se usava dois feixes: um para excitar a amostra, chamado de feixe de excitação; e outro para medir a lente formada, chamado de feixe de prova. Além disso, mostraram que quando o raio do feixe de prova na amostra é maior que o de excitação este arranjo se torna ainda mais sensível. Este tipo de configuração é a mais usada na atualidade.

**Fig. 3.1:** Distribuição de temperatura  $\Delta T(r)$  gerada pela incidência de um feixe gaussiano, em função do raio normalizado pelo tamanho do feixe na amostra. Cada curva representa um instante temporal diferente em relação ao tempo de formação da lente ( $t_c$ ).



Apesar da ideia de medir baixas absorções e detecção de traços terem sido as primeiras motivações para estudar esta técnica, atualmente ela é empregada na determinação de várias quantidades termo-ópticas como: difusividade térmica ( $D$ ), condutividade térmica ( $K$ ), variação do caminho óptico com a temperatura ( $ds/dT$ ), e no caso de amostras luminescentes podemos obter a eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ) e investigar processos de transferência de energia. As propriedades térmicas  $D$  e  $K$  medem essencialmente o tempo de termalização do material e elas são bastante dependentes das variáveis microestruturais e composicionais, bem como das condições térmicas de fabricação do material. Já  $ds/dT$  descreve a distorção induzida termicamente em um feixe laser quando este passa pelo meio (material). A eficiência quântica de fluorescência é uma das mais importantes propriedades ópticas de materiais luminescentes [9,11]. A técnica de LT recentemente foi usada para medir, em tempo real, reações fotoquímicas [12,13] e também para estudar o efeito Soret [13,14].

### 3.2 Modelo Teórico da Técnica

O modelo de Shen *et al.* [10] considera a geração do efeito de LT por um feixe de excitação com perfil gaussiano. Um segundo feixe (laser de prova) se propaga através dessa LT formada, o que resulta em uma alteração da sua frente de onda, fazendo o mesmo convergir ou divergir, a depender simplesmente do material. Medindo a variação da intensidade do feixe de prova no campo distante em função do tempo, podemos obter as propriedades termo-ópticas deste material.

O desenvolvimento teórico apresentado por Shen *et al.* [10, 15, 16] segue os seguintes passos básicos:

- i) Através da equação de difusão de calor em um meio isotrópico obtém-se uma expressão para a distribuição radial de temperatura no material (Fig. 3.1);
- ii) Determina-se a expressão para a variação do índice de refração considerando a distribuição radial de temperatura, ou seja, a amostra atuando como uma lente, para assim se determinar a expressão da variação de fase que será utilizada no próximo passo;
- iii) Calcula-se através da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff a distribuição de intensidade no campo distante, após o feixe ter passado pela amostra aquecida localmente.

Seguindo tais considerações, eles obtiveram a seguinte expressão para a variação de intensidade no centro do feixe de prova no campo distante [10]:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left\{ \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right\} \right\}^2 \quad (3.1)$$

onde  $I(t)$  é a intensidade do sinal transiente,  $I(0)$  é a intensidade do sinal em  $t$  igual a zero ou quando  $\theta$  for zero,  $m$  e  $V$  são parâmetros que dependem exclusivamente da montagem experimental e podem ser obtidos pelas seguintes relações:

$$m = \left( \frac{w_p}{w_e} \right)^2; V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \text{ (quando } Z_{cp} \ll Z_2) \quad (3.2)$$

em que  $w_p$  é o raio do feixe de prova na posição central da amostra,  $w_e$  é o raio do feixe de excitação na posição central da amostra (plano focal),  $Z_1$  é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra,  $Z_2$  é a distância entre a amostra e o detector que fará a leitura do sinal transiente,  $Z_{cp}$  é o comprimento confocal do feixe de prova que está relacionado com a cintura ( $w_{op}$ ) e comprimento de onda ( $\lambda_p$ ) do feixe de prova por  $Z_{cp} = \pi w_{op}^2 / \lambda_p$ , também conhecido como comprimento de Rayleigh.

Os outros dois parâmetros da equação (3.1)  $t_c$  e  $\theta$  são as quantidades físicas que iremos obter do transiente resultante da medida de LT. Estes parâmetros carregam as características termo-ópticas que mencionamos anteriormente, ou seja, usando  $t_c$  podemos obter diretamente a difusividade térmica pela equação  $t_c = w_{oe}^2 / 4D$ , e  $\theta$  é aproximadamente a diferença de fase induzida pela LT entre  $r=0$  (posição radial na amostra) e  $r = \sqrt{2}w_{oe}$ , e que é dado pela equação:

$$\theta = \frac{P_{abs}}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT} \varphi \quad (3.3)$$

onde  $\varphi$  é a fração de energia absorvida que é convertida em calor,  $P_{abs}$  é a potência absorvida pela amostra, a qual é dada por (para amostras com faces paralelas e polidas e incidência normal do feixe):

$$P_{abs} = P_{in} \frac{(1-R)(1-e^{-A_e L})}{1-Re^{-A_e L}} \quad (3.4)$$

nesta equação temos  $A_e$  como o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda de bombeio (laser de excitação),  $L$  a espessura da amostra e  $R$  o coeficiente de reflexão da amostra.  $R$  pode ser determinado pelo índice de refração usando a seguinte equação quando imersa no ar:  $R = [(n-1)/(n+1)]^2$ . Para materiais cujo índice de refração é pequeno ( $n < 2$ ) e a absorção é baixa, podemos aproximar a equação (3.4) por:

$$P_{abs} = P_{in} (1 - e^{-A_e L}) \quad (3.5)$$

Inicialmente a técnica de LT era comumente usada em amostras líquidas e, neste caso, usava-se corretamente  $dn/dT$  (variação do índice de refração com a temperatura) em vez de  $ds/dT$ , que é usado para amostras sólidas. A expressão para  $ds/dT$  depende

do estado físico que a amostra se encontra e de como é feita a excitação. No experimento de LT onde o feixe é localizado e a amostra é considerada fina,  $ds/dT$  apresenta três termos/contribuições:  $dn/dT$ , curvatura das bordas e estresse térmico. No caso de amostras finas, cuja espessura é muito menor que o diâmetro,  $ds/dT$  é dado por:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n_0 - 1)(1 + \nu) + \frac{n_0^3}{4} Y \alpha (q_{\parallel} + q_{\perp}) \quad (3.6)$$

nesta equação  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica linear,  $n_0$  é o índice de refração linear,  $\nu$  é a razão de Poisson,  $Y$  é o módulo de Young,  $q_{\parallel}$  e  $q_{\perp}$  são os coeficientes de estresse óptico paralelo e perpendicular à orientação de polarização do feixe, respectivamente. O segundo termo da equação (3.6) representa a curvatura induzida pela diferença de expansão térmica que é maior no centro do que nas bordas da amostra (ou do feixe). O terceiro termo é consequência dessa dilatação e ele representa o fato da parte mais fria tentar evitar a expansão da parte mais quente gerando um estresse térmico.

### 3.3 Configuração experimental da técnica de LT

Como já dito anteriormente, o arranjo experimental da técnica de LT evoluiu ao longo do tempo. A configuração mais usada atualmente pode ser vista na figura 3.2, onde E são espelhos, L são lentes e D representa os detectores.

O feixe de excitação é desviado pelo espelho  $E_1$ , passa por um telescópio com um chopper no foco da lente  $L_1$ . O chopper é responsável pela modulação temporal do feixe de excitação e sua frequência é ajustada para o transiente de LT apresentar um comportamento quase estacionário. Esta frequência está diretamente relacionada com  $t_c$  e, portanto, com  $D$  e  $w_{oe}$ . Após passar pelo chopper o feixe é direcionado pelo espelho  $E_2$  para a amostra, incidindo antes na lente  $L_3$  que o focaliza e, por fim, detectado pelo detector de referência o qual também é usado como sinal de referência no osciloscópio.

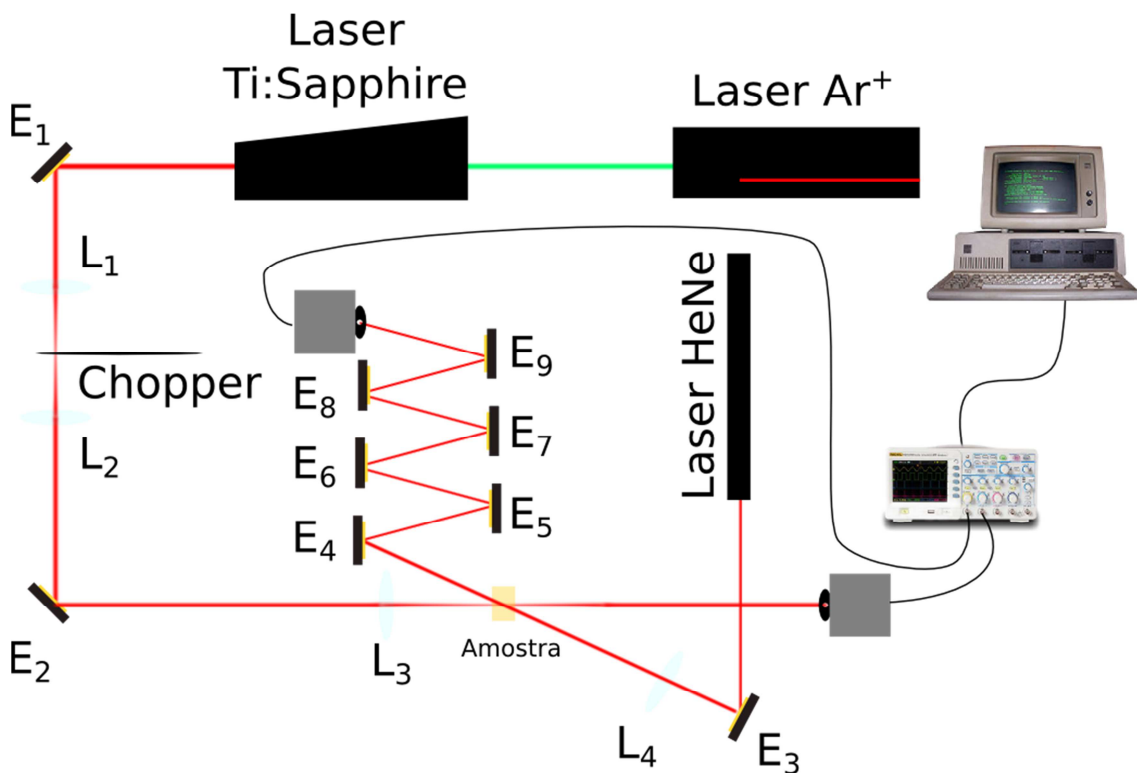
O laser de prova é refletido pelo espelho  $E_3$ , passa através da lente convergente  $L_4$ , que o conduz até a amostra, e depois percorre um longo caminho óptico gerado por



sucessivas reflexões em uma série de espelhos para finalmente chegar ao detector principal. Para detectar apenas o centro do feixe é importante que o detector principal tenha uma área pequena. Caso não seja possível, uma íris pode ser colocada na frente do mesmo.

No nosso experimento usamos um laser de Ti:Safira como laser de excitação, o qual pode operar em uma grande largura espectral ( $\lambda = 700 \sim 1100nm$ ). Este laser é bombeado por um laser de  $Ar^+$ . Usamos 976 e 790 nm como comprimentos de onda de excitação para os conjuntos de amostras LSCAS:Yb/Ho e LSCAS:Tm/Ho, respectivamente. Como feixe de prova usamos um laser de HeNe em 632,8 nm e de baixa potência ( $\sim 5mW$ ).

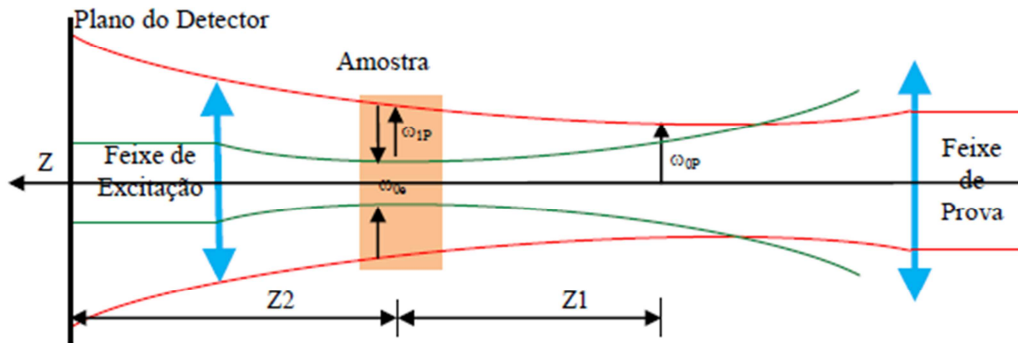
**Fig. 3.2:** Aparato experimental da técnica de lente térmica, sendo  $E_i$  espelhos,  $L_i$  lentes, e os detectores em cinza



Apesar de ser um aparato experimental relativamente simples, as posições dos feixes em relação à amostra, que estão relacionadas com os parâmetros experimentais  $m$  e  $V$ , precisam ser bem determinados. Na Fig. 3.3 apresentamos a disposição das

cinturas dos feixes com a posição da amostra. Mais adiante mostraremos como determinar essas grandezas e, portanto, os parâmetros  $m$  e  $V$ .

**Fig. 3.3:** Detalhamento do aparato experimental, mostrando as cinturas dos feixes ( $w_{oe}$  e  $w_{op}$ ), o raio do feixe de prova na amostra  $w_{1p}$  e as distâncias entre a cintura do feixe de prova e a amostra  $Z_1$  e da amostra ao detector  $Z_2$ . [17]



Para obter as cinturas dos feixes,  $Z_1$ ,  $Z_{cp}$ , as distâncias focais e principalmente  $m$  e  $V$ , devemos usar um medidor de perfil de feixe comercial ou empregar alguma técnica. Em nosso caso, medimos em função da posição  $z$  (ao longo do foco) a intensidade do centro do feixe após passar por um *pinhole*. Fazendo isto obtivemos os pontos apresentados na Fig. 3.4, os quais ajustamos com a seguinte equação:

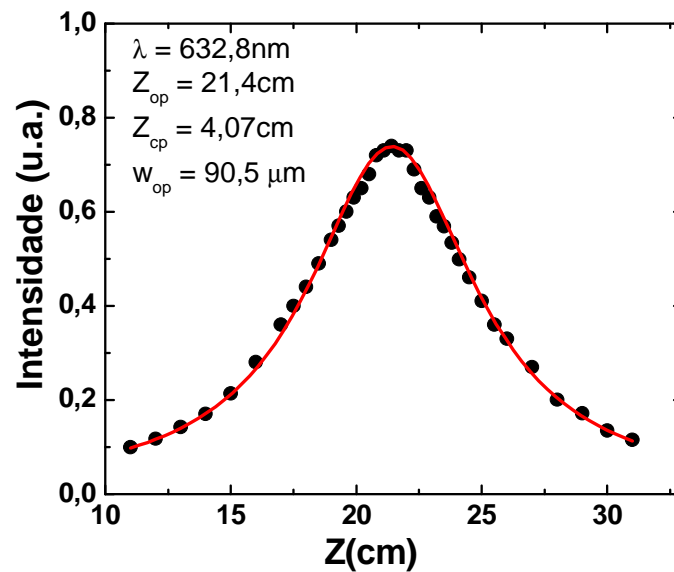
$$I(z) = I_0 \left[ 1 + \left( \frac{z - z_{0p}}{Z_{cp}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.7)$$

onde  $I_0$  é a intensidade na cintura do feixe (uma constante).

A figura 3.4 mostra os resultados experimentais obtidos para o feixe de prova. Usando esta equação (3.7) fizemos o ajuste para obter o parâmetro experimental  $Z_{cp}$  que no nosso caso foi determinado o valor de 4,07 cm. E com este obtivemos a cintura do feixe de prova usando  $Z_{cp} = \pi w_{op}^2 / \lambda_p$ .

Tendo obtido estes valores, calculamos  $m$  e  $V$  caracterizando assim nosso aparato experimental.

**Fig. 3.4:** Medida da intensidade do centro do feixe de prova (HeNe) em função da posição do “pinhole”. A linha vermelha é o ajuste com a equação 3.7.



### 3.4 Metodologia Experimental

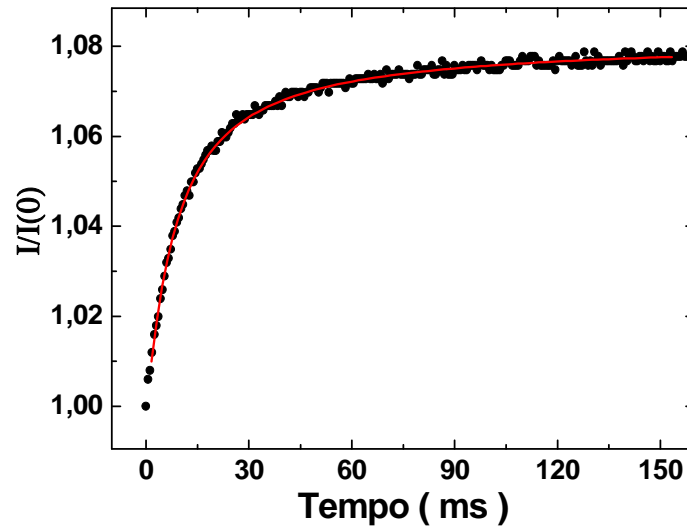
Uma vez obtidos os parâmetros do experimento com medidas como a apresentada na Fig. 3.4, montamos a configuração do experimento e iniciamos a medida de LT propriamente dita, seguindo os seguintes passos:

1. Colocamos a amostra centralizada na cintura do feixe de excitação;
2. Maximizamos a intensidade do feixe de prova no detector, o que é equivalente a procurar seu centro, isso sem a presença do feixe de excitação;
3. Liberamos o feixe de excitação e maximizamos a sobreposição dos dois feixes usando um translador que contém a lente que focaliza a excitação. Essa maximização é feita olhando a intensidade do feixe de prova no detector, pois ela aumenta ou diminui a depender se o sinal de LT é positivo (convergente) ou negativo (divergente). Esse alinhamento é melhor ser feito sem a excitação, ou seja, sem olhar o sinal transiente;
4. Medimos a potência do feixe de excitação antes e depois da amostra.
5. Ligamos o chopper e o ajustamos para uma frequência adequada para se obter o estado estacionário dos transientes;
6. Esperamos o osciloscópio realizar a quantidade de médias desejadas;

7. Extraímos os dados experimentais. Variamos a potência de excitação e voltamos para o item 4 até que a quantidade desejada de medidas fossem realizadas.

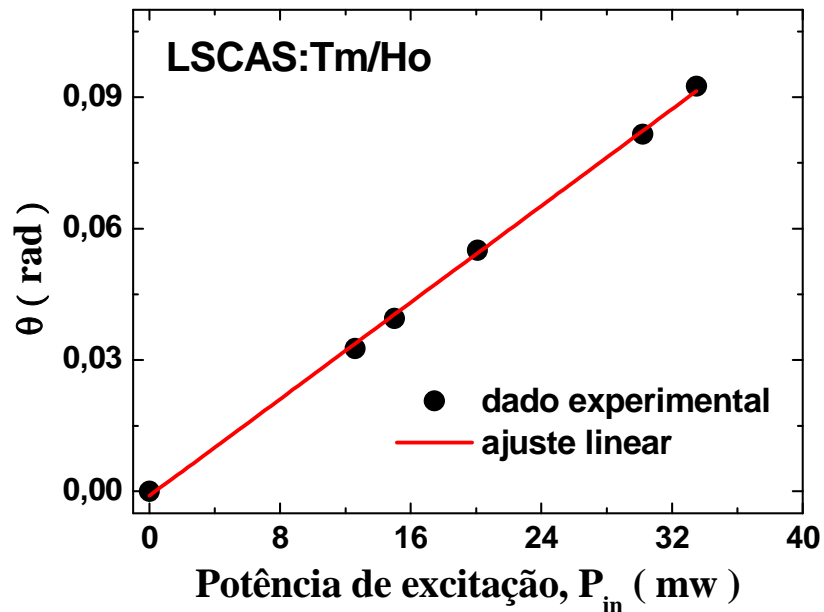
De cada uma destas medidas obtivemos uma curva semelhante a Fig. 3.5, que é a variação temporal da intensidade medida no detector principal ao longo do tempo. A amplitude desse sinal é proporcional a  $\theta$ , enquanto o tempo necessário para o sinal ficar quase estacionário está relacionado com o  $t_c$ .

**Fig. 3.5:** Sinal de Lente Térmica normalizado, para uma amostra de vidro LSCAS dopada com 4peso% de  $Tm_2O_3$  e 0,5peso% de  $Ho_2O_3$ . A potência de excitação usada foi 30,2 mW em 790 nm. A linha vermelha é o ajuste com a equação 3.1.



Obtendo os valores de  $\theta$  para várias potências, determinamos com maior precisão o valor de  $\theta/P_{in}$ , que será usado para calcularmos  $\Theta = -\theta/P_{abs}$ . A Fig. 3.6 mostra  $\theta$  em função de  $P_{in}$  para a mesma amostra da figura anterior. Como pode ser observado, um comportamento linear é visto como previsto pela Eq. 3.3. A determinação com grande exatidão do valor de  $\Theta$  e, portanto, de  $\theta$  e de  $P_{abs}$ , é importante, pois este será usado na obtenção de outras propriedades, como será mostrado nos capítulos de resultados.

**Fig. 3.6:**  $\theta$  em função da potência de excitação ( $P_{in}$ ), para a amostra de LSCAS co-dopada com 4peso% de  $Tm_2O_3$  e 0,5peso% de  $Ho_2O_3$ . A linha vermelha é um ajuste linear.



### 3.5 Referências

1. Maiman, T. H. , *Stimulated Optical Emission in Ruby*. Journal of the Optical Society of America, 1960. **50**(11): p. 1134-1134.
2. Snitzer, E. , *Optical Maser Action of Nd+3 in a Barium Crown Glass*. Physical Review Letters, 1961.**7**(12): p. 444-&.
3. Gordon, J. P. , et al. , *Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples*. Journal of Applied Physics, 1965.**36**(1): p. 3-&.
4. Hu, C. and J. R. Whinnery, *New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods*. Applied Optics, 1973.**12**: p. 72.
5. Sheldon, S. J. , L. V. Knight, and J. M. Thorne, *Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model*. Applied Optics, 1982.**21**(9): p. 1663.
6. Bialkowski, S. E. , *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*1996, New York: John Wiley & Sons, Inc.

7. Lima, S. M. , *Tese de Doutorado: Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras raras*, in IFSC2003, IFSC/USP: São Carlos-SP.
8. Klinger, D. S. , *Ultrasensitive laser spectroscopy*1983, New York: Academic Press, Inc.
9. Jacinto, C. , *Tese de Doutorado: Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*, 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
10. Shen, J. , R. D. Lowe, and R. D. Snook, *A Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry*. Chemical Physics, 1992.**165**(2-3): p. 385-396.
11. Baesso, M. L. , J. Shen, and R. D. Snook, *Time-Resolved Thermal Lens Measurement of Thermal-Diffusivity of Soda Lime Glass*. Chemical Physics Letters, 1992.**197**(3): p. 255-258.
12. Pedreira, P. R. B. , et al. , *Real-time quantitative investigation of photochemical reaction using thermal lens measurements: Theory and experiment*. Journal of Applied Physics, 2006.**100**(4): p. -.
13. Malacarne, L. C. , et al. , *Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating*. Optics Express, 2011.**19**(5): p. 4047-4058.
14. Cabrera, H. , et al. , *A thermal lens model including the Soret effect*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(5).
15. Shen, J. , M. L. Baesso, and R. D. Snook, *3-Dimensional Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry and Time-Resolved Measurements of Thin-Film Samples*. Journal of Applied Physics, 1994.**75**(8): p. 3738-3748.
16. Baesso, M. L. , J. Shen, and R. D. Snook, *Mode-Mismatched Thermal Lens Determination of Temperature-Coefficient of Optical-Path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelengths*. Journal of Applied Physics, 1994.**75**(8): p. 3732-3737.
17. Sierra, O. A. , *Caracterização Termo-Óptica de Polímeros em Função da Temperatura via Espectroscopia de Lente Térmica e Espelho Térmico*, in IF2011, UEM: UEM.

# Capítulo 4

## **Propriedades espectroscópicas e geração de calor em vidro aluminosilicato co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ para emissão em $2 \mu\text{m}$**

Neste capítulo apresentaremos o sistema Low Silica Calcium Aluminosilicate (LSCAS) co-dopado com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ . Serão apresentadas as medidas realizadas e os resultados obtidos acompanhados com análise e discussão. Como já dito anteriormente a grande motivação para estudar este tipo de sistema vem do fato do  $\text{Yb}^{3+}$  ter características que o tornam um excelente doador em sistemas co-dopados [1-3].

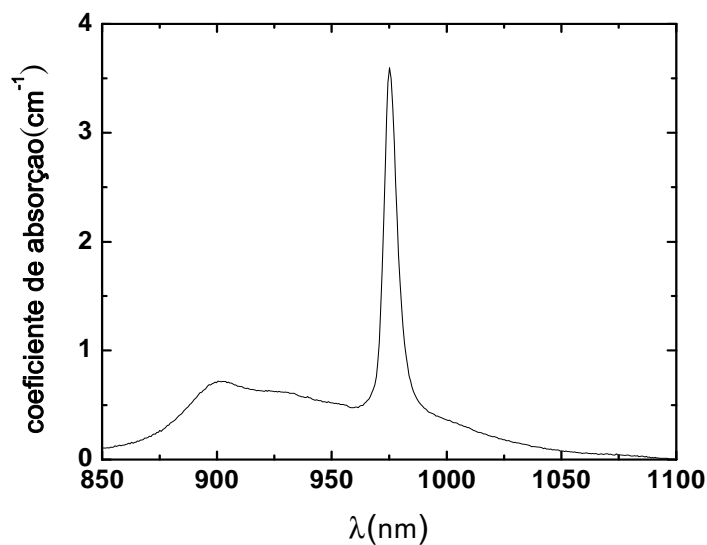
Para estudar este sistema foi preparado um conjunto de cinco amostras de vidro LSCAS co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ . As amostras foram preparadas de forma que cada uma delas tinha 2 peso% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  com os valores de 0,5, 1, 1,5, 2 e 2,5 peso%.

## 4.1 LSCAS mono-dopado com $\text{Yb}^{3+}$ (LSCAS:Yb)

Para entender bem o papel do  $\text{Yb}^{3+}$  é interessante e imprescindível realizar medidas em amostra onde o único dopante seja ele. A essa amostra damos o nome de LSCAS:Yb. A concentração de 2 peso% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  foi escolhida por ser a mesma do nosso conjunto de amostras co-dopadas.

Na Fig. 4.1 é mostrado o espectro de absorção da amostra LSCAS:Yb. Como pode ser observado, o espectro é composto por apenas uma larga banda que vai de aproximadamente 850 nm a 1050 nm e com um pico bem intenso em torno de 976 nm. Baseado neste espectro, para obter uma maior absorção da emissão pela amostra, o melhor comprimento de onda de excitação é 976 nm. Apesar de ser uma amostra vítrea, esta matriz tem a peculiar característica de apresentar picos estreito como os cristais, mas experimentos de difração de raios-X tem comprovado seu caráter vítreo [4, 5].

**Fig. 4.1:** Espectro de absorção do vidro LSCAS dopado com 2 peso% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .



Como o Yb neste trabalho tem o papel de íon doador, existe uma necessidade de saber quão eficiente é o processo de transferência de energia (TE). Portanto, faz-se necessário obter a taxa de decaimento experimental do  $\text{Yb}^{3+}$ , que significa medir o tempo de vida experimental do Yb na ausência de  $\text{Ho}^{3+}$ .

A equação 4.1 mostra como podemos obter a eficiência do processo de TE, esta sendo dada pela soma das eficiências das possíveis TE em que o  $\text{Yb}^{3+}$  tem o papel de doador.



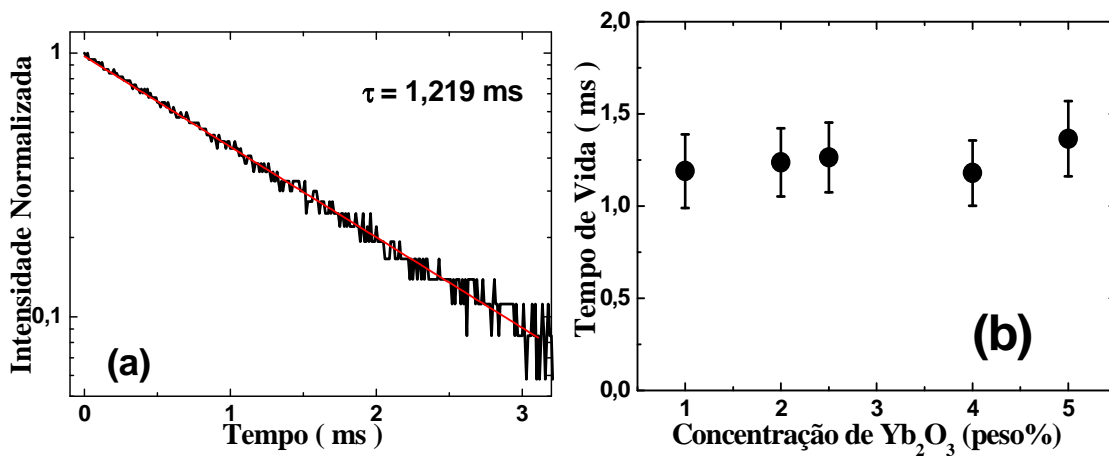
Uma vez que conhecemos a taxa de decaimento total ( $W_{Tot}$ ) de um determinado estado, podemos obter a eficiência de TE ( $\eta_{TE} = W_{TE}/W_{Tot}$ ) usando a seguinte equação:

$$\eta_{TE} = \eta_{TE,1} + \eta_{TE,2} + \dots = 1 - \eta_D = 1 - \frac{\tau_{dA}}{\tau_{d0}} \quad (4.1)$$

onde  $\tau_{dA}$  é o tempo de vida do doador na presença do aceitador. Vale ressaltar que este tempo de vida depende da concentração de aceitador, como será mostrado posteriormente.  $\tau_{d0}$  é o tempo de vida na ausência do aceitador, ou seja, sem TE,  $\eta_D$  é a eficiência quântica de fluorescência do doador,  $\eta_{TE,i}$  representam a eficiência do i-ésimo passo de TE.

Na Fig. 4.2 (a) apresentamos o gráfico, em escala logarítmica, do decaimento temporal do estado excitado do  $Yb^{3+}$  na ausência de  $Ho^{3+}$ . Com ajuste linear foi obtido  $\tau_{d0} = 1,219$  ms. Esse tempo de vida, em princípio, deve ser o radiativo, pois como já comentado  $W_{mf}$  deve ser próximo de zero. De fato, foram medidos os tempos de vida do nível  ${}^2F_{5/2}$  para outras concentrações de  $Yb^{3+}$  nesta mesma matriz vítrea e todos os valores obtidos estão próximos de  $\tau_{d0}$ , como pode ser visto na Fig. 4.2 (b). Com o valor de  $\tau_{d0}$  e os valores de  $\tau_{dA}$ , podemos obter a eficiência de TE  $Yb^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$  para cada amostra do conjunto LSCAS:Yb/Ho.

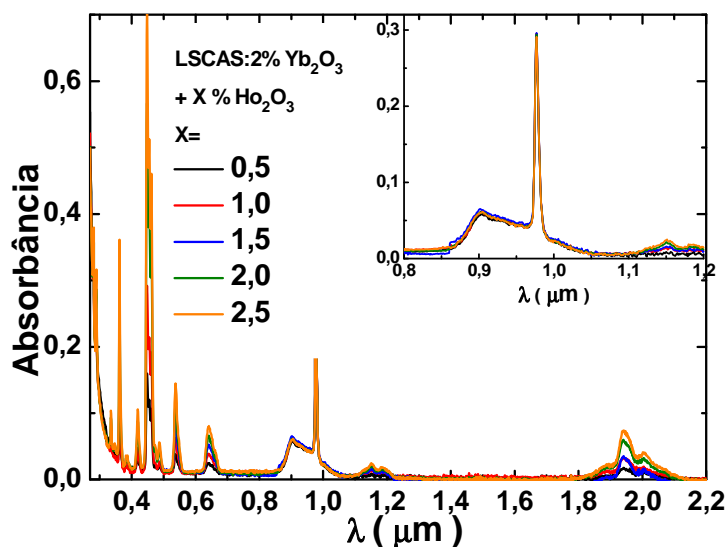
**Fig. 4.2:** (a) Decaimento temporal em escala logarítmica da intensidade normalizada do estado excitado do  $Yb^{3+}$ ; (b) tempo de vida versus a concentração de  $Yb_2O_3$  para o sistema vítrea LSCAS:Yb.



## 4.2 LSCAS co-dopado com $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ (LSCAS:Yb/Ho)

Com os resultados de absorção e tempo de vida da amostra sem  $\text{Ho}^{3+}$  em mãos, realizamos medidas semelhantes para as demais amostras do conjunto. Começamos com as medidas de absorção para todas as concentrações. Na Fig. 4.3 apresentamos os espectros de absorção do vidro LSCAS co-dopado com Yb/Ho, na região de 250 nm a 2200 nm. Como pode ser observado, a matriz LSCAS apresenta uma ótima transparência nessa região, inclusive no ultravioleta. Também notamos, no detalhe, que a região de absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  não sofre influência com a variação da concentração de  $\text{Ho}^{3+}$ . Isso garante que a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  é de fato a mesma em todas as amostras.

**Fig. 4.3** Espectros de absorção do vidro LSCAS co-dopado com 2 peso% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e diversas concentrações de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .

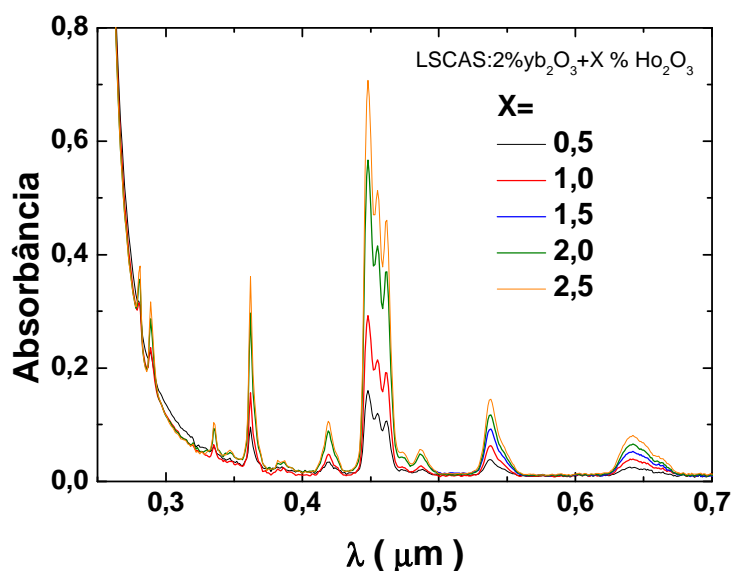


Na região do infravermelho, além da absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  também notamos uma banda bem larga na região de 2000 nm que é a absorção do nível  $^5\text{I}_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$ , região esta de grande interesse no nosso trabalho; e outra banda com intensidade menor em torno de 1200 nm correspondente ao nível  $^5\text{I}_6$  do  $\text{Ho}^{3+}$ , que tem um papel importante no mecanismo de TE.

É importante salientar a grande quantidade de bandas de absorção presentes na região do visível. Isto é interessante, pois mostra que existe uma boa chance de ocorrer conversão ascendente de energia nos íons de  $\text{Ho}^{3+}$ , mas esse não é o foco de nosso trabalho.

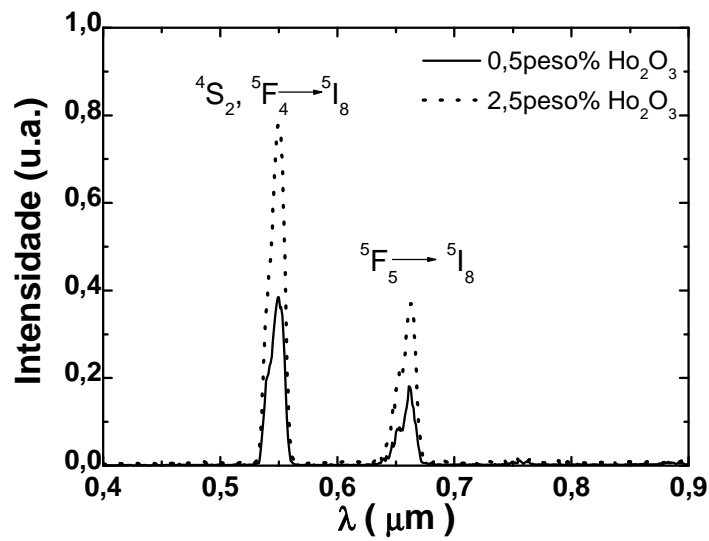
Na Fig. 4.4 mostramos a região de 250 a 700 nm, que corresponde à parte final do ultravioleta e a região do visível. Nela podemos ver que a cauda da região de Urbach está entre 275 e 350 nm e que nesta região a absorção da amostra começa a ser significativa. As demais regiões são absorções do  $\text{Ho}^{3+}$ , sendo comprovado pelo fato da absorção aumentar com o aumento da concentração de  $\text{Ho}^{3+}$ . Na região do visível temos quatro regiões bem definidas: no vermelho (650 nm) pelo nível  $^5\text{F}_5$ ; no verde pelos níveis  $^5\text{S}_2$  e  $^5\text{F}_4$ ; a banda mais intensa que fica no azul (450 nm) pelos níveis  $^5\text{F}_3$  e  $^5\text{F}_2$ ; e uma pequena banda no violeta (420 nm) pelo nível  $^5\text{G}_5$ .

**Fig. 4.4** Espectro de absorção do vidro LSCAS co-dopado com 2 peso% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e diversas concentrações de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  na região UV-visível.



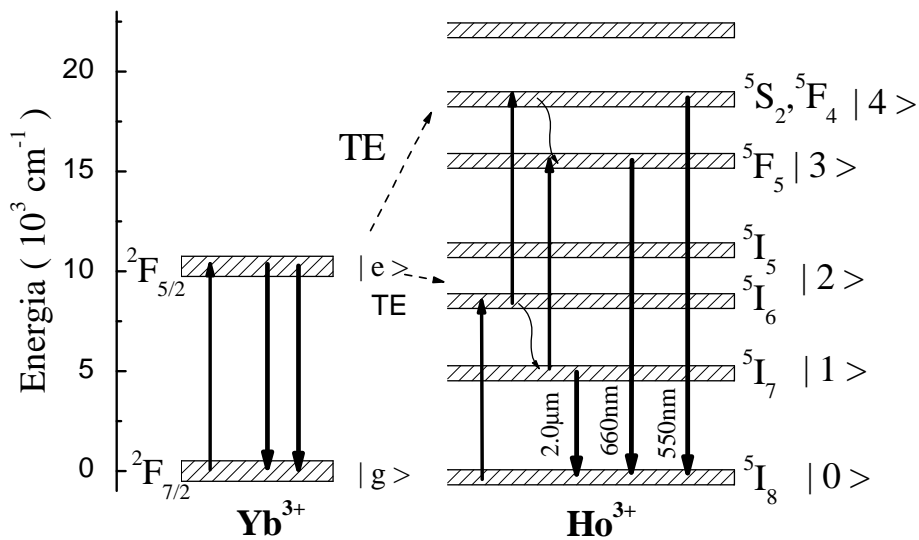
Medidas de luminescência foram realizadas para mostrar a viabilidade da conversão ascendente de frequência por TE neste sistema. Para tais medidas foram usados um laser de diodo em 976 nm operando com aproximadamente 0,5 W e um monocromador McPerson com 0,64 m. A detecção do sinal foi feito usando uma fotomultiplicadora S20. Na Fig. 4.5 apresentamos a luminescência na região do visível. Duas bandas foram observadas em 550 e 670 nm, as quais são atribuídas respectivamente às transições  $^4\text{S}_2$ ,  $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$  e  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ . Como podemos ver na Fig. 4.5, estas emissões crescem consideravelmente à medida que a concentração de  $\text{Ho}^{3+}$  aumenta. Nesta configuração experimental a luminescência no visível pode ser observada a olho nu, mesmo para a amostra menos dopada. Isto é um bom indicativo da eficiência de TE neste sistema.

**Fig. 4.5:** Espectros de emissão no visível do vidro LSCAS co-dopado com Yb/Ho para as concentrações mais baixa e mais alta de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$



Baseado nos resultados obtidos, podemos montar um diagrama simplificado de níveis de energia do sistema. Na Fig. 4.6 apresentamos o diagrama de níveis de energia: as setas para cima representam absorção de energia; as setas para baixo, as emissões; as onduladas, processos de relaxação via multifônons; e as tracejadas, os passos de TE.

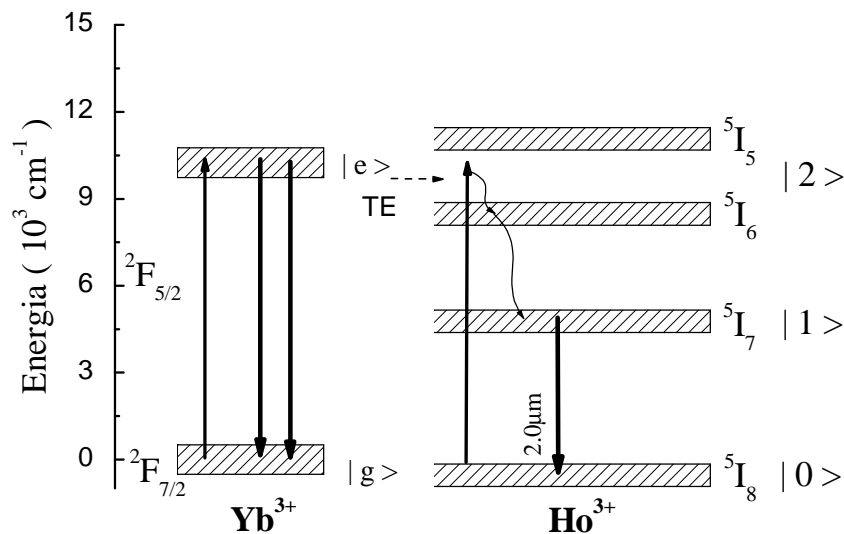
**Fig. 4.6:** Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$



### 4.3 LSCAS:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>: Tempo de Vida ( $\tau$ )

Observar estas emissões no visível é interessante, todavia não é o foco do nosso trabalho, o maior interesse é a emissão em 2  $\mu\text{m}$ . Portanto, para simplificação escolhemos trabalhar em um regime de potência mais baixo tal que a luminescência no visível fosse desprezível. Desta forma a segunda TE pode ser desprezada e nosso diagrama de níveis pode ser reduzido ao apresentado na Fig. 4.7. Neste novo diagrama temos apenas uma TE e isto simplifica bastante nosso problema. Para entender o poder dessa simplificação é interessante voltar à equação 4.1, onde escrevemos a soma das eficiências de todos os processos de TEs usando o tempo de vida de fluorescência do Yb<sup>3+</sup>. Como reduzimos a apenas uma TE não nos preocupamos mais em separar a contribuição de cada passo, o que tornaria a análise mais complicada, como veremos a seguir.

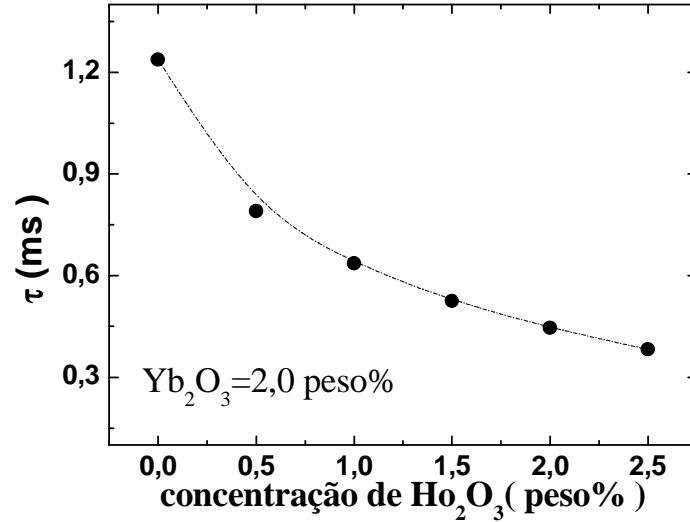
**Fig. 4.7:** Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> para o regime de baixa potência.



Na Fig. 4.8 apresentamos o tempo de vida do Yb<sup>3+</sup> versus a concentração de Ho<sup>3+</sup>, para baixíssima potência de excitação (no limite de não observarmos mais a luminescência no visível). Uma redução forte do tempo de vida é observada com o aumento da concentração de Ho<sup>3+</sup>, o que é uma assinatura da presença de TE e aumento da taxa de decaimento do Yb<sup>3+</sup>. É intuitivo entender este comportamento se lembrarmos da subseção de TE. Nela mostramos que a probabilidade de ocorrer uma TE aumenta com o aumento da concentração dos elementos envolvidos. Logo, se a taxa de TE

aumenta, a taxa total de decaimento aumenta e em consequência o tempo de vida diminui.

**Fig. 4.8:** Tempo de vida do nível  $^2F_{5/2}$  do  $Yb^{3+}$  em função da concentração de  $Ho_2O_3$  em amostras vítreas de LSCAS.



Uma vez obtido o tempo de vida em cada amostra, usamos a Eq. 4.1 para calcular a eficiência quântica de fluorescência  $\eta_e$  e a eficiência de TE  $\eta_{TE}$  em função da concentração de  $Ho^{3+}$ . Tais resultados são apresentados na Fig. 4.9. No cálculo de  $\eta_e$  usamos  $\tau_{d0}$  como sendo o tempo de vida radiativo do  $Yb^{3+}$ , pois este possui um *gap* de energia muito grande, o que requer uma quantidade grande de fônons, aproximadamente 12 para completar a transição, de forma que podemos desprezar a taxa de decaimento por multifônons. No entanto, também calculamos o tempo de vida radiativo usando o espectro de absorção com o método da reciprocidade através das seguintes equações [6]:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_{EE}(\nu) d\nu \quad (4.2)$$

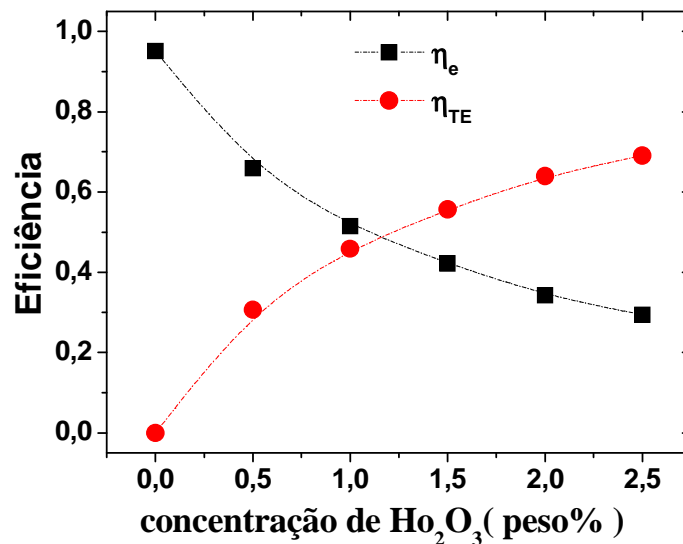
onde

$$\int \nu^2 \sigma_{EE}(\nu) d\nu = \frac{g_2}{g_1} \int \nu^2 \sigma_{abs}(\nu) d\nu \quad (4.3)$$

Nestas equações  $n$  é o índice de refração,  $c$  a velocidade da luz,  $g_1 = 4$  e  $g_2 = 3$  são as degenerescências dos níveis fundamental  $^2F_{7/2}$  e excitado  $^2F_{5/2}$ , respectivamente,  $\nu$  é a frequência,  $\sigma_{abs}$  e  $\sigma_{EE}$  são as seções de choque de absorção e emissão estimulada, que

estão conectadas pela relação de Einstein [Eq. 4.3]. Desses cálculos obtivemos  $\tau_{rad} = 1,4$  ms, que é um pouco maior que  $\tau_{d0}$ , mas praticamente dentro da margem de erro. Usando os valores de tempo de vida da Fig. 4.2 (b), calculamos para as amostras monodopadas com  $Yb^{3+}$  uma eficiência quântica de fluorescência média de  $\langle \eta_e \rangle = 0,97$ , que é bem alta. É importante mencionar que nas medidas de decaimento temporal a luminescência foi coletada de forma a evitar *radiation trapping*, o qual leva a superestimação de  $\eta$  por meio de  $\tau_{exp}$ , para mais detalhes ver a referência [7]. Note na Fig. 4.9 que, para a maior concentração de  $Ho^{3+}$  utilizada, a eficiência de TE é muito alta, próximo de 70%, ou seja, apesar de ainda se tratar de uma concentração de dopante relativamente baixa o mecanismo se apresenta bastante eficiente.

**Fig. 4.9:** Gráfico das eficiências quânticas de fluorescência e de transferência de energia versus a concentração de  $Ho_2O_3$  em amostras vítreas de LSCAS.



Como já comentado, a taxa de decaimento total é dada pela taxa de decaimento radiativo ( $W_{RAD}$ ) mais a taxa de decaimento não radiativo ( $W_{NR}$ ). Então, podemos calcular a taxa de decaimento não radiativo do sistema usando a seguinte equação:

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_{DA}} - \frac{1}{\tau_{RAD}} \quad (4.4)$$

ou seja, podemos calcular a taxa de TE usando os tempos de vida medidos. No capítulo 2 mostramos que a taxa de TE pode ser escrita como:

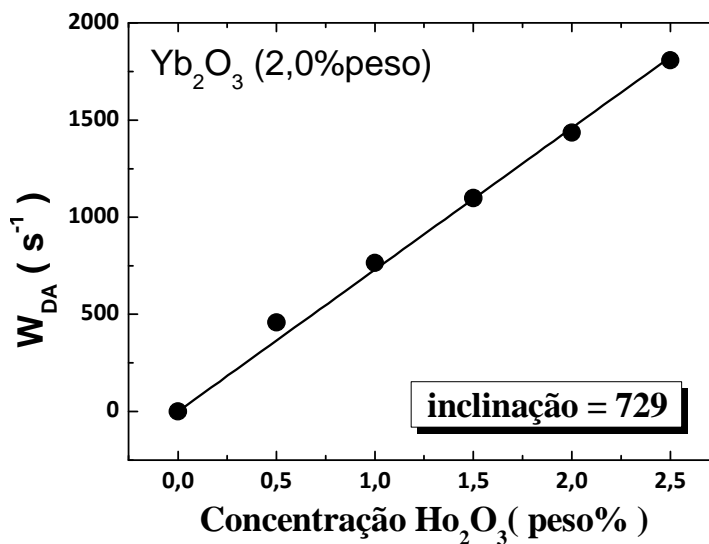
$$W_{DA} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4 R^6 \tau_D} \int \frac{f_D(E) F_A(E)}{E^4} dE \quad (4.5)$$

Porém, todos os parâmetros, a menos de  $R$ , são independentes da concentração. Dessa forma podemos escrever  $W_{DA}$  em termos das concentrações dos íons em uma forma experimentalmente mais útil, expressa por:

$$W_{DA} = G' N_A N_D \quad (4.6)$$

onde  $G'$  é uma constante a ser determinada experimentalmente. Usando a equação 4.4 geramos a Fig. 4.10 e nesta observamos um comportamento linear que está de acordo com a equação 4.6. Em sistemas com algumas impurezas como radicais de OH, metais de transição e outras [8], mesmo para baixíssimas concentrações, se observa que a curva da Fig. 4.10 não passa pela origem e sim apresenta um platô quando a concentração vai para zero. Esse platô é devido às várias taxas de TE para essas impurezas. Portanto, como o coeficiente linear da reta é zero e o platô mencionado acima não existe, podemos afirmar que o sistema vítreo LSCAS em questão não apresenta impurezas indesejáveis.

**Fig. 4.10:** Taxa de transferência de energia versus a concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .



Para a inclinação da reta obtivemos  $729 \text{ s}^{-1}$  por peso% de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Este parâmetro nos fornece o peso ou o quão provável é de ocorrer uma TE nesta amostra, ou em outras palavras, quanto maior mais provável de acontecer a TE.



## 4.4 LSCAS:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> : Lente Térmica

As medidas de tempo de vida nos mostraram informações interessantes, todavia estas não são suficientes para chegar ao nosso objetivo. Então, aplicamos a técnica de lente térmica (LT) com o intuito de calcular o calor gerado pela amostra e, com o auxílio de algumas equações de taxas, os parâmetros necessários para concluir a análise.

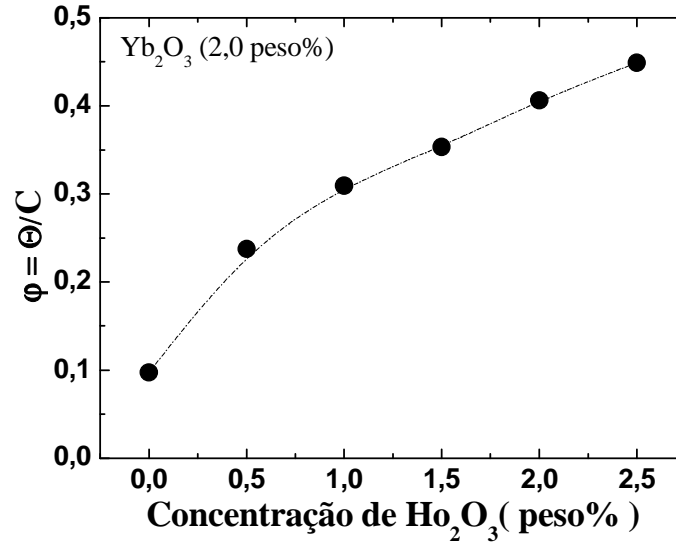
Quantificar e entender a geração de calor em materiais lasers é muito importante, uma vez que a temperatura é uma grandeza extremamente relevante para as condições de bom funcionamento do sistema, e lembrando que a maioria das propriedades tem uma dependência com ela, não levar isto em consideração em um sistema em regime laser pode resultar em grandes falhas.

Em nossas medidas de LT usamos a configuração de dois feixes descasados e a metodologia que foi apresentada no capítulo 3. Neste grupo de amostras foi usado como fonte de excitação um laser de Ti:Safira operando em 976 nm em ressonância com a absorção do Yb<sup>3+</sup>. De posse dos resultados da LT, mais precisamente da variação de fase  $\theta$ , podemos usar as equações 3.3 e 3.5 apresentadas no capítulo 3 para definir a variável  $\Theta$  que representa  $\theta$  dividido pela potência absorvida ( $P_{abs}$ ) pela amostra:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = \frac{1}{K\lambda_p} \frac{ds}{dT} \varphi = C\varphi \quad (4.7)$$

Nesta equação podemos notar que existe uma relação linear entre  $\Theta$  e o calor gerado pela amostra  $\varphi$ , onde  $C$  é em princípio uma constante que depende apenas da matriz e do comprimento de onda do feixe de prova. No caso da matriz LSCAS com o HeNe como feixe de prova  $C = 13 \text{ W}^{-1}$  [9]. Na figura 4.11 apresentamos a fração de calor gerado em função da concentração de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. É importante notar a grande variação de  $\varphi$  entre a amostra não dopada e a mais dopada com Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta grande diferença é devido basicamente a dois fatores: 1) à perda na TE e 2) um íon mais eficiente em termos de emissão (Yb<sup>3+</sup>) deixando de emitir devido a TE para um menos eficiente (Ho<sup>3+</sup>) emitir.

**Fig. 4.11:** Carga térmica da amostra LSCAS:Yb/Ho em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . O comprimento de onda de excitação usado foi 976 nm.



De posse dos dados experimentais apresentados na Fig. 4.11, resolvemos tentar obter uma equação para  $\phi$  com o intuito de compreendermos melhor o comportamento de  $\phi \times \text{Ho}^{3+}$  e finalizarmos uma conclusão, além de tentarmos determinar outros parâmetros. Para calcular  $\phi$  devemos observar o diagrama simplificado de níveis de energia (Fig. 4.7) e levar em consideração todas as perdas energéticas no sistema. Como ponto de partida, devemos resolver o sistema de equações de taxa para os níveis de energia da Fig. 4.7. As equações descrevendo a dinâmica das populações são:

$$\dot{n}_e = R_p n_g - \frac{n_e}{\tau_e} \quad (4.8a)$$

$$\dot{n}_1 = W_{21}^{mp} n_2 - \frac{n_1}{\tau_1} \quad (4.8b)$$

$$\dot{n}_2 = k n_e - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (4.8c)$$

onde  $n_i$  é a população do nível  $i$  (ver figura 4.7),  $R_p$  representa a taxa de bombeio,  $W_{ij}^{mp}$  é a taxa de decaimento por multifônons do nível  $i$  para o nível  $j$ ,  $k$  é o parâmetro de TE do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\tau_i$  representa o tempo de vida do nível  $i$ . A solução das equações de taxa no estado estacionário que é o nosso caso, ou seja, todas as derivadas do

conjunto de equações 4.8 são nulas, nos fornecem as populações dos estados em interesse como:

$$n_e = R_p n_g \tau_e \quad (4.9a)$$

$$n_1 = W_{21}^{mp} n_2 \tau_1 \quad (4.9b)$$

$$n_2 = k n_e \tau_2 \quad (4.9c)$$

Estas equações serão importantes e serão usadas para calcular o calor gerado em função das eficiências quânticas de fluorescência. Para calcular o calor gerado devemos mais uma vez observar o diagrama de níveis da Fig. 4.7. Considerando as contribuições de cada transição, o calor gerado por unidade de tempo e unidade de volume é dado por:

$$Q = R_p n_g (E_{exc} - E_{eg}) + k n_e (E_{eg} - E_{20}) + W_{21}^{mp} n_2 E_{21} + W_{10}^{mp} n_1 E_{10} \quad (4.10)$$

Nesta equação  $E_{exc}$  é a energia do fóton de excitação e  $E_{ij}$  representa a diferença de energia entre os níveis  $i$  e  $j$ . Mas, esta ainda não é a fração de energia absorvida que é convertida em calor, o  $\varphi$  da teoria de lente térmica. Para obter tal grandeza devemos dividir  $Q$  pela energia absorvida por unidade de tempo e por unidade de volume ( $q_{abs} = R_p n_g E_{exc}$ ). Introduzindo as equações 4.9 em 4.10 e fazendo uso das seguintes relações:<sup>1</sup>

$$q_{abs} = R_p n_g E_{exc} \quad (4.11a)$$

$$\eta_1 = \frac{W_1^{rad}}{W_{Total}} = 1 - \frac{W_{10}^{mp}}{W_{Total}} \quad (4.11b)$$

$$k \tau_e = \eta_{TE} = 1 - \eta_e \quad (4.11c)$$

juntamente com um pouco de álgebra, obtemos a seguinte equação para  $\varphi$ :

$$\varphi = 1 - \eta_e \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{eg}} - (1 - \eta_e) \eta_1 \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{10}} \quad (4.12)$$

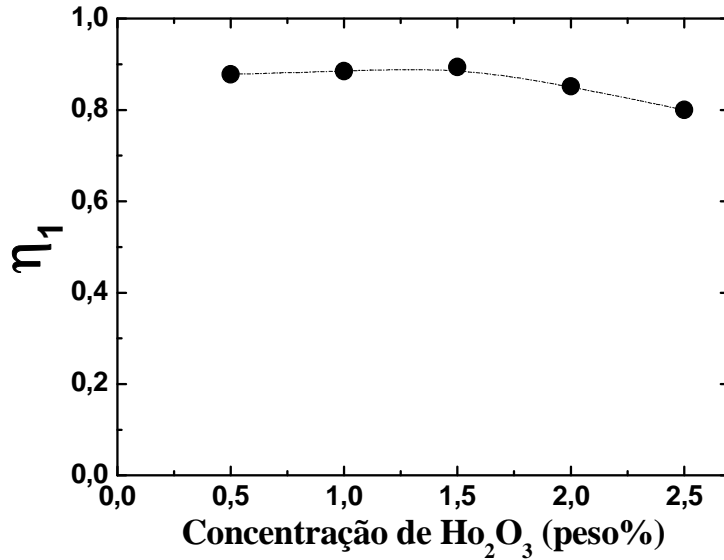
Nesta equação podemos notar que existem apenas duas variáveis que são as eficiências quânticas do nível emissor do  $Yb^{3+}$  ( $\eta_e$ ) e do primeiro estado excitado do  $Ho^{3+}$  ( $\eta_1$ ). Para este sistema esta equação é bastante intuitiva, pois a fração de calor gerado é 1 menos a fração de energia convertida em radiação pelo  $Yb^{3+}$  (segundo termo)

<sup>1</sup> Na Eq. 4.11a temos a energia absorvida por unidade de tempo e de volume; Em 4.11b a relação para a eficiência quântica do nível 1 e em 4.11c a relação entre a eficiência de TE e a eficiência quântica de fluorescência do nível e.

e menos a fração de energia convertida em radiação pelo  $\text{Ho}^{3+}$  (terceiro termo), sendo este último mais fácil de entender se lembrarmos que  $1 - \eta_e = \eta_{TE}$ .

Fazendo uso da Eq. 4.12 e dos resultados de LT e tempo de vida, podemos obter a eficiência quântica de fluorescência do nível  $^5I_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$ . Na Fig. 4.12 apresentamos tal eficiência quântica em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  e notamos o valor aproximadamente constante de 0,85, o qual é bem alto. Este valor relativamente alto é importante principalmente quando pensamos em sistemas lasers, pois minimiza o calor gerado e garante uma inversão de população mais fácil.

**Fig. 4.12:** Eficiência quântica de fluorescência do nível  $^5I_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$  no sistema  $\text{LSCAS:Yb/Ho}$  versus a concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .



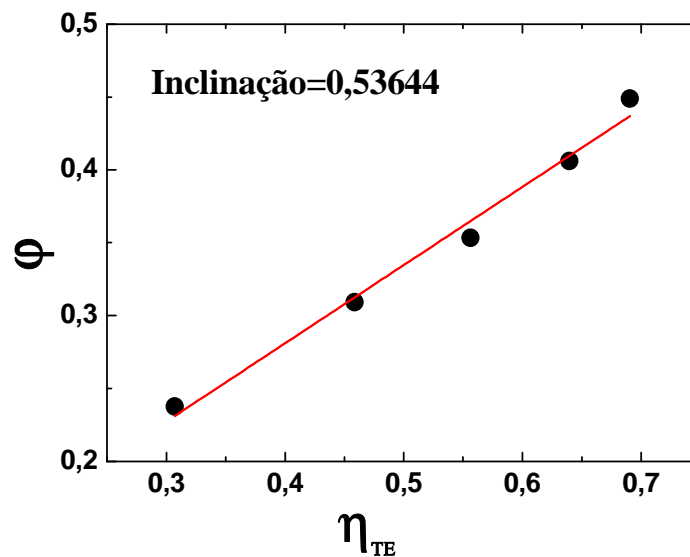
Outra informação importante que podemos retirar das medidas de  $\varphi$  é que a maior parte do calor gerado nessas amostras é devido a TE, já que a eficiência quântica do nível  $^5I_7$  é quase constante e muito alta. Isto fica mais claro se reescrevermos a equação do calor gerado com a eficiência de TE:

$$\varphi = 1 - \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{eg}} + \eta_{TE} \left( \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{eg}} - \eta_1 \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{10}} \right) \quad (4.13)$$

Como os comprimentos de onda de excitação e de emissão média são constantes e  $\eta_1$  é quase constante, então o calor gerado pode ser considerado linear com  $\eta_{TE}$ . Na

Fig. 4.13 apresentamos o gráfico de  $\phi$  em função de  $\eta_{TE}$  (esta obtida com a Fig. 4.8). Aqui fizemos a regressão linear para obter a inclinação da reta. Com esta inclinação, os comprimentos de onda  $\lambda_{exc}$ ,  $\lambda_{eg}$ ,  $\lambda_{40}$  e a equação 4.13, podemos obter a eficiência quântica de fluorescência média do nível 1 ( $^5I_7$ ). Igualando o termo que multiplica  $\eta_{TE}$  a inclinação da reta obtivemos  $\eta_1 = 0,86$ , que está em bom acordo com os resultados apresentados na figura 4.12.

**Fig. 4.13:** Carga térmica ou eficiência de geração de calor versus a eficiência de transferência de energia (Fig. 4.9) para o sistema vítreo LSCAS:Yb/Ho.



Uma vez obtidas as variáveis importantes para o nosso sistema, podemos agora tentar determinar uma grandeza interessante para sistema lasers: a razão entre a quantidade de fótons emitidos no comprimento de onda de interesse pela quantidade de fótons absorvidos pelo sistema, ou seja, o número de fótons emitidos para cada fóton absorvido. Esta informação é importante, pois de certa forma nos diz o quão eficiente é o nosso sistema em gerar fótons no comprimento de onda desejado.

Podemos tirar esta informação da nossa equação do calor gerado ( $\phi$ ). Como discutido anteriormente durante o significado de cada parte da equação 4.12 e 4.13, podemos interpretar um termo da forma:

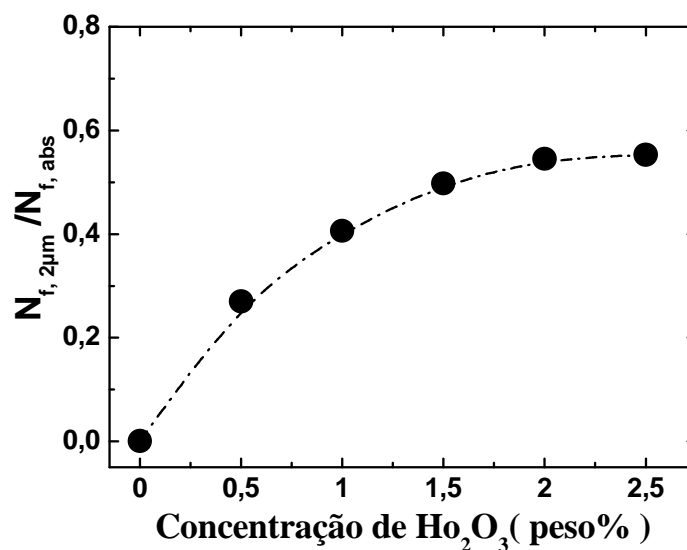
$$\eta_X \eta_Y \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{AB}} \quad (4.14)$$

como sendo a fração de energia absorvida e convertida em luz com energia igual à  $E_A - E_B$ . Então o termo que multiplica  $\frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{AB}}$  significa exatamente a grandeza que procuramos.

No caso de nosso modelo é bem simples, pois há apenas um caminho possível para a excitação popular o nível  $^5I_7$  que é via TE. Em sistemas mais complexos todos os caminhos possíveis da energia chegar ao nível emissor devem ser levados em conta. Por isto a forma que se apresenta a equação do calor gerado pode ser muito útil para um bom entendimento do sistema, pois escrevendo esta de uma forma clara podemos mapear a dinâmica de população pelas eficiências.

Voltando ao nosso caso, esta razão (número de fótons emitidos por absorvido) é escrita de forma simples e é obtida com o produto da eficiência de TE com a eficiência quântica de fluorescência do nível 1. Na Fig. 4.14 apresentamos este resultado, mostrando como esta razão se comporta com a concentração de  $Ho_2O_3$ . Podemos ver que há um crescimento rápido em baixas concentrações e aparentemente este valor vai tendendo a aproximadamente 0,6 em concentrações altas, ou seja, a cada 10 fótons absorvidos serão emitidos 6 em  $2 \mu m$ .

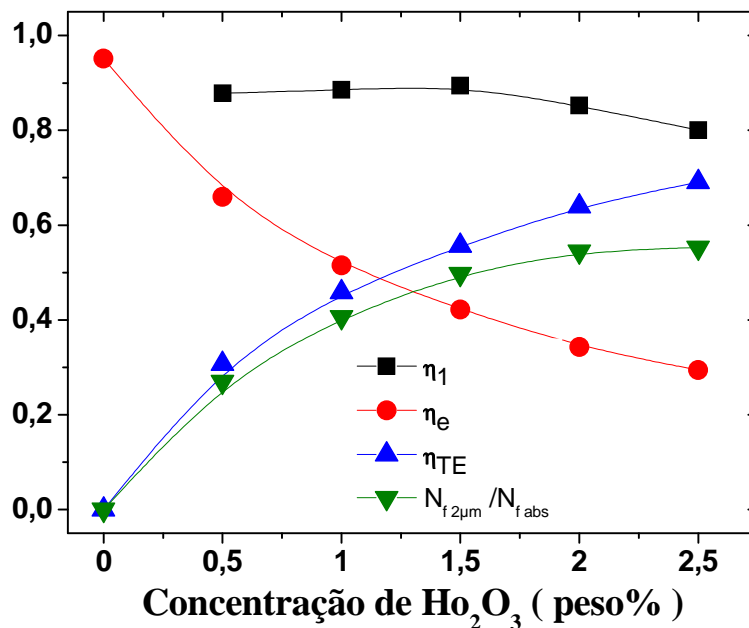
**Fig. 4.14:** Razão do número de fótons emitidos em  $2 \mu m$  ( $N_{f,2 \mu m}$ ) pela quantidade de fótons absorvidos do bombeio ( $N_{f,abs}$ ) em função da concentração de  $Ho_2O_3$ .



Esta grandeza é interessante, pois ela representa o quão eficiente é a conversão de frequência. Apesar da eficiência quântica de fluorescência dizer se um nível é um bom emissor ou não, ela não é suficiente para concluir que o sistema se comporta como um bom emissor. Por exemplo, se neste sistema  $\eta_1 = 1$  e  $\eta_{TE} = 0,1$ , teríamos 0,1 fóton emitido em  $2 \mu\text{m}$  para cada fóton absorvido, ou seja, a cada 10 fótons absorvidos apenas 1 seria emitido. Apesar de a eficiência quântica ser um bom indício não é suficiente para descrever se o sistema é bom ou não.

A Fig. 4.15 apresenta alguns resultados anteriores juntos, são eles: as eficiências quânticas de fluorescências ( $\eta_e$  e  $\eta_1$ ), a eficiência de TE ( $\eta_{TE}$ ), a razão de fótons emitidos em  $2 \mu\text{m}$  pela quantidade de fótons absorvidos, todos em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Nela podemos acompanhar como a entrada de  $\text{Ho}^{3+}$  influencia na dinâmica do sistema, alterando as eficiências e a razão de fótons emitidos em  $2 \mu\text{m}$  pela quantidade de fótons absorvidos.

**Fig. 4.15:** Eficiência de transferência de energia ( $\eta_{TE}$ ), eficiências quântica de fluorescência dos níveis emissores ( $\eta_e$  e  $\eta_1$ ) e razão de fótons emitidos em  $2 \mu\text{m}$  pela quantidade de fótons absorvidos ( $N_{f,2\mu\text{m}}/N_{f,abs}$ ) em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .



## 4.5 Conclusões do capítulo

Neste capítulo mostramos que apesar de não ressonante, a taxa de TE cresce consideravelmente com o aumento da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Um ponto que ajuda este crescimento é que a energia do  $\text{Yb}^{3+}$  (doador) é um pouco maior que a energia do nível 2 do  $\text{Ho}^{3+}$  (aceitador), gerando uma sobreposição da banda de emissão do doador com a de absorção deste nível do  $\text{Ho}^{3+}$  com o auxílio de poucos fônons.

A partir das medidas de lente térmica mostramos que, pelo aumento grande do calor gerado com a inserção de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , a maior parte do calor gerado é devido ao  $\text{Ho}^{3+}$  e não ao  $\text{Yb}^{3+}$ . Isto faz sentido uma vez que o  $\text{Yb}^{3+}$  tem uma perda devido à quase exclusivamente defeito quântico enquanto nas amostras co-dopadas além da perda pela TE há uma grande perda térmica gerada por decaimento via multifônons do nível 2 para o nível 1 e a perda térmica do nível 1 para o estado fundamental, embora pequena. Podemos concluir que este sistema apresenta uma boa taxa de conversão de frequência, ou seja, nas maiores concentrações analisadas ~60% dos fótons absorvidos são convertidos em fótons de 2  $\mu\text{m}$ . Notando que a amostra mais dopada contém apenas 4,5 peso% de óxidos, apesar do valor da eficiência de conversão não ser baixo, uma busca por uma combinação de concentrações pode aumentá-la ainda mais, ou seja, melhorar a emissão em 2  $\mu\text{m}$ .

## 4.6 Referências

1. Silva, W. F. , et al. , *Highly efficient upconversion emission and luminescence switching from  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped water-free low silica calcium aluminosilicate glass*. Journal of Luminescence, 2008. 128(5-6): p. 744-746.
2. Jiang, X. P. , et al. , *Energy transfer between  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  in barium gallogermanate glass*. Journal of Applied Physics, 2009. 105(10).
3. Lisiecki, R. , et al. , *Conversion of infrared radiation into visible emission in  $\text{YVO}_4$  crystals doped with ytterbium and holmium*. Journal of Applied Physics, 2004.96(11): p. 6323-6330.



4. Udo, P. T. , *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio*, 2008, UEM.
5. Nuñez, P. Y. P. , *Preparação e Caracterização Termo-Óptica do vidro Aluminosilicato de Cálcio Dopado com  $Tm_2O_3$* , 2011, UEM.
6. Munoz, J. A. , J. O. Tocho, and F. Cusso, *Photoacoustic determination of the luminescent quantum efficiency of  $Yb^{3+}$  ions in lithium niobate*. *Applied Optics*, 1998. 37(30): p. 7096-7099.
7. Dai, S. X. , et al. , *Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of  $Yb^{3+}$ : phosphate glasses*. *Journal of Luminescence*, 2003.104(1-2): p. 55-63.
8. Jacinto, C. , et al. , *Energy transfer processes and heat generation in  $Yb^{3+}$ -dopedphosphate glasses*. *Journal of Applied Physics*, 2006.100: p. 113103.
9. Jacinto, C. , et al. , *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - A review*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006.352(32-35): p. 3582-3597.

# Capítulo 5

## **Propriedades espectroscópicas e geração de calor em vidro aluminosilicato co-dopado com $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ para emissão em $2\ \mu\text{m}$**

Neste capítulo apresentaremos o sistema LSCAS co-dopado com  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ . Abordaremos as propriedades ópticas lineares e a geração de calor almejando a eficiência da emissão em  $2\ \mu\text{m}$  do  $\text{Ho}^{3+}$ . Serão apresentadas medidas de luminescência, tempo de vida e lente térmica. Uma vez que para aplicações específicas devemos considerar tanto a eficiência quântica de fluorescência quanto o calor gerado, uma análise teórica do calor gerado pelo sistema LSCAS:Tm/Ho foi feita na tentativa de indicação da melhor concentração de  $\text{Ho}^{3+}$  para a emissão em  $2\ \mu\text{m}$ .

Para este estudo foi preparado um conjunto com sete amostras de vidro LSCAS co-dopadas com Tm/Ho. As amostras eram preparadas de forma que cada uma delas tinha 4 peso% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e as concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  foram 0, 0,2, 0,5, 1, 1,5, 2 e 2,5 peso%. Alguns resultados complementares são mostrados para amostras de LSCAS dopadas somente com Tm.

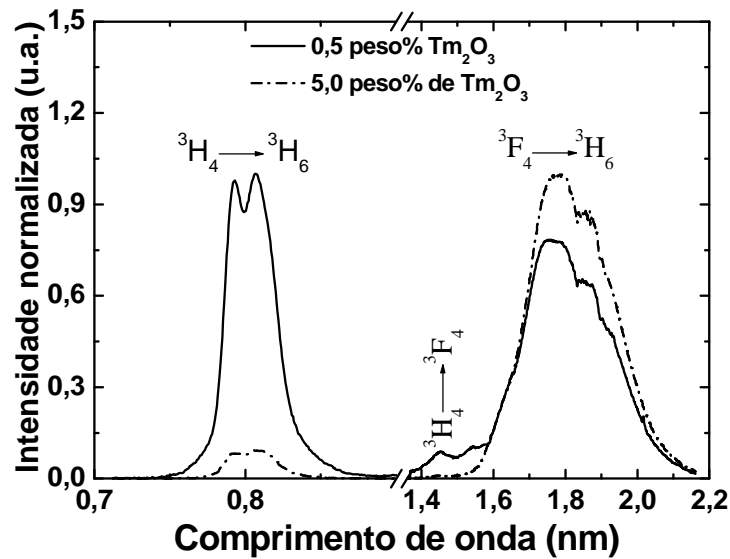
## 5.1 LSCAS mono-dopado com $\text{Tm}^{3+}$ (LSCAS:Tm)

Como já dito na introdução teórica, matrizes dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  em geral apresentam o processo de RC  ${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$ . Este consiste em um íon no estado excitado  ${}^3\text{H}_4$  transferindo parte de sua energia para um íon no estado fundamental  ${}^3\text{H}_6$ , e tem como resultado dois íons de  $\text{Tm}^{3+}$  no estado  ${}^3\text{F}_4$ . Em concentrações mais altas a distância entre os íons diminui aumentando a probabilidade desta transferência de energia ocorrer. Como consequência deste processo, uma grande quantidade de íons no nível  ${}^3\text{F}_4$  é obtida.

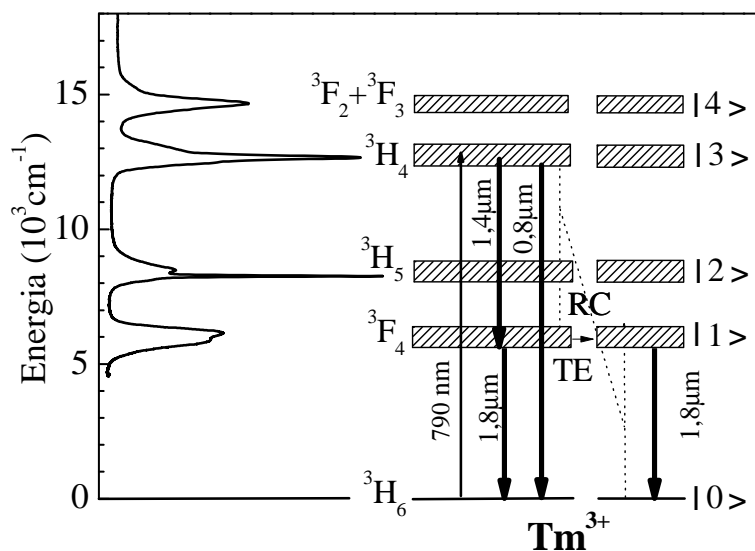
Na Fig. 5.1 temos os espectros de emissão normalizados, na região de 0,7 a 2,2  $\mu\text{m}$ , de duas amostras de vidro LSCAS dopados com 0,5 e 5,0 peso% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sob excitação em 790 nm. Nestes espectros foram observadas as emissões em 800, 1450 e 1820 nm, as quais são provenientes das transições  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ,  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , respectivamente. A emissão em 800 nm da amostra com 0,5% é muito eficiente e com intensidade de pico maior que a banda em  $\sim 1800$  nm. Podemos também notar a presença da banda em 1450 nm. Por outro lado, na amostra com 5 peso% a emissão em 1800 nm é tão intensa que a banda em 800 nm se torna desprezível, e a banda em 1450 nm já não existe mais. Esta mudança da razão entre as emissões em 800 nm e 1800 nm com a concentração é uma assinatura clara de ocorrência de RC. Este mecanismo faz sistemas dopados com altas concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  viáveis para emissão laser de 1,8 a 2,1  $\mu\text{m}$ . A inversão das emissões observadas na Fig. 5.1 já é bem conhecida e explorada na literatura [1-3], particularmente Oliveira *et al.* estudaram o sistema LSCAS dopado com  $\text{Tm}^{3+}$  [4, 5]. Recentemente foram exploradas, no sistema vítreo LSCAS:Yb/Tm, as dependências da razão das emissões em 480 e 800 nm com a potência de excitação e com a temperatura. Tais observações indicaram fortemente esse sistema para sensoriamento de temperatura e potência assim como possível aplicação em chaveadores de cor [6, 7].

A título de curiosidade, é possível obter um sistema laser em 1450 nm, o qual é muito utilizado em telecomunicações [8-10], a partir da transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ . Esta emissão é mais fácil de ser obtida em baixas concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$ , pois sem RC, a inversão de população é mais provável de ocorrer. O diagrama simplificado de níveis de energia é apresentado na Fig. 5.2. No lado esquerdo desta figura podemos ver um espectro de absorção e a direita os respectivos níveis de energia.

**Fig. 5.1:** Comparação dos espectros de emissão do vidro LSCAS dopado com 0,5 e 5,0 peso% de  $Tm_2O_3$ . O comprimento de onda de excitação usado foi 790 nm.



**Fig. 5.2:** Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema vítreo LSCAS dopado com  $Tm^{3+}$  com excitação em 790 nm. À esquerda apresentamos o espectro de absorção parcial desse sistema.

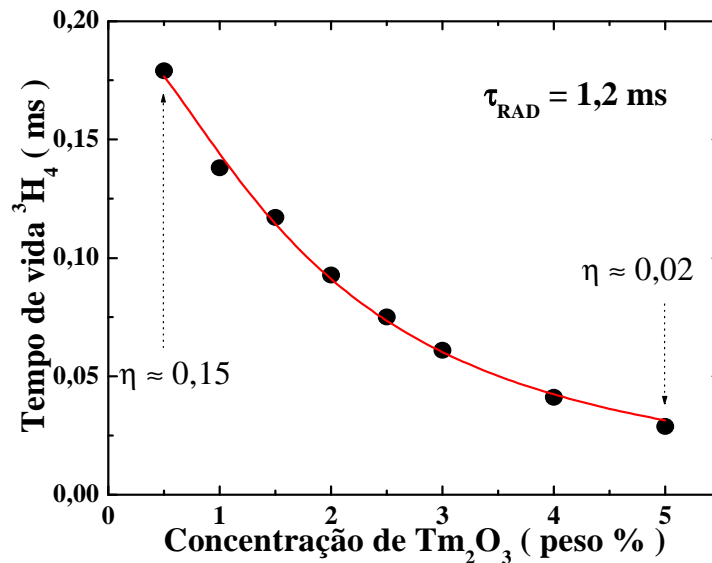


Apesar de apresentarmos 4 níveis de energia além do fundamental, apenas 2 deles tem um papel importante quando este sistema é excitado em  $\sim 790$  nm, sendo eles o  ${}^3H_4$  e o  ${}^3F_4$ . Estes dois níveis são responsáveis pelas emissões que observamos na Fig. 5.1, as quais são apresentadas no diagrama de níveis pelas setas grossas apontando para

baixo. A seta fina direcionada para cima representa o bombeio e a pontilhada o mecanismo de RC.

Uma vez conhecidos os níveis envolvidos, vem agora a necessidade de obtermos os tempos de vida correspondentes, a fim de conhecermos alguns parâmetros necessários para o nosso estudo, como eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ) de cada nível; eficiências de RC e de transferência de energia; e perdas térmicas em geral. Na Fig. 5.3 apresentamos o tempo de vida experimental do nível  $^3H_4$  em função da concentração de  $Tm_2O_3$ . É muito perceptível a grande variação desse tempo de vida da amostra menos dopada com 0,5% em relação a mais dopada com 5%. De fato, a variação é de 6 vezes, indicando que um processo fortemente dependente da concentração está acontecendo. Isto aliado ao espectro de emissão indica que este processo é de fato a RC.

**Fig. 5.3:** Tempo de vida do nível  $^3H_4$  no sistema vítreo LSCAS:Tm versus a concentração de  $Tm_2O_3$ .



Para calcularmos as eficiências devemos escrever os processos mais relevantes que podem ocorrer a partir desse nível  $^3H_4$ . São eles: fluorescência, decaimento por multifônons e RC. Portanto:

$$\frac{1}{\tau} = W_{RAD} + W_{MP} + W_{RC} \quad (5.1)$$

Como a priori a única taxa que depende da concentração é a de RC, podemos obter a eficiência deste processo pela equação 5.2 abaixo. Para isto precisamos de uma amostra com uma concentração bem pequena de  $Tm^{3+}$ , tal que a TE seja desprezível. No nosso caso usaremos a de 0,5 peso%.

$$\eta_{RC} = 1 - \frac{\tau_{Tm}}{\tau_{Tm \rightarrow 0}} \quad (5.2)$$

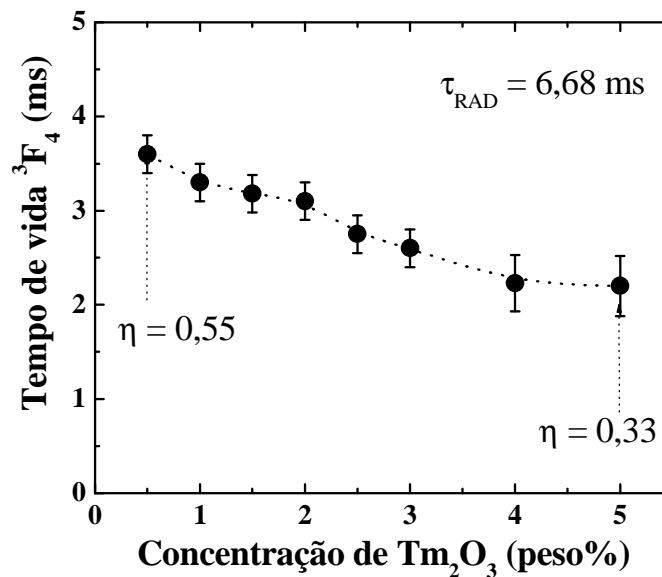
Outra forma de obter  $\tau_{Tm \rightarrow 0}$  é ajustar os dados da Fig. 5.3 com a seguinte equação empírica [11, 12]:

$$\tau = \frac{\tau_{Tm \rightarrow 0}}{1 + (C_t/Q)^p} \quad (5.3)$$

em que  $C_t$  é a concentração de  $Tm^{3+}$ ,  $Q$  é o fator de *quenching*, ou seja, a concentração na qual  $\tau = \tau_{Tm \rightarrow 0}/2$  e  $p$  é um parâmetro de ajuste, o qual em princípio está relacionado com o número de íons interagindo. Usando essa Eq. 5.3 como ajuste dos dados da Fig. 5.3, obtivemos  $\tau_{Tm \rightarrow 0}$  variando de 185 a 198  $\mu s$ , a depender puramente de fixando ou não  $p = 2$ . O valor de tempo de vida da amostra com 0,5 peso% medido foi de 180  $\mu s$  e, portanto, usamos esse valor como sendo o de  $\tau_{Tm \rightarrow 0}$ , pois como já dito, a Eq. 5.3 é empírica. Com este resultado podemos obter a eficiência de RC que será necessário para calcular o calor gerado, como veremos mais adiante. Nosso maior interesse está nas amostras co-dopadas, ou seja, na emissão em 2  $\mu m$  do  $Ho^{3+}$  quando excitando o  $Tm^{3+}$  em  $\sim 790$  nm, e o que desejávamos das figuras anteriores era simplesmente obter  $\eta_{RC}$  da concentração de íons de Túlio que usamos, 4 peso%. Usando os dados acima obtivemos para essa concentração  $\eta_{RC} = 0,77$ .

Também medimos o tempo de vida do nível  $^3F_4$  do  $Tm^{3+}$  e os resultados são apresentados na Fig. 5.4. O comportamento observado nessa figura contém informações dos processos não radiativos quando a amostra só tem íons de  $Tm^{3+}$ . Podemos notar uma diminuição do tempo de vida com a concentração e atribuímos isto a ME entre íons de  $Tm^{3+}$ . Este processo não gera perdas por si só, como comentado no capítulo 2, porém aliado a defeitos pode gerar perdas que por sua vez geram calor. Então se houver presença de defeitos como, por exemplo, impurezas, sua assinatura pode ser vista na geração de calor.

**Fig. 5.4:** Tempo de vida do nível  ${}^3F_4$  do íon  $Tm^{3+}$  no sistema vítreo LSCAS:Tm em função da concentração de  $Tm_2O_3$ .

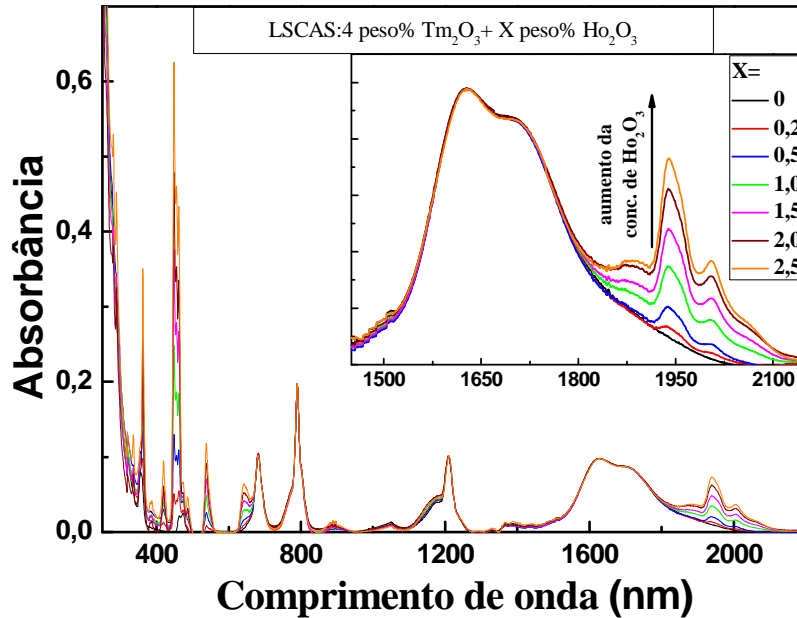


Note também nas Figs. 5.3 e 5.4 os tempos de vidas radiativos dos níveis  ${}^3H_4$  e  ${}^3F_4$ , calculados usando a teoria de Judd-Ofelt [13, 14]. Os valores obtidos estão em muito bom acordo com os apresentados na referência [4]. Com eles calculamos as  $\eta$ 's mostradas nas figuras. Todos os resultados mostrados acima serão úteis e utilizados em cálculos futuros para uma caracterização mais completa do sistema, como determinação do calor gerado e indicação de concentração ótima para a emissão em 2  $\mu m$ . Com estes resultados em mãos podemos começar as investigações dos sistemas co-dopados.

## 5.2 LSCAS co-dopado com Tm e Ho (LSCAS:Tm/Ho)

Como já comentado, todas as amostras co-dopadas com Tm/Ho tinham uma concentração de  $Tm_2O_3$  fixa em 4,0 peso% e a de  $Ho_2O_3$  variavam de 0 a 2,5 peso%. Essa concentração de  $Tm_2O_3$  foi escolhida exatamente por nela existir basicamente a emissão em  $\sim 1,8 \mu m$ , a qual é absorvida pelo  $Ho^{3+}$  e este gera a emissão em  $\sim 2,0 \mu m$ . Em resumo, o interesse é usar um comprimento de onda de excitação acessível e comercialmente viável (790 nm) para obter eficientemente a emissão em 2,0  $\mu m$  do  $Ho^{3+}$ . Na Fig. 5.5 observamos a absorção deste sistema a medida que a concentração de  $Ho^{3+}$  aumenta.

**Fig. 5.5:** Espectros de absorção do vidro LSCAS co-dopado com 4 peso% de  $Tm_2O_3$  e diversas concentrações de  $Ho_2O_3$ . No detalhe temos a região de 1500 a 2200 nm, mostrando a presença do  $Ho^{3+}$ .



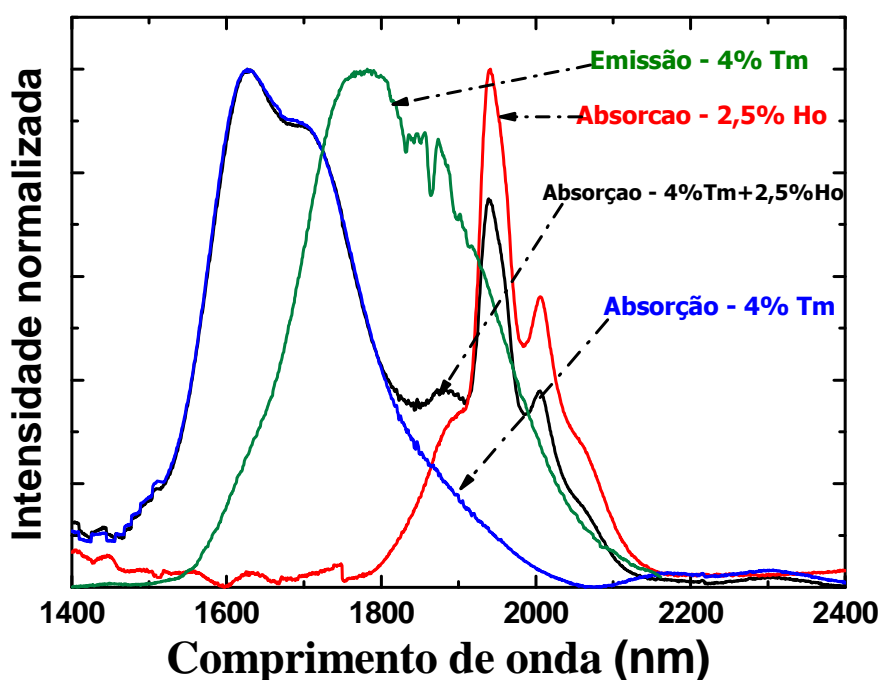
Nestes espectros de absorção podemos notar uma mistura das bandas dos níveis  $^3F_4$  do  $Tm^{3+}$  e  $^5I_7$  do  $Ho^{3+}$ . Esta sobreposição é interessante e significa que haverá uma transferência de energia altamente eficiente do  $Tm^{3+}$  para o  $Ho^{3+}$ . Também poderemos ter uma transferência reversa, mas ela deve ser pouco provável devido à necessidade de fônons entre a emissão do  $Ho^{3+}$  e a absorção do  $Tm^{3+}$ . Note que a excitação está sendo feita diretamente no  $Tm^{3+}$  e, portanto, o  $Ho^{3+}$  é o íon aceitador. Na região do visível podemos notar uma grande mistura principalmente em torno de 400 nm e 700 nm onde ambos os íons absorvem. Como o nosso interesse é a emissão em 2  $\mu m$  a partir da excitação do  $Tm^{3+}$ , não entraremos em detalhes sobre a região visível do espectro.

Para visualizarmos melhor a sobreposição e competição das bandas do  $Tm^{3+}$  e  $Ho^{3+}$  no infravermelho, apresentamos na Fig. 5.6 a emissão da amostra com 4 peso% de  $Tm_2O_3$  e sem Hólmio e as absorções das amostras dopadas com 4 peso% de  $Tm_2O_3$ , 2,5 peso% de  $Ho_2O_3$  e co-dopada com 4 peso%  $Tm_2O_3$ +2,5 peso%  $Ho_2O_3$ , isso na região de 1400 a 2200 nm. Nesta figura podemos ver a grande sobreposição espectral da emissão do nível  $^3F_4$  com a absorção deste mesmo nível e a absorção do nível  $^5I_7$  do  $Ho^{3+}$ . Esta grande sobreposição espectral presente entre a emissão e as absorções sugere que neste



sistema provavelmente a transferência de energia  $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$  deve ser altamente eficiente e ela deve ser favorecida pela ME entre os íons de  $Tm^{3+}$ .

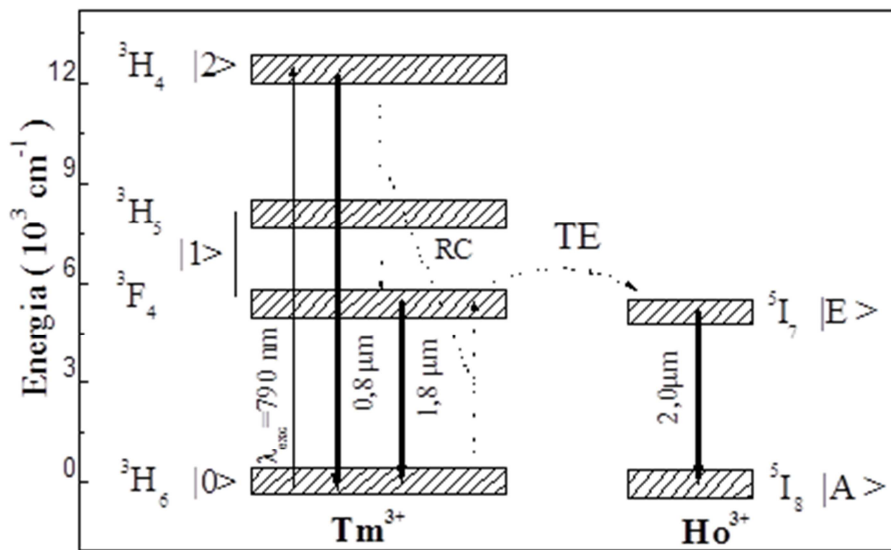
**Fig. 5.6:** Conjunto de espectros normalizados em amostras LSCAS: verde - emissão da amostra com 4 peso% de  $Tm_2O_3$ ; azul - absorção da amostra com 4 peso% de  $Tm_2O_3$ ; vermelho - absorção da amostra com 2,5 peso% de  $Ho_2O_3$ ; e preto - absorção da amostra com 4 peso% de  $Tm_2O_3$ +2,5 peso% de  $Ho_2O_3$ .



A probabilidade de transferência de energia reversa pode ser ignorada, pois a emissão do  $Ho^{3+}$  terá um deslocamento para o vermelho em relação a sua absorção fazendo com que a sobreposição da emissão do  $Ho^{3+}$  com a absorção do  $Tm^{3+}$  seja insignificante.

Com os espectros de absorção e emissão em mãos, construímos o diagrama simplificado de níveis de energia que é apresentado na Fig. 5.7. Nele consideramos, além dos estados fundamentais, os níveis  $^3H_4$ ,  $^3H_5$ ,  $^3F_4$  do  $Tm^{3+}$  e apenas o nível  $^5I_7$  do  $Ho^{3+}$ . Os processos de absorção de estado excitado e conversão ascendente foram desprezados, pelo fato de não observarmos emissão no visível.

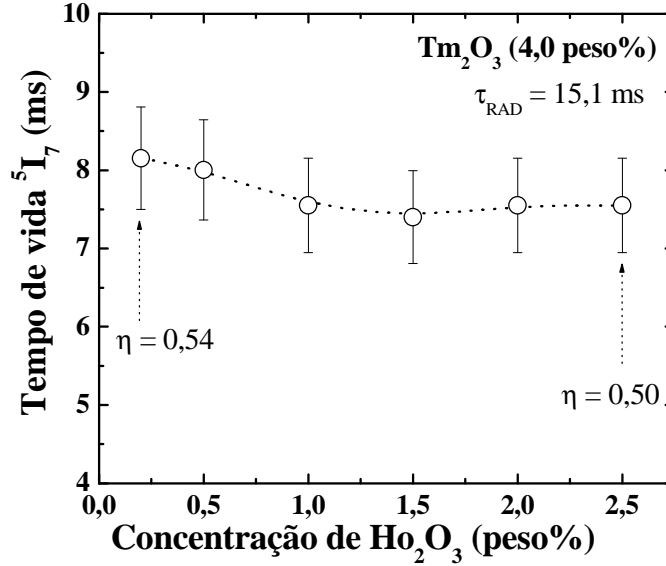
**Fig. 5.7:** Diagrama simplificado de níveis de energia para o sistema LSCAS co-dopado com Tm/Ho, para excitação em torno de 790 nm.



### 5.3 LSCAS:Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>: Tempo de Vida ( $\tau$ )

Com a entrada de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição vítrea, devemos realizar novas medidas de tempo de vida. Além de medir  $\tau$  do nível <sup>5</sup>I<sub>7</sub> do Ho<sup>3+</sup>, devemos medir também do nível <sup>3</sup>F<sub>4</sub> do Tm<sup>3+</sup>, ambos para cada concentração de Ho<sup>3+</sup>. Esse último contém valiosas informações sobre a transferência de energia entre Tm<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup>. A Fig. 5.8 mostra os resultados do tempo de vida do nível <sup>5</sup>I<sub>7</sub> versus a concentração de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como podemos observar, temos uma eficiência quântica de fluorescência média de aproximadamente 52%, a qual é da ordem de  $\eta$  medido em aluminatos, porém bem maior que a dos silicatos [15]. Podemos observar ainda que o tempo de vida deste nível varia muito pouco com a concentração de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podendo até ser considerado constante. Uma conclusão que podemos obter deste fato é que o processo de transferência de energia reversa (*back transfer*) é desprezível, caso houvesse uma diminuição significativa no tempo de vida ela estaria ocorrendo. O tempo de vida radiativo que aparece no gráfico foi obtido usando a teoria de Judd-Ofelt em amostras mono-dopadas [5].

**Fig. 5.8:** Tempo de vida do nível  $^5I_7$  do  $Ho^{3+}$  emitindo em  $\sim 2,0 \mu m$  versus a concentração de  $Ho_2O_3$ . No gráfico também são mostrados o tempo de vida radiativo desse nível e as eficiências quânticas para a menor e maior concentração de  $Ho^{3+}$ .



O tempo de vida do nível  $^3F_4$ , como já dito anteriormente, contém informações sobre o processo de transferência de energia  $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ . A Fig. 5.9 apresenta a dependência desse tempo de vida com a concentração de  $Ho_2O_3$  mantendo a concentração de  $Tm_2O_3$  fixa em 4%.

Com os dados da Fig. 5.9 podemos obter a eficiência de transferência de energia do  $Tm^{3+}$  para o  $Ho^{3+}$ , de forma direta usando a seguinte equação:<sup>2</sup>

$$\eta_{TE, Tm \rightarrow Ho} = 1 - \frac{W_{Rad} + W_{MF} + W_{Tm \rightarrow Tm}}{W_{Tot}} = 1 - \frac{\tau_{Tm, Ho}}{\tau_{Tm, 0}} \quad (5.4)$$

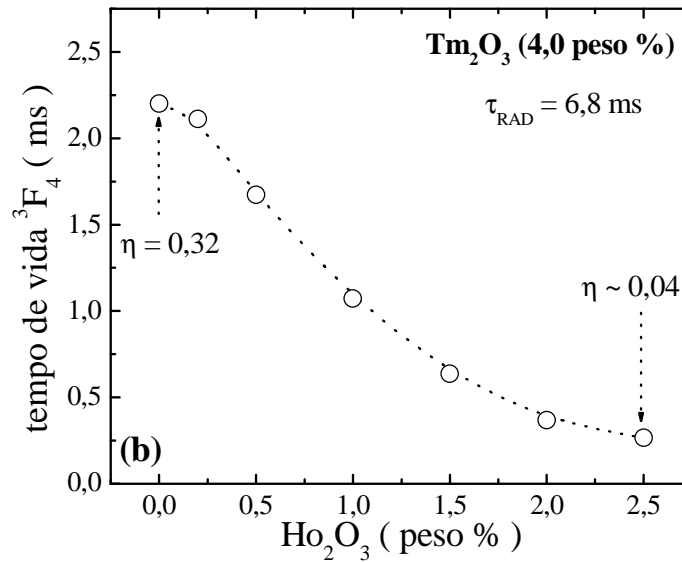
Nesta equação  $\tau_{Tm, 0}$  é o tempo de vida da amostra com 4 peso% de  $Tm_2O_3$  e 0 peso% de  $Ho^{3+}$ , sendo este igual a  $\sim 2,2$  ms e  $\tau_{Tm, Ho}$  é o tempo de vida na presença de  $Ho^{3+}$ . Em princípio a Eq. 5.4 não leva em conta a ME. Para considerá-la vamos fazer uso da Fig. 5.4 que apresenta o tempo de vida para baixa concentração de  $Tm_2O_3$ . Este tempo de vida deve ser considerado para tratar a eficiência de transferência de energia total, escrita como:

<sup>2</sup>A taxa de decaimento total desse nível é dada por:  $W_{Tot} = W_{Rad} + W_{MF} + W_{Tm \rightarrow Tm} + W_{Tm \rightarrow Ho}$ , onde  $W_{Tm \rightarrow Tm}$  e  $W_{Tm \rightarrow Ho}$  são respectivamente a taxa de migração de energia  $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  e transferência de energia  $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ .

$$\eta_{TE,Tm \rightarrow Ho} = 1 - \frac{W_{Rad} + W_{MF}}{W_{Tot}} = 1 - \frac{\tau_{Tm,Ho}}{\tau_{Tm \rightarrow 0,0}} \quad (5.5)$$

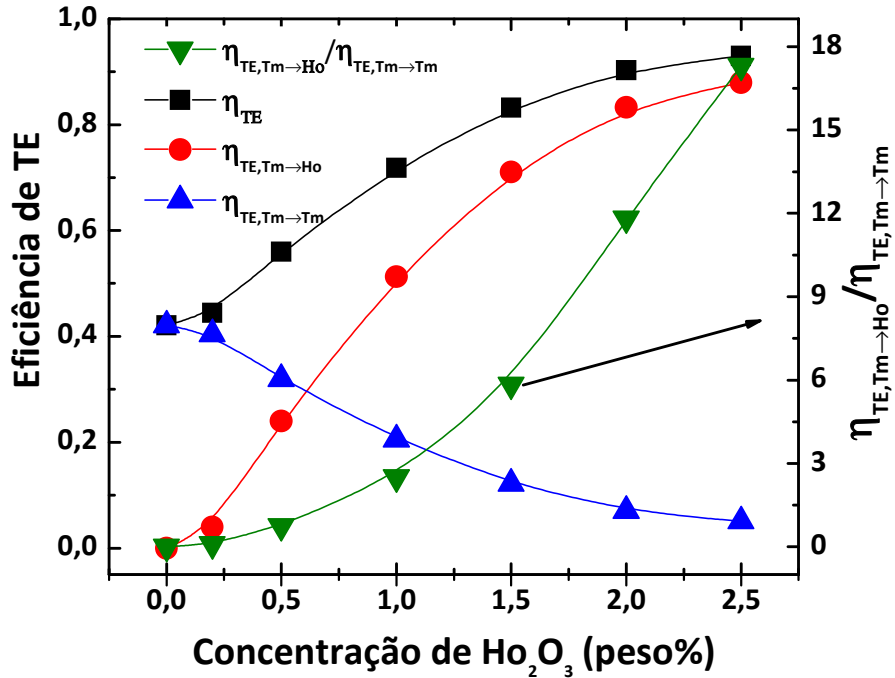
onde o valor de  $\tau_{Tm \rightarrow 0,0}$  é 3,8 ms. Comparando a equação 5.4 com a 5.5 podemos notar que há uma diferença entre a TE total e a TE para íons de  $Ho^{3+}$ . Então se faz importante separar a contribuição da TE entre íons de  $Tm^{3+}$  e de íons de  $Tm^{3+}$  para íons de  $Ho^{3+}$ .

**Fig. 5.9:** Tempo de vida do nível  $^3F_4$  do  $Tm^{3+}$  ( $\sim 1,8 \mu m$ ) em função da concentração de  $Ho_2O_3$ . As eficiências quânticas mostradas nos gráficos foram calculadas usando a razão de tempos de vida  $\tau_{exp}/\tau_{RAD}$  (Judd-Ofelt).  $\tau_{RAD}$  foi calculado anteriormente usando uma amostra somente com  $Tm^{3+}$ .



Na Fig. 5.10 mostramos os valores de  $\eta_{TE}$ ,  $\eta_{TE,Tm \rightarrow Tm}$ ,  $\eta_{TE,Tm \rightarrow Ho}$  e  $\eta_{TE,Tm \rightarrow Ho} / \eta_{TE,Tm \rightarrow Tm}$  em função da concentração de  $Ho_2O_3$ . O comportamento de  $\eta_{TE}$  é crescente como esperado. Com o aumento da concentração de  $Ho_2O_3$ , a probabilidade de ocorrer TE se torna muito alta chegando a passar de 90% para as maiores concentrações de  $Ho_2O_3$  usadas. Podemos notar a queda da ME com o aumento da concentração de  $Ho_2O_3$ . Este comportamento é esperado, pois a introdução de íons de  $Ho^{3+}$  gera um efeito de competição entre aceitadores. Como consequência a ME se torna um processo cada vez menos provável chegando bem próxima de zero nas maiores concentrações. A Fig. 5.10 também mostra que a TE de  $Tm^{3+}$  para  $Ho^{3+}$  aumenta de forma intensa com o aumento da concentração de  $Ho_2O_3$ . Nas maiores concentrações ela chega perto de 90%, mostrando ser um mecanismo de TE extremamente eficiente.

**Fig. 5.10:** Eficiências de TE: (■) total, (▲)  $Tm \rightarrow Tm$  e (●)  $Tm \rightarrow Ho$  em função da concentração de  $Ho_2O_3$ . (▼) é a razão entre as curvas (●) e (▲). Excitação em 790 nm. Concentração de  $Tm_2O_3$  fixa em 4 peso%.



Ainda nesta figura temos a curva verde apresentando a razão entre os processos de transferência de energia  $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$  e ME ( $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ ). Esta curva apresenta um comportamento crescente intenso com a concentração de  $Ho^{3+}$ , e na maior concentração de  $Ho_2O_3$  (2,5%), que é menor que a concentração de  $Tm_2O_3$  (4%), esta razão já tem o valor de 17. Isto significa que para cada processo de ME, 17 processos de TE  $Tm \rightarrow Ho$  ocorrem.

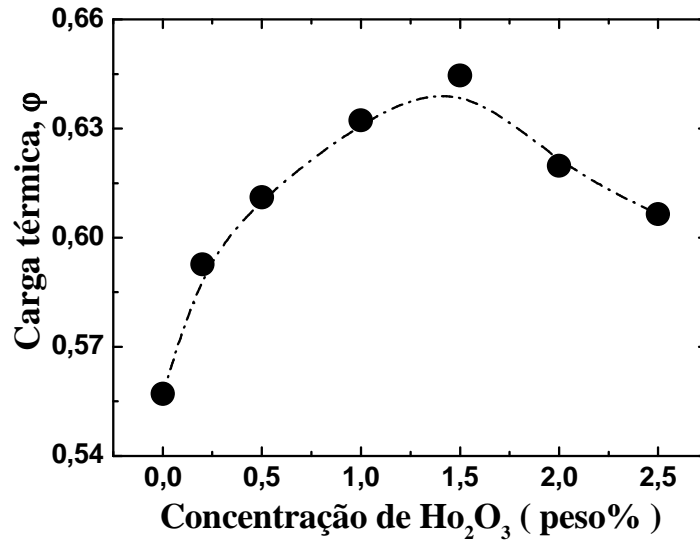
## 5.4 LSCAS: $Tm^{3+}/Ho^{3+}$ :Lente Térmica

Como já mostrado, este sistema é bem interessante por possuir TEs eficientes resultando em emissões eficientes no infravermelho. Todavia, TEs normalmente geram calor, os quais são importantes em sistemas lasers. Portanto, analisar o calor gerado pela amostra é uma forma de ver a viabilidade deste sistema.

Para medir o calor gerado empregamos novamente a técnica de lente térmica. Neste novo conjunto de amostras fizemos as medidas usando como excitação o laser de

Ti:safira sintonizado em 790 nm e, portanto, bombeando o nível  $^3H_4$  do  $Tm^{3+}$ . Seguindo os procedimentos do capítulo 3, obtivemos a fração de calor gerado que está apresentada na Fig. 5.11.

**Fig. 5.11:** *Fração de energia absorvida e convertida em calor em função da concentração de  $Ho_2O_3$ .  $\lambda_{exc} = 790$  nm.*



É muito importante notar o comportamento desta grandeza  $\varphi$ . Ela é crescente nas baixas concentrações, porém depois de 1,5% de  $Ho_2O_3$  ela decresce, o que não é tão comum. Deve-se observar a variação extremamente pequena de  $\varphi$  com o aumento da concentração de  $Ho^{3+}$ . Entre a amostra que gera menos calor e a que gera mais, essa diferença não passa de 0,1. Podemos concluir, portanto, que TE não é o principal processo responsável pela geração de calor.

A partir desse resultado, podemos calcular o calor gerado teoricamente para verificar se o nosso modelo proposto para a dinâmica do sistema satisfaz os resultados obtidos experimentalmente. Para tal devemos novamente iniciar escrevendo as equações de taxas do nosso sistema:

$$\dot{n}_2 = R_p n_g - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (5.6a)$$

$$\dot{n}_1 = 2k_{RC}n_2 + W_{21}^{MP}n_2 + k_{ME}n_1 - \frac{n_1}{\tau_1} \quad (5.6b)$$

$$\dot{n}_E = k_{TE}n_1 - \frac{n_E}{\tau_E} \quad (5.6c)$$

onde  $n_i$  é a população do nível  $i$  (ver Fig. 5.7),  $R_p$  representa a taxa de bombeio,  $W_{ij}^{mp}$  a taxa de decaimento por multifônons do nível  $i$  para o nível  $j$ ,  $k_{TE}$  a taxa de TE do nível 1 do  $Tm^{3+}$  para o nível E do  $Ho^{3+}$ ,  $k_{ME}$  a taxa de ME entre íons de  $Tm^{3+}$  no nível 1 e  $\tau_i$  representa o tempo de vida do nível  $i$ . As soluções das equações (5.6i) no estado estacionário nos fornecem:

$$n_2 = R_p n_g \tau_2 \quad (5.7a)$$

$$n_1 = \frac{R_p n_g \tau_2 (2k_{RC} + W_{21}^{MP})}{\left(\frac{1}{\tau_1} - W_{ME}\right)} \quad (5.7b)$$

$$n_E = \tau_E k_{TE} \frac{R_p n_g \tau_2 (2k_{RC} + W_{21}^{MP})}{\left(\frac{1}{\tau_1} - W_{ME}\right)} \quad (5.7c)$$

Agora devemos escrever todas as contribuições para a geração de calor deste sistema Tm/Ho, sob excitação em 790 nm, seguindo o diagrama de níveis de energia da Fig. 5.7. Somando as contribuições das perdas térmicas de cada transição, podemos escrever o calor gerado por unidade de tempo e unidade de volume, como:

$$Q = R_p n_0 (E_{exc} - E_{20}) + k_{CR} n_2 (E_{21} - E_{10}) + k n_1 (E_{10} - E_{EA}) + W_{EA}^{mp} n_E E_{EA} + W_{21}^{mp} n_2 E_{21} + W_{10}^{mp} n_1 E_{10} \quad (5.8)$$

Nesta equação  $E_{exc}$  é a energia do fóton de excitação e  $E_{ij}$  representa a diferença de energia entre os níveis  $i$  e  $j$ . Porém, esta ainda não é a fração de energia absorvida que é convertida em calor pelo sistema. Para obter tal grandeza devemos dividir  $Q$  pela energia absorvida por unidade de tempo e por unidade de volume. Para fazer isso vamos usar as seguintes relações:

$$q_{abs} = R_p n_g E_{exc} \quad (5.9a)$$

$$\eta_i = \frac{W_i^{rad}}{W_{Total}} = 1 - \frac{W_i^{mp}}{W_{Total}} \quad (5.9b)$$

$$k_{ME}\tau_1 = \eta_{ME}; k_{TE}\tau_1 = \eta_{TE}; k_{RC}\tau_2 = \eta_{RC} \quad (5.9c)$$

Usando estas relações obtemos a seguinte expressão para  $\varphi$ , a qual é função das eficiências:

$$\varphi = 1 - \eta_2 \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{20}} - \eta_1 \frac{[1 - \eta_2 + \eta_{CR}]}{1 - \eta_{ME}} \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{10}} - \eta_E \eta_{TE} \frac{[1 - \eta_2 + \eta_{CR}]}{1 - \eta_{ME}} \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{EA}} \quad (5.10)$$

Como apresentado nos resultados de tempo de vida do nível  $^3H_4$  (Fig. 5.3),  $\eta_2$  é muito pequeno ( $\eta_2 < 0,05$ ), portanto, para simplificação da equação 5.10 podemos desconsiderá-lo. Com esta consideração, temos:

$$\varphi = 1 - \eta_1 \frac{1 + \eta_{CR}}{1 - \eta_{ME}} \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{10}} - \eta_E \eta_{TE} \frac{1 + \eta_{CR}}{1 - \eta_{ME}} \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{EA}} \quad (5.11)$$

Como todas as variáveis desta equação são conhecidas, podemos comparar o calor teórico com o calor obtido experimentalmente, o que de certa forma significa compararmos nossas medidas com nosso modelo e, portanto, validar ou não o experimento e as quantidades físicas obtidas. A Fig. 5.12 mostra as eficiências de calor gerado teórica e experimental. A figura principal é escalada de 0 a 1 e o detalhe de 0,55 a 0,66.<sup>3</sup> Na Fig. 5.12 (a) podemos observar que a diferença entre os valores teóricos e experimentais é muito pequena. Em (b) observamos que há um bom acordo entre as duas curvas. A diferença observada nos últimos dois pontos ( $\sim 0,03$ ) é menor que o erro experimental.

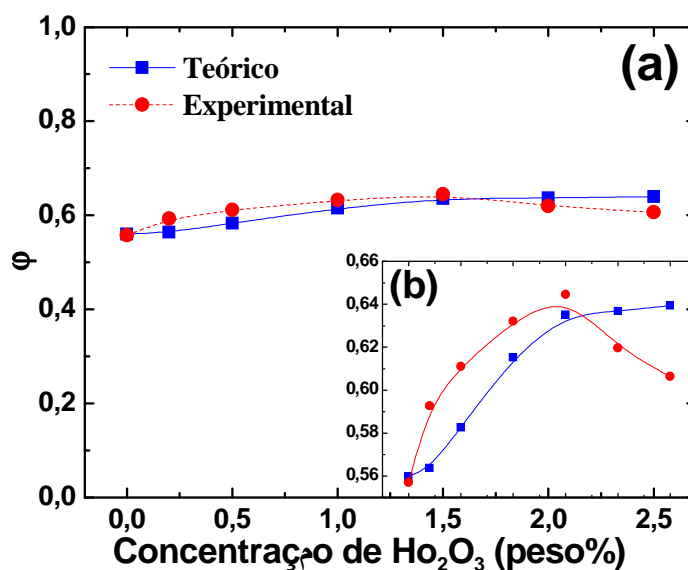
Outro ponto interessante é considerar o comportamento assintótico do calor teórico. Assumindo que em concentrações de  $Ho^{3+}$  mais altas a eficiência quântica de fluorescência do nível  $^5I_7$  do  $Ho^{3+}$  não muda muito e que  $\eta_{TE} = 1$ , obtemos  $\varphi = 0,645$ . Comparando os valores de  $\varphi$  com  $\eta_{TE} = 1$  e  $\eta_{TE} = 0$ , podemos concluir que, neste conjunto de amostras, a TE não é o principal mecanismo responsável pela geração de calor. Isto tem uma boa consequência uma vez que para obter uma maior intensidade de emissão em 2  $\mu m$  uma maior quantidade de  $Ho^{3+}$  pode ser inserida na amostra sem gerar

<sup>3</sup> Em geral  $\varphi$  é positivo, porém existe a cogitação dele ser negativo em sistemas ocorrendo *laser cooling* [16].



grandes quantidades de calor e sem reduzir a eficiência quântica de fluorescência do nível emitindo em 2  $\mu\text{m}$  (Fig. 5.8).

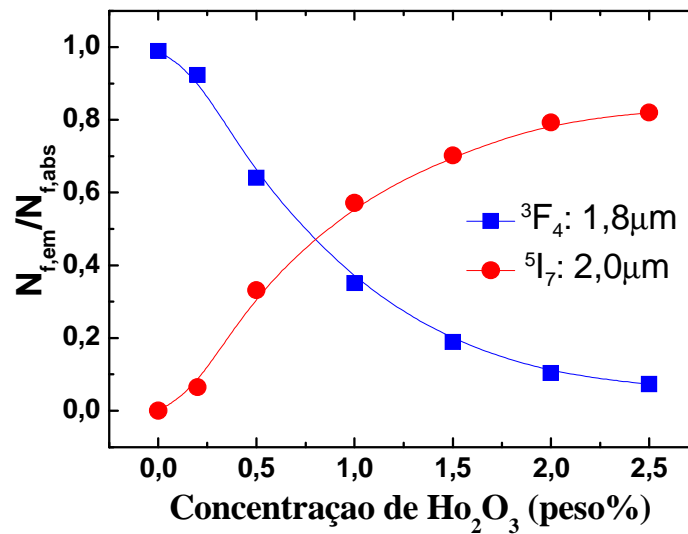
**Fig. 5.12:** (a) *Fração de energia absorvida e convertida em calor teórica (quadrados azuis) e experimental (círculos vermelhos) em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .* (b) *Mesma figura em uma escala diferente para mostrar os detalhes.*



De posse dos resultados obtidos até agora, vamos calcular a razão entre a quantidade de fótons emitidos no comprimento de onda de interesse (2  $\mu\text{m}$ ) pela quantidade de fótons absorvidos pelo sistema. Esta quantidade diz quantos fótons são emitidos para cada fóton absorvido. Na Fig. 5.13 apresentamos esta razão para o nível de interesse  $^5\text{I}_7$  (emitindo em 2,0  $\mu\text{m}$ ) e para o nível  $^3\text{F}_4$  (emitindo em 1,8  $\mu\text{m}$ ). Na ausência de  $\text{Ho}^{3+}$ , observa-se que a emissão em 1,8  $\mu\text{m}$  (quadrados azuis) apresenta aproximadamente 1 fóton em 1,8  $\mu\text{m}$  para cada fóton absorvido pelo sistema. Já ao passo que a concentração de  $\text{Ho}^{3+}$  aumenta, a emissão deste nível  $^3\text{F}_4$  é suprimida ficando a razão menor que 0,1 para as concentrações mais altas de  $\text{Ho}^{3+}$ . Por outro lado, observamos que a emissão em 2,0  $\mu\text{m}$  do  $\text{Ho}^{3+}$  (círculos vermelhos), como esperado, cresce com a concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Mas, este não é o fato mais interessante, e sim o quanto ela cresce. De fato, ela chega a 0,8 nas maiores concentrações de  $\text{Ho}^{3+}$ , o que significa que nossa conversão de frequência neste sistema é alta. É provável que esse valor chegue próximo a 0,9 (90%) em concentrações de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  maiores que as usadas.

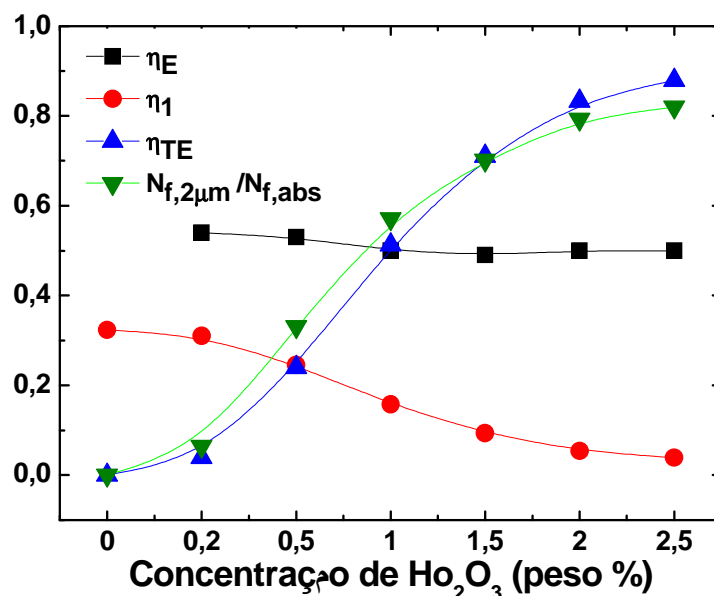
Resumindo, apesar da eficiência quântica do nível  $^5I_7$  não ser tão alta, (aproximadamente 50%), a combinação de uma taxa de RC alta com uma TE muito eficiente (em altas concentrações), faz com que em média mais de um íon de  $Ho^{3+}$  seja excitado para cada fóton absorvido.

**Fig. 5.13:** Razão de fótons emitidos em  $1,8\mu m$  (quadrado azuis) e em  $2\mu m$  (círculos vermelhos) por fótons absorvidos, em função da concentração de  $Ho_2O_3$ .



Na Fig. 5.14 apresentamos alguns resultados anteriores juntos. São eles: as eficiências quânticas de fluorescências  $\eta_f$  ( $^3F_4$ ) e  $\eta_E$  ( $^5I_7$ ), a eficiência de TE ( $\eta_{TE}$ ) e a razão de fótons emitidos em  $2\mu m$  por fótons absorvidos ( $N_{f,2\mu m} / N_{f,abs}$ ), versus a concentração de  $Ho_2O_3$ . Neste gráfico podemos acompanhar como a entrada de  $Ho^{3+}$  influencia as eficiências e a razão.

**Fig. 5.14:** Eficiências de TE ( $\eta_{TE}$ ) e quânticas de fluorescência dos níveis emissores  $^3F_4$  ( $\eta_1$ ) e  $^5I_7$  ( $\eta_E$ ), e razão de fótons emitidos em  $2\ \mu\text{m}$  pela quantidade de fótons absorvidos ( $N_{f,2\ \mu\text{m}}/N_{f,abs}$ ) versus a concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .



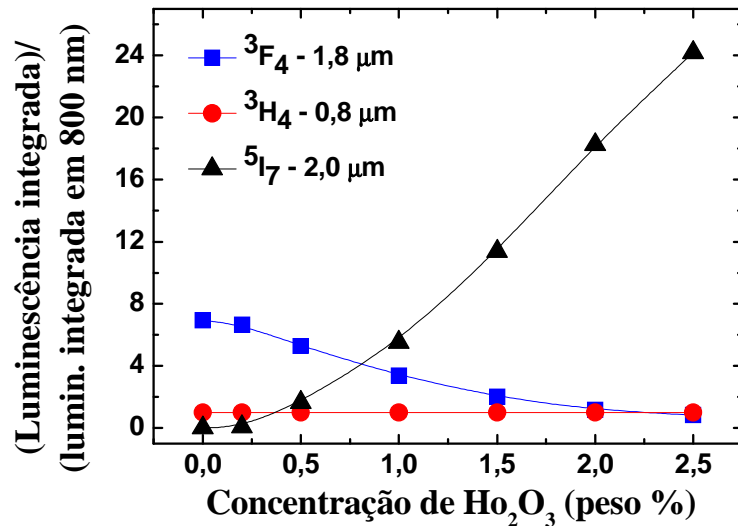
## 5.5 LSCAS: $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ :Luminescência

Para finalizar, com intuito de confirmar os comportamentos observados acima, foram realizadas medidas de luminescência. As áreas foram calculadas e os resultados são mostrados na Fig. 5.15. Nesta figura apresentamos as intensidades das fluorescências dos 3 níveis emissores do sistema:  $^3H_4$ ,  $^3F_4$  e  $^5I_7$ . A emissão do nível  $^3H_4$  basicamente não varia, então a usamos como fator normalizador de todas as intensidades, ou seja, as intensidades das demais estão divididas pela intensidade em 800 nm. Muito interessante é o quanto a emissão em  $2\ \mu\text{m}$  do  $\text{Ho}^{3+}$  cresce, chegando a apresentar um aumento de  $\sim 24$  vezes quando a comparamos com a emissão em 800 nm. Em Relação ao comportamento com a concentração de  $\text{Ho}^{3+}$ , é notável o enorme crescimento dessa emissão em  $2\ \mu\text{m}$ , sendo mais ou menos parabólico. Podemos ver que na concentração de 0,5 peso% de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  a emissão já é maior que aquela em 800 nm ( $^3H_4$ ) e em 1% já é maior que aquela em  $1,8\ \mu\text{m}$ .

Nos quadrados azuis temos a emissão em  $1,8\ \mu\text{m}$ . Um fato claro é a supressão desta luminescência com o aumento da concentração de  $\text{Ho}^{3+}$ , passando de 7 vezes para

igual a emissão em 800 nm, quando saindo da menor para a maior concentração de  $\text{Ho}^{3+}$ . Esta supressão, aliada ao crescimento forte da emissão em 2  $\mu\text{m}$  é uma assinatura do processo eficiente de TE que está ocorrendo do  $\text{Tm}^{3+}$  para o  $\text{Ho}^{3+}$ , mostrando que este sistema tem um grande potencial para laser em 2  $\mu\text{m}$ .

**Fig. 5.15:** Áreas integradas das luminescências em 800 nm (do nível  $^3\text{H}_4$ ), 1,8  $\mu\text{m}$  (do nível  $^3\text{F}_4$ ) e 2,0  $\mu\text{m}$  (do nível  $^5\text{I}_7$ ) versus a concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .



## 5.6 Conclusões do Capítulo

Neste capítulo mostramos que o mecanismo de RC presente no  $\text{Tm}^{3+}$  faz com que a população do nível  $^3\text{F}_4$  cresça bastante com a concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ , suprimindo a emissão em 800 nm e favorecendo a emissão em 1,8  $\mu\text{m}$ . Mostramos também que à medida que introduzimos  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  na amostra o tempo de vida do nível  $^3\text{F}_4$  emitindo em 1,8  $\mu\text{m}$  diminui fortemente. Isto significa que o processo de TE  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  é bastante eficiente nessas amostras.

Apresentamos os efeitos de ME e TE do nível  $^3\text{F}_4$  com a concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Mostrando que mesmo havendo uma concentração menor de  $\text{Ho}^{3+}$  em comparação a de  $\text{Tm}^{3+}$ , há uma preferência na TE para os íons de  $\text{Ho}^{3+}$ . Na amostra mais dopada com  $\text{Ho}^{3+}$ , obtivemos que a probabilidade de ocorrer uma TE é 17 vezes maior que uma ME.

Com as medidas de lente térmica obtivemos a fração de energia convertida em calor e comparando-a com o valor obtido por nosso modelo baseado em equações de

taxas, mostramos que os resultados estão em bom acordo. Destas mesmas medidas e modelo concluímos que o  $Tm^{3+}$  é o principal responsável pela geração de calor no sistema, pois além dele ser aproximadamente constante com a concentração de  $Ho^{3+}$ , também estimamos que a fração de calor gerado para um sistema com uma concentração muito alta de  $Ho^{3+}$  ( $\phi \sim 0,65$ ) é praticamente igual ao obtido experimentalmente.

As frações de fótons emitidos em 1,8  $\mu m$  e 2  $\mu m$  pela quantidade de fótons absorvidos para o conjunto de amostras foram calculadas. Mostramos que à medida que a concentração de  $Ho_2O_3$  aumenta ocorre um grande crescimento em 2  $\mu m$ , chegando a aproximadamente 0,8 em altas concentrações de  $Ho^{3+}$ . Enquanto o oposto acontece para 1,8  $\mu m$ , que é quase 1 na amostra sem  $Ho^{3+}$  e chega a menos de 0,1 na amostra mais concentrada.

E por último, mas não menos importante, apresentamos as áreas integradas das emissões e estas mostraram comportamentos semelhantes ao que acontece com a fração de fótons. Todavia, nestas medidas de emissão podemos ver que a intensidade em 1,8  $\mu m$ , que era 6 vezes maior que a observada em 800 nm na ausência de  $Ho^{3+}$ , se torna um pouco menor que a emissão em 800 nm. A emissão em 2  $\mu m$  cresce absurdamente com o aumento da concentração de  $Ho_2O_3$ . Depois de 1% de  $Ho^{3+}$  seu comportamento parece linear com a concentração, se tornando a emissão dominante nas maiores concentrações analisadas e atingindo uma intensidade  $\sim 24$  vezes maior.

## 5.7 Referências

1. Jia, G. H. , et al. , *Spectroscopic assessment of  $Tm^{3+}$ :  $GdAl_3(BO_3)_4$  crystal as a potential diode pumped laser near 1.9  $\mu m$* . Journal of Applied Physics, 2006.99(8).
2. Gibbs, W. E. K. , D. J. Booth, and V. K. Bogdanov, *Population dynamics of the  $F-3(4)$  and  $H-3(4)$  levels in highly-doped  $Tm^{3+}$ :  $ZB(L)AN$  glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. 353(1): p. 1-5.
3. Honea, E. C. , et al. , *115-W  $Tm$ :YAG diode-pumped solid-state laser*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 1997. 33(9): p. 1592-1600.

4. Oliveira, S. L. , et al. , *High fluorescence quantum efficiency of 1.8  $\mu$  m emission in Tm-doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry*. Applied Physics Letters, 2004.84(3): p. 359-361.
5. de Oliveira, S. L. , *Tese de Doutorado: Investigação espectroscópica de sistemas vítreos dopados com  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  e  $Nd^{3+}$* , in IFSC. 2004, IFSC/USP: São Carlos-SP.
6. Silva, W. F. , et al. , *Color tunability with temperature and pump intensity in  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation*. Journal of Chemical Physics, 2010. 133(3): p. 034507.
7. Jacinto, C. , et al. , *Pump-power-controlled luminescence switching in  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  codoped water-free low silica calcium aluminosilicate glasses*. Applied Physics Letters, 2007. 91(7): p. 071102.
8. Tanabe, S. and T. Tamaoka, *Gain characteristics of Tm-doped fluoride fiber amplifier in S-band by dual-wavelength pumping*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003.326: p. 283-286.
9. Kishi, Y. and S. Tanabe, *Properties of  $Tm^{3+}$ -doped germanotellurite glasses for S-band amplifier*. Journal of the American Ceramic Society, 2006.89(1): p. 236-240.
10. Aitken, B. G. , et al. , *Tm-doped aluminate glass fibers for S-band optical amplification*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006.352(6-7): p. 488-493.
11. Miniscalco, W. J. , *Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses*, in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, M. J. F. Digonnet, Editor. 1993, Stanford University Press: Stanford. p. 19-133.
12. Jacinto, C. , *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
13. Judd, B. R. , *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, 1962.127(3): p. 750-&.
14. Ofelt, G. S. , *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. Journal of Chemical Physics, 1962.37(3): p. 511-&.
15. Peng, B. and T. Izumitani, *Optical properties, fluorescence mechanisms and energy transfer in  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  and  $Tm^{3+}$ - $Ho^{3+}$  doped near-infrared laser glasses, sensitized by  $Yb^{3+}$* . Optical Materials, 1995.4(6): p. 797-810.
16. Lamouche, G. , et al. , *Low temperature laser cooling with a rare-earth doped glass*. Journal of Applied Physics, 1998. 84(1): p. 509-516.

# Capítulo 6

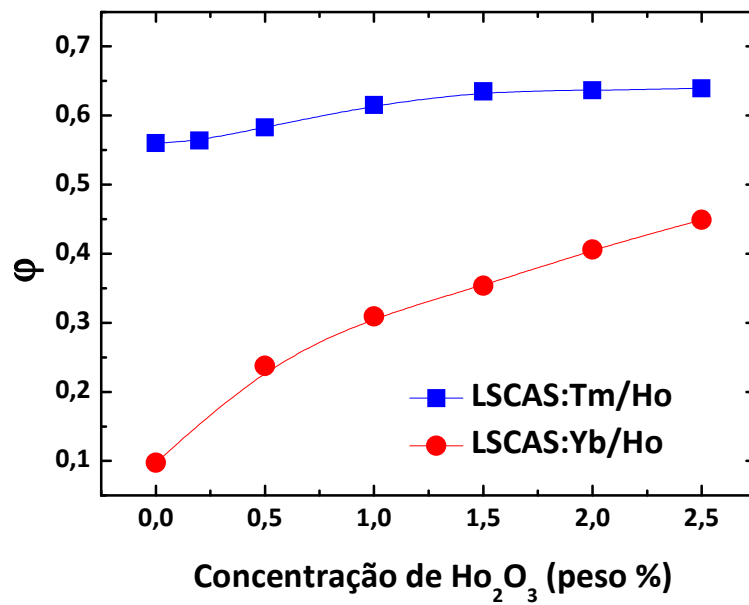
## Comparações e Conclusões.

Neste capítulo não só apresentaremos as conclusões finais, mas faremos uma comparação entre os dois sistemas estudados nesta dissertação, isso com o intuito de fechar uma conclusão mais clara de todos os resultados obtidos. Deve-se notar nessas comparações que as concentrações de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2 peso%) e  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (4 peso%) usadas foram bastante diferentes, assim como os comprimentos de onda de excitação.

Inicialmente compararemos o calor gerado em ambas as amostras. A Fig. 6.1 contém os resultados experimentais para a fração de calor gerado nos dois sistemas estudados. Podemos notar que para 0% de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  existe uma enorme diferença entre o calor gerado na amostra com  $\text{Tm}^{3+}$  e na amostra com  $\text{Yb}^{3+}$ . As razões para tal diferença são: exatamente ao contrário do  $\text{Tm}^{3+}$ , a excitação do  $\text{Yb}^{3+}$  é praticamente ressonante, ou seja, muito próximo da emissão (do nível emissor); a eficiência quântica de fluorescência desse nível do  $\text{Yb}^{3+}$  é praticamente 100% e, portanto, decaimento por multifônons é desprezível.

No caso do  $Tm^{3+}$  o mecanismo de RC gera uma quantidade significativa de calor. Isto aliado às eficiências de 3% do nível  $^3H_4$  e ~32% do nível  $^3F_4$ , fazem com que a quantidade de calor gerada seja bem maior.

**Fig. 6.1:** Comparação da carga térmica gerada pelo sistema vítreo LSCAS co-dopado com  $Yb^{3+}/Ho^{3+}$  e  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$ , com excitação em 976 e 790 nm, respectivamente.



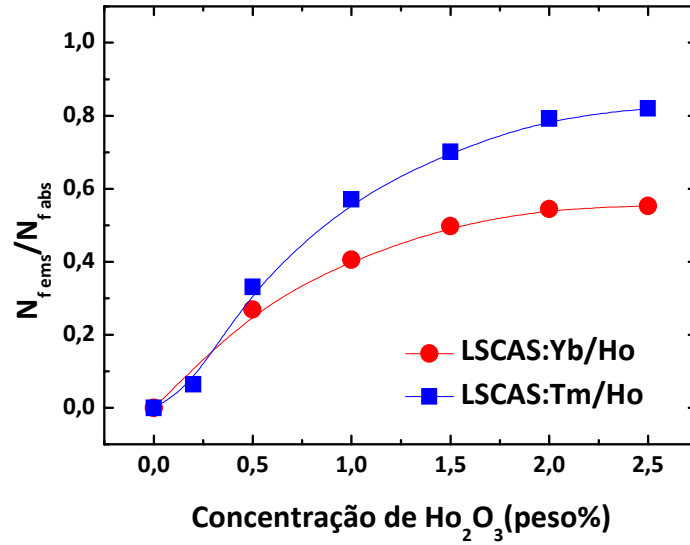
Em relação à fração de calor gerado nas amostras que apresentam  $Ho_2O_3$  em sua composição, observamos uma grande variação do calor em função da concentração no caso da amostra co-dopada com  $Yb^{3+}$ , enquanto nas amostras co-dopadas com  $Tm^{3+}$  tal variação praticamente não existe. Isto implica que o papel da transferência de energia para a geração de calor é muito importante no caso do  $Yb^{3+}/Ho^{3+}$  por ela não ser ressonante, enquanto no  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$ , ela é ressonante e tem um papel secundário comparado com outros efeitos como a RC. Lembrando que medimos a inclinação da reta da fração de calor em função da eficiência de transferência de energia. Comparando os valores obtivemos que esta inclinação para o sistema com  $Yb^{3+}$  (0,536) é quase 6 vezes maior que aquela do sistema com  $Tm^{3+}$  (0,094).

Outra grandeza que podemos comparar é a fração de fótons emitidos em 2  $\mu m$  pela quantidade de fótons absorvidos. Esta informa o quão eficiente é o mecanismo de conversão de frequência em cada sistema. Analisando a Fig. 6.2, podemos comparar como esta grandeza se comporta em cada sistema. Nota-se claramente que as curvas têm o mesmo comportamento, mas apresentam uma diferença razoável nos valores com a



presença do  $\text{Ho}^{3+}$ . Tal efeito está fortemente relacionado com a eficiência de transferência de energia que cresce de forma diferente para cada sistema. Observamos que, para mesmas concentrações de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , a razão  $N_{f,em}/N_{f,abs}$  é sempre maior nas amostras com  $\text{Tm}^{3+}$ . É importante também observar os valores para as maiores concentrações, onde notamos que há uma grande diferença entre as razões chegando a 0,552 e 0,819 respectivamente para os sistemas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ .

**Fig. 6.2:** Fração de fótons emitidos em  $2\ \mu\text{m}$  por fótons absorvidos em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  para os dois sistemas vítreos.



Além dos valores em si, um ponto interessante é como esta razão de fótons cresce com a concentração. Nas amostras com  $\text{Yb}^{3+}$  notamos um crescimento mais lento com a curva sem variação de concavidade e com um caráter assintótico desde seu início. O que é bem diferente do outro conjunto que apresenta uma curva que começa tímida, mas logo apresenta um crescimento intenso e depois muda de concavidade e por fim apresentando um caráter assintótico.

Na comparação dos sistemas é interessante olhar outras grandezas como a eficiência energética da emissão ( $\eta_{ERG}$ ), ou seja, o quanto de energia é gerada em  $2\ \mu\text{m}$  dividido pela energia absorvida pelo sistema, dada pela equação:

$$\eta_{ERG} = \frac{h\nu_{em}N_{f,em}}{h\nu_{abs}N_{f,abs}} = \frac{\nu_{em}\cdot N_{f,em}}{\nu_{abs}\cdot N_{f,abs}} \quad (6.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu_{em}$  ( $\lambda_{em}$ ) é a frequência (comprimento de onda) de emissão e  $\nu_{exc}$  ( $\lambda_{exc}$ ) é a frequência (comprimento de onda) de absorção e  $N_{f,em}$  é o número de fótons emitidos por unidade de tempo e por unidade de volume e  $N_{f,abs}$  é o número de fótons absorvidos por unidade de tempo e por unidade de volume. Igualmente interessante/importante é a energia total emitida em 2  $\mu\text{m}$  pelo calor total gerado ( $\beta$ ), ou seja, a eficiência energética pela eficiência de geração de calor, dada por:

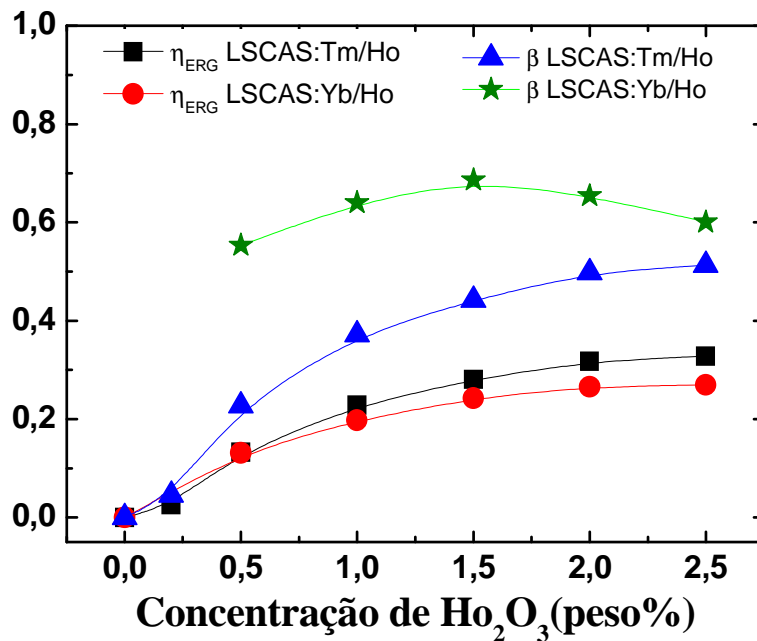
$$\beta = \frac{\eta_{ERG}}{\varphi} \quad (6.2)$$

Na Fig. 6.3 podemos ver o comportamento das grandezas mencionadas no parágrafo anterior para ambos os sistemas estudados em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Vamos prestar atenção inicialmente nas curvas em vermelho (círculos) e em preto (quadrados). Elas são as curvas apresentadas na Fig. 6.2 multiplicadas pela razão dos comprimentos de onda de excitação e emissão. Nota-se que a diferença diminuiu bastante, todavia a curva das amostras com  $\text{Tm}^{3+}$  continua com valores maiores. Isto indica que as amostras com  $\text{Tm}^{3+}$  realmente conseguem converter mais energia absorvida em luminescência em 2  $\mu\text{m}$  que as amostras com  $\text{Yb}^{3+}$ , isto pelo menos para concentrações de  $\text{Ho}^{3+}$  acima de 1 peso%. Nas concentrações menores que este valor, a diferença já não existe mais e mesmo na concentração mais alta a diferença não é tão grande, sendo 0,328 nas com  $\text{Tm}^{3+}$  e 0,269 nas com  $\text{Yb}^{3+}$ , ou seja, as amostras com  $\text{Tm}^{3+}$  geram aproximadamente 22% mais emissão em 2  $\mu\text{m}$  que as com  $\text{Yb}^{3+}$ .

Um comportamento mais interessante acontece quando observamos a energia da emissão em 2  $\mu\text{m}$  dividido pelo calor gerado. Nas amostras com  $\text{Tm}^{3+}$  o comportamento é muito semelhante ao da eficiência. O motivo para isto vem do fato da quase ausente variação de geração de calor com a presença de  $\text{Ho}^{3+}$ ; ela tem um comportamento crescente e assume valor máximo próximo de 50% para a amostra mais dopada. Já nas amostras com  $\text{Yb}^{3+}$ , o comportamento é diferente e bastante interessante. Por gerar bem menos calor em baixas concentrações, como podemos ver na Fig. 6.1, a energia emitida em 2  $\mu\text{m}$  dividida pelo calor gerado é bem maior que para as amostras com  $\text{Tm}^{3+}$ . Além disso, apresenta um máximo para a amostra de 1,5%, e isso sugere que para maiores concentrações a quantidade de energia convertida em calor para gerar a mesma

quantidade de fótons aumenta. O comportamento do gráfico sugere que para concentrações maiores de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  estas curvas devem se encontrar.

**Fig. 6.3:** Eficiências energéticas ( $\eta_{\text{ERG}}$ ) do: Tm/Ho (quadrados preto), Yb/Ho (círculos vermelhos); e energia emitida em 2  $\mu\text{m}$  dividida pelo calor gerado ( $\beta$ ) do: Tm/Ho (triângulos azuis) e Yb/Ho (estrelas verdes) em função da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  na matriz LSCAS.



Em resumo, podemos concluir que estes sistemas podem ser usados eficientemente para gerar emissão em 2  $\mu\text{m}$ , por meio de transferências de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  ou do  $\text{Tm}^{3+}$  para o  $\text{Ho}^{3+}$ . Apesar do Tm/Ho apresentar maior geração de fótons em 2  $\mu\text{m}$ , o sistema Yb/Ho gera uma quantidade bem menor de calor. A escolha de um deles para um sistema laser está fortemente ligada a condição de controlar a temperatura na amostra, uma vez que uma grande variação de temperatura pode mudar drasticamente o comportamento do sistema.

Como perspectivas de trabalho futuros, seria interessante tentar obter emissões lasers em 2  $\mu\text{m}$  desses sistemas para comprovação dos fatos acima. Outro fato interessante seria a fabricação de nano-pós com esta matriz e estes íons, pois poderemos explorá-los amplamente em aplicações biológicas como nano-heater, marcadores biológicos e nanosensor intracelular quando co-dopado com Yb/Tm [1, 2], dentre outras aplicações.

## Referências

1. Silva, W. F. , et al. , *Color tunability with temperature and pump intensity in Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation*. Journal of Chemical Physics, 2010. **133**(3): p. 034507.
2. Jacinto, C. , et al. , *Pump-power-controlled luminescence switching in Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> codoped water-free low silica calcium aluminosilicate glasses*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(7): p. 071102.